



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 24 523 T2 2006.02.09**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 140 765 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 51/265** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 24 523.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR99/00784**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 959 996.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/37407**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **29.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.02.2006**

(30) Unionspriorität:

9857386 **22.12.1998** **KR**

9857388 **22.12.1998** **KR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**Samsung General Chemicals Co. Ltd., Seosan,
Chungcheongnam, KR**

(72) Erfinder:

**JHUNG, Sung-Hwa, Taejeon-shi 302-222, KR;
PARK, Youn-Seok, Taejeon-shi 305-390, KR; LEE,
Ki-Hwa, Taejeon-shi 305-333, KR; CHAE,
Jong-Hyun, Taejeon-shi 305-345, KR; YOO,
Jin-sun, Flossmoor, US**

(74) Vertreter:

Eisenführ, Speiser & Partner, 80335 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AROMATISCHER CARBONSÄUREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung offenbart ein verbessertes Verfahren zum Oxidieren von alkyaromatischen Kohlenwasserstoffen und oder deren teilweise oxidierten Zwischenprodukten zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren. Das Verfahren umfasst eine Flüssigphasenoxidation, in der Gegenwart eines Katalysators aus Cobalt-Mangan-Brom und Alkalimetall oder Erdalkalimetall in einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Essigsäure als Lösungsmittel, mit einem Speisegas, welches Sauerstoff und Kohlendioxid enthält. Insbesondere werden dem Katalysatorsystem vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkomponenten einer oder mehrere Arten zugegeben, und des weiteren wird zusätzlich, falls erforderlich, ein Übergangsmetall oder ein Metall der Lanthanidreihe in das Katalysatorsystem aus Cobalt-Mangan-Brom eingeführt.

[0002] Bei dem vorliegenden Verfahren wurde die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion einer alkyaromatischen Substanz gegenüber der des üblichen Verfahrens der MC-Art (d.h., einer Flüssigphasen-Oxidationsreaktion unter Verwendung eines Cobalt-Mangan-Brom-Katalysators) beachtlich erhöht. Die Ausbeute und Qualität des Carbonsäureprodukts wurden auch durch das vorliegende Verfahren bedeutend erhöht. Z.B. wurde Terephthalsäure mit verbesserter Ausbeute und Reinheit hergestellt durch eine Durchführung einer Oxidation von para-Xylol in Gegenwart eines Katalysators, welcher zusätzliche Komponenten wie Kalium und oder Übergangsmetall enthielt, in Gegenwart von Kohlendioxid mit Sauerstoff unter relativ milden Reaktionsbedingungen.

[0003] Mit der vorliegenden Erfindung kann hochreine Terephthalsäure oder Isophthalsäure durch Oxidieren von Verunreinigungen wie 4-Carboxybenzaldehyd, para-Toluylsäure, 3-Carboxybenzaldehyd und meta-Toluylsäure hergestellt werden, die in Rohtere-phthalsäure bzw. Rohisophthalsäure enthalten sind.

Beschreibung des verwandten Standes der Technik

[0004] Wie nachstehend erläutert, sind Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren gut bekannt, die auch weitverbreitet eine gewerbliche Anwendung finden. Zum Beispiel sind Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren wie Terephthalsäure (TPA), Isophthalsäure (IPA), Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Naphthalindicarbonsäure, Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid, Trimesinsäure, Pyromellitsäuredianhydrid, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure und Benzoesäure durch Oxidieren von alkyaromatischen Verbindungen oder deren oxidierten Zwischenprodukten in Gegenwart von Cobalt-Mangan-Brom aus alkyaromatischen Verbindungen wie para-Xylol, para-Tolualdehyd, para-Toluylsäure, 4-Carboxybenzaldehyd (4-CBA), meta-Xylol, meta-Tolualdehyd, meta-Toluylsäure, 3-Carboxybenzaldehyd, ortho-Xylol, Dimethylnaphthalin, Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol, Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol), Durool (1,2,4,5-Tetramethylbenzol), Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol, 4,4'-Dimethylbiphenyl und Toluol gut bekannt (zum Beispiel US-Patente Nrn. 2,833,816 und 5,183,933). Derartige aromatische Carbonsäuren werden als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyestern nach entsprechender Reinigung wie Hydrierung usw. eingesetzt (US-Patent Nr. 3,584,039). Polyester wird auch verbreitet als Kunstfaser, Film usw. verwendet.

[0005] Es gab fortgesetzte Bestrebungen zur Entwicklung eines Katalysatorsystems hoher Wirksamkeit und erhöhter Reaktivität für die Herstellung von aromatischen Carbonsäuren. Die neu entwickelten Technologien erwiesen sich jedoch nicht als praktisch aufgrund des verstärkten Auftretens von Nebenreaktionen, der Kosten der Katalysatoren, der Schwierigkeiten der Durchführung und des Ausscheidens der Katalysatoren usw.

[0006] Verbesserungen der Effizienz der Reaktion und des Katalysators bei der Herstellung von aromatischen Carbonsäuren sind sehr von Bedeutung, weil diese aufgrund der Verringerung der Reaktionszeit und Nebenreaktionen die Produktivität, die Qualität und die preisliche Wettbewerbsfähigkeit verbessern. In anderen Worten, es ist hoch erstrebenswert eine Technologie zur Erhöhung der Effizienz der Reaktion zur Oxidation von alkyaromatischen Verbindungen und deren oxidierten Zwischenprodukten durch eine Verbesserung des Katalysatorsystems oder anderen Reaktionsprozessen zu entwickeln.

[0007] Es hat viele Versuche gegeben, die Effizienz durch Zugeben eines dritten Metallkatalysators zum Cobalt-Mangan-Brom-Katalysatorsystem, welches das Grundkatalysatorsystem ist, zu verbessern, um die Katalysatorwirksamkeit während der Herstellung von aromatischen Carbonsäuren zu erhöhen. Die zugegebenen

Metalle waren hauptsächlich Übergangsmetalle, und es wurde durch Zugabe von z.B. Hafnium, Zirkonium, Molybdän usw. die Reaktivität erhöht (US Patent Nr. 5,112,992). Als Beispiel eines Versuchs, eine Alkalimetallkomponente zuzugeben, wurde des weiteren ein Katalysatorsystem verwendet, bei dem Alkalimetallkomponenten wie Lithium, Natrium und Kalium einem Cobalt-Mangan-Brom-Katalysatorsystem in Gegenwart von zwei oder drei Arten von Bromverbindungen zugegeben wurden. Hier umfasste das Verfahren die Herstellung von Terephthalsäure in Monomerqualität durch ein Zweistufenverfahren einer Oxidation und einer Umkristallisation (WO96/41791). Bei diesem Verfahren besteht ein Nachteil darin, dass das Katalysatorsystem sehr kompliziert ist, weil für das Katalysatorsystem Nickel dem Cobalt-Mangan-Brom zugegeben werden muss, und weil mehr als zwei Arten von Bromverbindungen erforderlich sind (wobei Verbindungen mit einer Ionenbindung wie auch mit einer kovalenten Bindung erforderlich sind).

[0008] Die neu entwickelten Technologien erwiesen sich jedoch nicht als praktisch aufgrund des verstärkten Auftretens von Nebenreaktionen, der Kosten der Katalysatoren, der Schwierigkeiten der Durchführung und des Ausscheidens der Katalysatoren usw., obwohl es viele Versuche gab, ein Katalysatorsystem hoher Effizienz und erhöhter Reaktivität für aromatische Carbonsäuren zu entwickeln.

[0009] Andererseits wurde ein Sauerstoff enthaltendes Gas wie Luft hauptsächlich als Oxidans bei der Herstellung von aromatischen Carbonsäuren verwendet. Kohlendioxid wurde aufgrund seiner chemischen Stabilität nicht als Oxidans verwendet. Dennoch gab es bei der Forschung zur Verbesserung der Prozesswirksamkeit einen Fall bei dem chemisch stabiles Kohlendioxid, welches aus den Reaktionsabgasen rückgewonnen worden war, in den Reaktor injiziert wurde, um als Wärmeübertragungsmittel zu dienen, welches die Verteilung der während der Reaktion erzeugten Wärme verbessert, und um die Stabilität des Verfahrens zu erhöhen, indem es die problematischen Möglichkeiten einer durch Sauerstoff erzeugten Explosion verringert, wenn reiner Sauerstoff oder ein reines Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein mit Sauerstoff angereichertes Gas als Oxidans verwendet wird (US-Patent Nr. 5,693,856). Bei einigen Versuchen wurden Verfahren zur Oxidation von alkylaromatischen Verbindungen zu aromatischen Carbonsäuren in Gegenwart von Katalysatoren, welche Cobalt, Mangan, Brom und ein Alkalimetall enthielten, offenbart (JP-A-5209729; JP-A-2250851). Nichtsdestoweniger ist kein Fall bekannt, bei dem Kohlendioxid zur Verbesserung der Reaktionswirksamkeit zugegeben wurde.

[0010] Zusammenfassend sind die Grundtechnologien einer Oxidation bei der Herstellung von aromatischen Carbonsäuren, insbesondere bei der TPA-Herstellung, weitgehend entwickelt worden. Die Grundverfahrenstechnologie nähert sich jetzt dem Punkt abnehmender Erfolge, und weitere Durchbrüche, z.B. neue Katalysatorsysteme und Ausgangsmaterialien, und grundlegend neue Verfahrenstechniken sind nicht zu erwarten. von den führenden Erzeuger von PTA (gereinigter Terephthalsäure) wird eine größere Optimierung und Energieintegration innerhalb des gesamten Produktionskomplexes sowie eine fortschrittlichere Steuerungstechnik erwartet. Jedoch hat diese Erfindung, die derzeitigen allgemeinen Erwartungen übertreffend, bei den vorstehend erwähnten Katalysatorzusammensetzungen einen bemerkenswerten Durchbruch bei der Erzielung einer verbesserten Katalysatoraktivität und Selektivität für aromatische Carbonsäuren, insbesondere PTA, unter milderen Oxidationsbedingungen erbracht.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Als Folge von Untersuchungen zur Lösung der vorstehenden Probleme haben die gegenwärtigen Erfinder bei der Herstellung von aromatischen Carbonsäuren dem Cobalt-Mangan-Brom-Katalysator eine oder mehr als eine Art Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkomponente (d.h. Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthaltende Reagenzien oder Verbindungen) zugegeben, wobei nach Erfordernis ein Übergangsmetall oder Lanthanidmetall ebenfalls zugegeben wurde. Die Erfinder fanden auch, dass bei einer Zugabe einer geeigneten Menge Kohlendioxid zu dem Sauerstoff enthaltenden Gas, welches bei der Reaktion zur Oxidierung als Oxidans zugeführt wurde, die Reaktivität nicht nur dramatisch erhöht wurde, sondern auch die Farbeigenschaften des Produkts zusammen mit Verringerungen der Nebenreaktionen und der Menge an Verunreinigungen verbessert wurden. Die vorliegende Erfindung wurde aufgrund dieser Erkenntnisse vervollständigt.

[0012] In Anbetracht des Vorstehenden betrifft die vorliegende Erfindung in einem Aspekt ein Verfahren zur Herstellung einer aromatischen Carbonsäure, mit den Schritten einer oxidierenden Umsetzung einer alkylaromatischen Verbindung oder eines teilweise oxidierten Zwischenprodukts davon mit einem Speisegas, welches Sauerstoff und Kohlendioxid enthält, unter Verwendung eines Katalysators, welcher (a) Cobalt, Mangan und Brom und (b) ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthält, die in einem Lösungsmittel gelöst sind, welches eine aliphatische Carbonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.

[0013] In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Tereph-

thalsäure durch oxidatives Umsetzen von para-Xylol oder para-Toluylsäure mit den Schritten einer oxidierenden Umsetzung von para-Xylol oder para-Toluylsäure unter Verwendung eines Speisegases, welches Sauerstoff und von 1 bis 80 Vol.-% des Speisegases an Kohlendioxid enthält, in Gegenwart eines Katalysators, welcher durch Kombinieren von Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat, Bromwasserstoff und Kaliumacetat hergestellt worden ist.

[0014] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid durch oxidatives Umsetzen von ortho-Xylol mit den Schritten einer oxidierenden Umsetzung von ortho-Xylol unter Verwendung eines Speisegases, welches Sauerstoff und von 1 bis 80 Vol.-% des Speisegases an Kohlendioxid enthält, in Gegenwart eines Katalysators, welcher durch Kombinieren von Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat, Bromwasserstoff und Kaliumacetat hergestellt worden ist.

[0015] In einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von Terephthalsäure-Rohprodukten oder Isophthalsäure-Rohprodukten, welche teilweise oxidierte Zwischenprodukte von alkyларomatischen Verbindungen als Verunreinigungen enthalten, um unter Verwendung eines vorstehend erläuterten Verfahrens im wesentlichen reine Terephthalsäure und Isophthalsäure zu erhalten.

[0016] In einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer aromatischen Carbonsäure mit den Schritten einer oxidierenden Umsetzung einer alkyларomatischen Verbindung oder eines teilweise oxidierten Zwischenprodukts davon mit einem Gas (z.B. ein Speisegas oder ein Reaktionsgas), welches Sauerstoff und mindestens 1 Vol.-% des Gases an Kohlendioxid enthält, unter Verwendung eines Katalysators, welcher (a) Cobalt und Mangan und (b) ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthält.

[0017] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure durch oxidatives Umsetzen von para-Xylol oder para-Toluylsäure mit den Schritten einer oxidierenden Umsetzung von para-Xylol oder para-Toluylsäure mit einem Gas, welches Sauerstoff und mindestens 1 Vol.-% des Gases an Kohlendioxid enthält, in Gegenwart eines Katalysators, welcher durch Kombinieren von Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat, Bromwasserstoff und Kaliumacetat hergestellt worden ist.

[0018] In einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure durch oxidatives Umsetzen von para-Xylol oder para-Toluylsäure mit den Schritten einer Verwendung von Kohlendioxid als Co-Oxidans zusammen mit Sauerstoff zur oxidativen Umsetzung von para-Xylol oder para-Toluylsäure in Gegenwart eines Cobalt-Mangan- oder Nickel-Mangan-Katalysators, welcher ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthält, wodurch Terephthalsäure erzeugt wird, wobei das Kohlendioxid in der Gasphase in einer Menge von mindestens 1 Vol.-% der Gasphase enthalten ist.

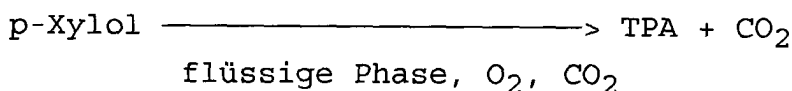
[0019] In einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid durch oxidatives Umsetzen von ortho-Xylol, mit den Schritten einer oxidativen Umsetzung von ortho-Xylol mit einem Gas, welches Sauerstoff und mindestens 1 Vol.-% des Gases an Kohlendioxid enthält, in Gegenwart eines Katalysators, welcher durch Kombinieren von Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat, Bromwasserstoff und Kaliumacetat hergestellt worden ist.

[0020] In einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer aromatischen Carbonsäure mit den Schritten einer oxidierenden Umsetzung einer alkyларomatischen Verbindung oder eines teilweise oxidierten Zwischenprodukts davon mit einem Gas, welches Sauerstoff und eine wirksame Menge an Kohlendioxid enthält, wobei die wirksame Menge eine Menge ist, welche zu einer Wirkung des Kohlendioxids als Co-Oxidans ausreicht, unter Verwendung eines Katalysators, welcher (a) mindestens ein Übergangsmetall und (b) ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthält, wodurch die aromatische Carbonsäure erzeugt wird.

[0021] In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Flüssigphasen-Oxidation mit O₂ von Alkyларomaten wie die p-, m- und o-Xylole zu der entsprechenden Terephthalsäure, der Isophthalsäure bzw. zu dem Phthalsäureanhydrid, mit dem MC-Typ-Katalysator Co-Mn-Br oder einer modifizierten Form dieses Katalysators, welcher ferner ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthält, in der Gegenwart von CO₂, z.B.:

MC-Typ-Oxidation

Co-Mn-Br



[0022] In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer aromatischen Carbonsäure mit den Schritten einer oxidierenden Umsetzung einer alkylaromatischen Verbindung oder eines teilweise oxidierten Zwischenprodukts davon mit einem Gas, welches Sauerstoff mit oder ohne Kohlendioxid enthält, unter Verwendung eines Katalysators, welcher (a) mindestens ein Übergangsmetall und (b) ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthält. Wenn das Gas Sauerstoff und Kohlendioxid umfasst, ist das Kohlendioxid vorzugsweise in einer wirksamen Menge vorhanden, (d.h. in einer Menge, welche größer als diejenige in Luft ist und zu einer Wirkung des Kohlendioxids als Co-Oxidans ausreicht, z.B. wie bei den nachstehenden Beispielen). Mehr bevorzugt ist das Kohlendioxid in einer Menge von mindestens 1 Vol.-% der Gasphase vorhanden, und noch mehr bevorzugt in einer Menge von mindestens 5 Vol.-% der Gasphase vorhanden. Andere bevorzugte Bereiche für das Kohlendioxid umfassen mindestens 7 Vol.-%, mindestens 14 Vol.-% und mindestens 28 Vol.-%. Der Katalysator kann z.B. (a) Cobalt und Mangan (welche z.B. ohne Brom oder Nickel sein können) oder (b) Nickel und Mangan umfassen. Wenn, des Weiteren, der Katalysator Brom umfasst, beträgt das Molverhältnis von Alkalimetall oder Erdalkalimetall zu Brom bevorzugt 0,001 ~ 3, mehr bevorzugt 0,05 ~ 2 und am meisten bevorzugt 0,1 ~ 1.

[0023] Bei allen vorstehenden Aspekten kann der Katalysator einen üblichen MC-Typ-Katalysator (z.B. einen Cobalt-Mangan-Brom-Katalysator) umfassen.

[0024] In einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von Terephthalsäure-Rohprodukten oder Isophthalsäure-Rohprodukten, welche ein teilweise oxidiertes Zwischenprodukt einer alkylaromatischen Verbindung als Verunreinigung enthalten, um unter Verwendung eines vorstehend erläuterten Verfahrens im wesentlichen reine Terephthalsäure oder Isophthalsäure zu erhalten.

[0025] In einem noch weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren mit den Schritten (a) einer Erzielung des Produkts einer Flüssigphasen-Oxidation eines alkylaromatischen Kohlenstoffs unter Verwendung eines Cobalt-Mangan-Brom-Katalysators und (b) als nachfolgendem Nachoxidationsschritt, einer Reinigung des in dem Erzielungsschritt erhaltenen Produkts zum Entfernen von darin enthaltenen Verunreinigungen, unter Verwendung des vorstehend angegebenen Verfahrens.

[0026] In anderen Aspekten betrifft die vorliegende Erfindung (a) eine aromatische Carbonsäure, welche mit einem vorstehend angegebenen Verfahren hergestellt worden ist, (b) einen unter Verwendung der aromatischen Carbonsäure hergestellten Polyester und (c) ein unter Verwendung des Polyesters hergestelltes Produkt.

[0027] Diese und andere Aspekte, Aufgaben, Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung von bevorzugten Ausführungsbeispielen davon ersichtlich.

[0028] Wenn nicht anders angeführt, sind in dieser Anmeldung die Konzentration von Gas in Volumen-%, die Konzentration des Katalysators in Gewichts-ppm (bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches) und die Konzentration des Produkts in Gewichts-% angegeben, wobei andere nicht spezifizierte Prozentsätze gewichtsbezogen sind.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0029] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren, bei dem alkylaromatische Verbindungen oder deren oxidierte Zwischenverbindungen einer oxidierenden Umsetzung mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas in einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 ~ 6 Kohlenstoffatomen als Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators aus Cobalt-Mangan-Brom mit einer Zugabe, falls erforderlich, eines Übergangsmetalls oder eines Lanthanidmetalls unterzogen werden. Bei dem Verfahren werden eine oder mehrere Arten von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkomponenten dem Katalysatorsystem zugegeben, wobei das Verfahren auch das Merkmal einer Zugabe von Kohlendioxid zum Sauerstoff enthaltenden Gas, welches als Oxidans zugeführt wird, aufweist.

[0030] Ausgangssubstanzen, d.h. alkylaromatische Verbindungen oder deren oxidierte Abkömmlinge, die bei

der vorliegenden Erfindung einer oxidierenden Umsetzung unterzogen werden, sind vorzugsweise die Verbindungen des Benzols, Naphthalins oder ähnlicher aromatischer Verbindungen mit einer oder mehreren substituierenden Alkylgruppen (oder einer funktionellen Gruppe mit einer oxidierten Alkylgruppe), wie para-Xylol, para-Tolualdehyd, para-Toluylsäure, 4-Carboxybenzaldehyd, meta-Xylol, meta-Tolualdehyd, meta-Toluylsäure, 3-Carboxybenzaldehyd, ortho-Xylol, Dimethylnaphthalin, Pseudocumen (1,2,4-Trimethylbenzol), Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol), Duren (1,2,4,5-Trimethylbenzol), 4,4'-Dimethylbiphenyl und Toluol. Mehr spezifisch bevorzugte alkylaromatische Verbindungen umfassen para-Xylol, meta-Xylol, ortho-Xylol, Pseudocumen (1,2,4-Trimethylbenzol), Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol), Duren (1,2,4,5-Tetramethylbenzol), Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol, Dimethylnaphthalin, 4,4'-Dimethylbiphenyl und Toluol, während die teilweise oxidierten alkylaromatischen Abkömmlinge vorzugsweise para-Toluylsäure, meta-Toluylsäure, ortho-Toluylsäure, para-Tolualdehyd, meta-Tolualdehyd, ortho-Tolualdehyd, 4-Carboxybenzaldehyd, 3-Carboxybenzaldehyd oder 2-Carboxybenzaldehyd und, mehr bevorzugt, 4-Carboxybenzaldehyd, 3-Carboxybenzaldehyd, para-Toluylsäure oder meta-Toluylsäure sind.

[0031] Die Zielsubstanzen der vorliegenden Erfindung, d.h. aromatische Carbonsäuren, sind bevorzugt die Verbindungen des Benzols und des Naphthalins oder ähnliche aromatische Verbindungen mit einer oder mehreren substituierenden Carbonsäuregruppen (oder Anhydride, bei denen durch Kondensation der Carboxylgruppen das Wasser entfernt worden ist), wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydride, Naphthalindicarbonsäure, Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydride, Trimesinsäure, Pyromellitsäureanhydrid, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure und Benzoessäure, und mehr bevorzugt die Verbindungen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid und Pyromellitsäureanhydrid besteht, wobei die Terephthalsäure am meisten bevorzugt ist.

[0032] Was den Basiskatalysator bei der vorliegenden Erfindung betrifft, wurde ein Cobalt-Mangan-Brom-Katalysatorsystem eingesetzt. Falls erforderlich, kann eine Übergangsmetall- oder Lanthanidmetallkomponente zugegeben werden. In dem Basiskatalysator beträgt das Atomgewichtverhältnis Mangan/Cobalt bevorzugt 0,1 ~ 10 und mehr bevorzugt 0,5 ~ 5. Das Atomgewichtsverhältnis Brom/(Mangan + Cobalt) beträgt bevorzugt 0,1 ~ 10 oder mehr bevorzugt 0,5 ~ 2. Die Konzentration von Cobalt beträgt bevorzugt 20 ~ 10.000 ppm des Gewichts der Reaktanden (d.h. des Substituierten (die zu oxidierende Ausgangssubstanz), des Lösungsmittels und des Katalysators) oder mehr bevorzugt 50 ~ 1.000 ppm. Was die Bromquelle betrifft, kann diese eine Bromverbindung wie Bromwasserstoff, Kaliumbromid, Tetrabromethan usw. sein. Was die Quelle des Mangans und Cobalts betrifft, kann eine Verbindung, die in Lösungsmitteln wie Acetat, Carbonat, Acetatetrahydrat, Bromid usw. löslich ist, eingesetzt werden; mehr bevorzugt als Quelle des Cobalts, Mangans und Broms sind $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. Bromwasserstoff.

[0033] Als Übergangsmetalle oder Lanthanidmetalle, die falls erforderlich zugegeben sind, werden Verbindungen von Ce, Zr, Hf, Mo, Cr, Fe, W usw. bevorzugt. Das Gewichtsverhältnis von zugegebenem Übergangsmetall oder Lanthanidmetall/Mangan beträgt ungefähr 0,001 ~ 1. Weiterhin kann die vorliegende Erfindung bei einer Oxidationsreaktion mittels eines Cobalt-Mangan-Katalysators ohne Brom sowie eines Nickel-Mangan-Brom-Katalysators angewendet werden.

[0034] Die bei der vorliegenden Erfindung als Zusatz verwendeten Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkomponenten können jegliche Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkomponenten sein. Spezifische Beispiele umfassen eine oder mehrere Arten, die ausgewählt sind aus Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr und Ba, bevorzugt Na, K und Cs und am meisten bevorzugt K. Diese zugegebenen Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle können in der Form von Verbindungen eingesetzt werden, die in den verwendeten Lösungsmitteln löslich sind. Verbindungen wie Acetat, Acetathydrat, Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Carbonat, Carboxylat, Alkoxid, Azid, Naphthenat, Oxalat, Acetylacetonat, Hydroxid, Nitrat, Borat und Oxid sind verwendbar. Von diesen wird eine Acetatverbindung am meisten bevorzugt. Das Molverhältnis von zugegebenem Alkalimetall oder Erdalkalimetall zu Brom beträgt in zweckmäßiger Weise 0,001 ~ 5, mehr bevorzugt 0,001 ~ 3, noch mehr bevorzugt 0,05 ~ 2 und am meisten bevorzugt 0,1 ~ 1. Wenn das Molverhältnis weniger als 0,001 beträgt, ist eine Wirkung der Zugabe von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen nicht zu erwarten. Wenn das Molverhältnis mehr als 5 beträgt, überwiegt eine verlangsamende Wirkung auf die Reaktion.

[0035] Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Lösungsmittel kann aus jeglichen aliphatischen Säuren mit C_1 - C_6 , wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Trimethylessigsäure usw. und mehr bevorzugt aus Essigsäure oder einer Mischung aus Essigsäure und Wasser bestehen. Vorzugsweise umfasst das Lösungsmittel von 2 bis 25 Gew.-% Wasser. Die Menge des Lösungsmittels sollte das 1 ~ 10fache des Gewichts der alkylaromatischen Verbindung oder der oxidierten Zwi-

schenverbindung davon betragen. Des weiteren kann die vorliegende Erfindung bei der Oxidationsreaktion in Wasser als Lösungsmittel angewendet werden.

[0036] Was das bei der vorliegenden Erfindung eingesetzte Reaktionsgas betrifft, kann Sauerstoff oder eine Gasmischung aus Sauerstoff und einem Inertgas wie Stickstoff oder mehr bevorzugt eine Gasmischung aus Sauerstoff und Kohlendioxid eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält das Reaktionsgas oder Speisegas kein inertes Verdünnungsmittel. Der Minimaldruck bei der Reaktion ist derart, dass ein Teil der alkylaromatischen Verbindung oder des oxidierten Zwischenprodukts davon und das Lösungsmittel im flüssigen Zustand gehalten werden. Der Reaktionsdruck beträgt in zweckmäßiger Weise 0 – 3,546375 MPa (0 ~ 35 atm) Überdruck oder mehr bevorzugt 0,8106 – 3,03975 MPa (8 ~ 30 atm) Überdruck.

[0037] Die Menge an Kohlendioxid sollte 1 ~ 80 Vol.-% des Gases und mehr bevorzugt 5 ~ 50 Vol.-% betragen. Was die Verfahrensweise zum Zugeben von Kohlendioxid betrifft, kann dieses entweder periodisch oder kontinuierlich in die gasförmige Phase am oberen Teil des Reaktors oder in die flüssige Phase der Reaktanden eingeführt werden. (Zum Beispiel kann Kohlendioxid mit einer Gaseinblasvorrichtung in eine oder mehrere Zonen eines Reaktors in eine Gasphase oder flüssige Phase entweder periodisch, intermittierend oder kontinuierlich zugegeben werden.) Was die Verfahrensweise zum Zuführen von Kohlendioxid in den Reaktor betrifft, kann das Kohlendioxid in das Reaktionsgas eingemischt werden. In alternativer Weise kann die Verfahrensweise zum Rückführen des reagierten Abgases in das Reaktionsgas zum Zweck der Nutzung des im Abgas verbliebenen Kohlendioxids und Sauerstoffs angewendet werden. (Zum Beispiel kann das im Reaktionsabgas verbliebene Kohlendioxid durch Kondensation rückgewonnen und rückgeführt werden, um für die Oxidationsreaktion benötigtes Kohlendioxid vorzusehen.) Wenn es den Reaktanden in der Flüssigkeit zugeführt wird, kann ein Eintauchrohr usw. zum Zuführen durch ein Hindurchperlen eingesetzt werden.

[0038] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung zum Herstellen von aromatischen Carbonsäuren kann chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Die angemessene Reaktionstemperatur sollte 100 ~ 255 °C, bevorzugt 175 ~ 235 °C und am meisten bevorzugt 180 ~ 210 °C betragen. Eine zu niedrige Reaktionstemperatur ist unpraktisch, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam ist. Eine zu hohe Reaktionstemperatur ist aufgrund der übermäßigen Nebenreaktionen unwirtschaftlich.

[0039] Als Reaktor kann ein allgemeiner CSTR (kontinuierlich rührender Tank-Reaktor) oder ein LOR (Flüssigsauerstoff-Reaktor) verwendet werden, der speziell zum Vermischen von flüssigem Sauerstoff und flüssigen Kohlenwasserstoff-Substraten ohne nennenswertem Verlust von nicht reagiertem Sauerstoff in den überkopf liegenden Dampfraum ausgelegt ist.

[0040] Mit der vorliegenden Erfindung ist bei gleicher Reaktionstemperatur die Reaktionsdauer zur Erzielung der gleichen Umsetzung verringert. Bei gleicher Reaktionsdauer wird bei der vorliegenden Erfindung für eine gegebene Umsetzung eine geringere Reaktionstemperatur benötigt. Die Produktivität und Qualität bezüglich chemischer Verunreinigungen und Farbeigenschaften können mit der vorliegenden Erfindung aufgrund der verringerten Nebenreaktionen verbessert werden.

[0041] Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele im einzelnen erläutert. Diese Beispiele sind jedoch lediglich erläuternd und sollten nicht als die vorliegende Erfindung einschränkend aufgefasst werden. Die Beispiele 5, 6, 9, 10, 12, 16, 17, 19 und 24 bis 30 sind erfindungsgemäße Beispiele.

[0042] BEISPIELE 1 BIS 6: (Herstellung von Terephthalsäure durch Oxidation von para-Xylol bei gleichem Verbrauch an Sauerstoff – bei einem Verbrauch von 85 % der theoretischen Sauerstoffmenge, die auf Grundlage der Stöchiometrie der erzielten Oxidationsreaktion berechnet worden war, wurde die Oxidationsreaktion abgebrochen; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.)

Beispiel 1

[0043] In einen Druckreaktor aus Titan wurden 200 g Reaktanden eingegeben (d.h. Wasser, para-Xylol, Essigsäure und der Katalysator). Unter Umrühren wurde die Reaktionstemperatur in einer Stickstoffatmosphäre auf 185 °C erhöht. Die Zusammensetzung der Reaktanden (d.h., das Reaktionsgemisch) wurde eingestellt auf 7,5 % Wasser, 15 % para-Xylol und 77,5 % Essigsäure. Der Katalysator umfasste 100 ppm Cobalt, 200 ppm Mangan und 300 ppm Brom, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanden. Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat und Bromwasserstoff wurden (als Katalysator) eingesetzt. Bezüglich der Zugabe von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, wurde Kaliumacetat zugegeben, so dass die Konzentration vom Kalium im Gesamtkatalysatorsystem 147 ppm betrug. Bei der Reaktionstemperatur von 185 °C wurde Stickstoff bis zu

1,70226 MPa (16,8 atm) zugegeben, wonach Sauerstoff sofort zugegeben wurde, so dass die Konzentration von Sauerstoff in der Gasphase zu 40 % wurde. Bei Erreichung eines Reaktionsdrucks von 2,8371 MPa (20 atm) wurde die Menge an mit der Zeit verbrauchtem Sauerstoff gemessen und der Sauerstoff kontinuierlich nachgeliefert, um den gleichen Druck von 2,8371 MPa (28 atm) aufrecht zu erhalten und die in der Oxidationsreaktion verbrauchte Sauerstoffmenge zu kompensieren.

[0044] Bei Erreichung eines Verbrauchs von 85 % der theoretischen Sauerstoffmenge, bezogen auf die Stöchiometrie der erzielten Oxidationsreaktion (Reaktionsdauer: 63,2 Minuten), wurde der Reaktor einem Kaltwerden überlassen, um die Reaktion zu beenden. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde einer Trennung von Festkörper-Flüssigkeit, wie eine Filtration, unterzogen. Der Festkörper wurde getrocknet und zusammen mit der Mutterlauge analysiert, und es wurde die Ausbeute und Reinheit des Produkts berechnet. Die Versuchsbedingungen, die Menge des mit der Reaktionsdauer verbrauchten Sauerstoffs und die Ausbeute und Reinheit des Terephthalsäure-Produkts wurden mit denen des Vergleichsbeispiels 1 in Tabelle 1 verglichen. Die Ausbeute des Terephthalsäure-Produkts war ähnlich, jedoch war die Reinheit des Produkts (80,3 %) größer bei dem Versuch mit 147 ppm Kalium im Beispiel 1 als diejenige (78,2 %) des Vergleichsbeispiels 1. Die Ergebnisse zeigten auch deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Kalium erhöht war, wie dies der Versuch des Beispiels 1, Tabelle 1 zeigt, und dass Nebenreaktionen wie ein Verkohlen bei dem gleichen Oxidationsversuch verringert auftraten.

Beispiele 2 bis 4

[0045] Die Oxidationsreaktionen von para-Xylol wurden auf identische Weise wie im Beispiel 1 geführt, mit der Ausnahme, dass die Konzentration des zugegebenen Kaliums auf 15 ppm, 50 ppm und 300 ppm in den Beispielen 2, 3 bzw. 4 geändert wurden. Bei diesen Versuchen wurde eine längere Zeitdauer benötigt (72,2, 67,5 bzw. 66,2 Minuten) als bei dem Versuch des Beispiels 1 (63, 2 Minuten) mit 147 ppm Kalium, um die 85 % der theoretischen Menge an Sauerstoff, bezogen auf die Stöchiometrie der Oxidationsreaktion, zu verbrauchen. Die Versuchsbedingungen, die Menge an dem während der Reaktionsdauer verbrauchten Sauerstoff und die Ausbeute und Reinheit des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0046] Die Ausbeute an dem Terephthalsäure-Produkt variierte im Bereich von 58,6 ~ 60,5 %, und die Reinheit desselben Produkts verringerte sich etwas von 82,4 ~ auf 77,9 % und 77,5 % mit der Änderung der Konzentration des Kaliums von 15 ppm im Beispiel 2 auf 50 ppm im Beispiel 3 bzw. 300 ppm im Beispiel 4.

[0047] Bei allen Versuchen mit Kalium im Beispiel 1 ~ 4 war jedoch die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion erhöht, und es waren Nebenreaktionen wie ein Verkohlen entsprechend verringert gegenüber dem Versuch ohne Kalium im Vergleichsbeispiel 1.

Beispiele 5 und 6

[0048] Die Oxidationsreaktionen von para-Xylol wurden auf identische Weise wie im Beispiel 1 geführt, mit der Ausnahme, dass die Konzentrationen des Kohlendioxids im Speisegas in Beispielen 5 und 6 von 0 % auf 14 % bzw. 7 % variiert wurden. In anderen Worten, es bestand die Gasphase im Beispiel 5 aus 46 % Stickstoff, 14 % Kohlendioxid und 40 % Sauerstoff, und im Beispiel 6 aus 53 % Stickstoff, 7 % Kohlendioxid und 40 % Sauerstoff. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zum Verbrauchen der 85 % der theoretischen Menge an Sauerstoff, bezogen auf die Stöchiometrie der Oxidationsreaktion, wurden im Beispiel 5 60,8 Minuten und im Beispiel 6 62,0 Minuten benötigt. In anderen Worten, die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion erhöhte sich, wenn p-Xylol in der flüssigen Phase mit dem Kalium enthaltenden Katalysatorsystem oxidiert wurde, durch die gleichzeitige Gegenwart von Kohlendioxid, das dem Sauerstoff enthaltenden Speisegas beigemischt war (siehe Beispiele 5 ~ 6 im Vergleich mit Beispielen 1 ~ 4, Tabelle 1).

[0049] Die in den Beispielen 5 und 6 beobachtete Geschwindigkeit der Oxidation war gegenüber dem Versuch im Vergleichsbeispiel 1, bei dem die Oxidation mit Sauerstoff alleine in Abwesenheit von Kohlendioxid mit dem Katalysator ohne Kalium erfolgte, weiter verbessert.

Vergleichsbeispiel 1

[0050] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 1 geführt, mit der Ausnahme, dass dem Katalysator kein Kaliumacetat zugegeben worden war. Zum Verbrauchen der 85 % der theoretischen Menge an Sauerstoff, bezogen auf die Stöchiometrie der Oxidationsreaktion, wurden 73,2 Minuten benötigt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 verglichen. Die Ausbeute und Reinheit des Terephthalsäu-

re-Produkts sind bei dem Vergleichsbeispiel 1 ähnlich denen im Beispiel 1. Bei dem Vergleichsversuch war jedoch mit 73,2 Minuten gegenüber 63,2 Minuten die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner. Nebenreaktionen wie ein Verkohlen waren bei dem Versuch des Vergleichsbeispiels 1 verstärkt aufgetreten, wie anhand der Ergebnisse zu beurteilen ist, wonach sowohl Kohlenmonoxid wie auch Kohlenmonoxid im Abgas geringfügig von 5,8 ~ 6,4 % auf 6,4 % bzw. von 19,2 ~ 19,7 % auf 19,9 % erhöht waren.

Tabelle 1

Ergebnisse einer Oxidation von para-Xylol bei gleichem Sauerstoffverbrauch
(Die Reaktion wurde beendet bei einem Gesamtverbrauch an Sauerstoff von 85 % des stöchiometrischen bei der gewünschten Oxidationsreaktion)

Beispiel	Zusatzmetallkomponente	Konzentration der Zusatzmetallkomponente (Gew.-%)	Konzentration des Kohlendioxids (Vol.-%)	Reaktionsdauer (Minuten) *	Sauerstoffverbrauch mit Reaktionsdauer (mmol) **			TPA-Ausbeute (Gew.-%)	Reinheit des festen TPA (Gew.-%)	Konzentration des CO ₂ in Gasphase nach Reaktion Vol.-%	Konzentration des CO in Gasphase nach Reaktion Vol.-%	
					15 Min	30 Min	45 Min					60 Min
1	K	147	0	63,2	235,0	417,8	582,4	691,6	58,3	80,3	19,7	6,0
2	K	15	0	72,2	240,0	408,7	545,2	647,7	58,6	82,4	19,5	5,8
3	K	50	0	67,5	240,1	411,0	559,2	669,9	60,5	77,9	19,2	6,2
4	K	300	0	66,2	205,9	385,9	546,2	670,1	59,2	77,5	19,7	6,4
5	K	147	14	60,8	245,8	435,2	598,9	713,8	57,6	78,6	-	6,3
6	K	147	7	62,0	238,0	419,4	588,4	707,1	59,5	83,1	-	6,2
Vergl. Beisp. 1	-	-	0	73,2	244,1	408,7	547,7	642,4	58,2	78,2	19,9	6,4

* Reaktionsdauer für einen Sauerstoffverbrauch von 85 % des theoretischen nach der Stöchiometrie der Oxidationsreaktion
** Theoretischer Sauerstoffverbrauch nach der Stöchiometrie der Oxidationsreaktion: 848 mmol

[0051] BEISPIELE 7 BIS 21: (Oxidation von para-Xylol im Verlauf einer festen Zeitdauer (60 Minuten); die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 7

[0052] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 1 geführt, mit der Ausnahme, dass ein Druckreaktor mit einem kleineren Verhältnis Höhe/Breite eingesetzt wurde. Die Oxidation

des para-Xylol verlief 60 Minuten unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen; dabei wurden 741,4 mmol Sauerstoff verbraucht. Ein Vergleich der Ergebnisse mit dem Katalysatorsystem ohne Kalium (Vergleichsbeispiel 2) in der Tabelle 2 zeigt, dass die Ausbeute und die Reinheit des Terephthalsäure-Produkts durch die Zugabe von Kaliumacetat in einer Menge von 147 ppm, bezogen auf Kalium, bedeutend verbessert wurden.

Beispiel 8

[0053] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde in identischer Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass Kaliumcarbonat anstelle von Kaliumacetat als Kaliumquelle eingesetzt wurde. Die Oxidationsreaktion verlief in dem Katalysatorsystem, welches 147 ppm an Kalium enthielt, während einer Zeitdauer von 60 Minuten. Die in Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass 725,3 mmol Sauerstoff verbraucht wurden, und dass die Ausbeute und Reinheit des Terephthalsäure-Produkts etwas geringer waren als im Beispiel 7, jedoch viel besser als im Vergleichsbeispiel 2 ohne Verwendung von Kaliumacetat.

Beispiele 9 und 10

[0054] Die Oxidationsreaktionen von para-Xylol wurden auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass Kohlendioxid dem Sauerstoff enthaltenden Speisegasstrom zugegeben wurde, so dass die Konzentration des Kohlendioxids in der Gasphase Werte von 14 % bzw. 7 % erreichte. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 46 % Stickstoff, 14 Kohlendioxid und 14 % Sauerstoff im Beispiel 9, und 53 Stickstoff, 7 % Kohlendioxid und 40 % Sauerstoff im Beispiel 10. Die Oxidationsreaktion verlief in der gleichzeitigen Gegenwart von Kohlendioxid in der angegebenen Menge unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen während einer Zeitdauer von 60 Minuten. Bei diesen Versuchen wurden bedeutend größere Mengen an Sauerstoff verbraucht, d.h. 785,3 mmol und 768,8 mmol Sauerstoff in den Beispielen 9 bzw. 10 im Vergleich mit 741,4 mmol und 725,3 mmol in den Beispielen 7 bzw. 8, bei denen die Oxidation mit Sauerstoff alleine in Abwesenheit von Kohlendioxid verlief. Diese Ergebnisse beweisen eindeutig, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die gleichzeitige Gegenwart von Kohlendioxid im dem Kalium enthaltenden Katalysatorsystem in bemerkenswerter Weise verbessert wird.

Beispiel 11

[0055] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 26 ppm Lithium anstelle von Kalium zugegeben wurden. Die Lithiumquelle bestand aus Lithiumnitrat. Nach 60 Minuten der Reaktion wurde festgestellt, dass 723,0 mmol Sauerstoff verbraucht worden waren. Die in Tabelle 2 aufgelisteten Ergebnisse zeigen, dass Lithium als Alkalizusatz weniger wirksam als Kalium ist, aber dass die Wirkung besser ist als im Vergleichsbeispiel 2.

Beispiel 12

[0056] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 11 geführt, mit der Ausnahme, dass Kohlendioxid zugegeben wurde, so dass die Konzentration des Kohlendioxids im Speisegas 14 % erreichte. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 46 % Stickstoff, 14 % Kohlendioxid und 40 % Sauerstoff. Die Oxidation wurde unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen 60 Minuten geführt. Es wurde festgestellt, dass während der gleichen Reaktionsdauer mehr Sauerstoff (730,1 mmol) verbraucht wurde als in dem Versuch des Beispiels 11 (723,0 mmol), und dass sowohl die Ausbeute wie auch die Reinheit des Terephthalsäure-Produkts durch die gleichzeitige Gegenwart von Kohlendioxid bemerkenswert verbessert waren.

Beispiel 13

[0057] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 86 ppm Natrium anstelle von Kalium zugegeben waren. Die Natriumquelle bestand aus dem Acetatetrahydrat. Die Oxidationsreaktion wurde im Verlauf einer Zeitdauer von 60 Minuten unter den in Tabelle 2 beschriebenen Bedingungen geführt. Es wurde beobachtet, dass bei diesem Versuch 747,1 mmol Sauerstoff verbraucht worden waren. Diese Ergebnisse zeigten, dass die Wirkung des Natriums mit der des Kaliums vergleichbar war, obwohl in diesem Fall, bei dem 86 ppm Natrium enthalten waren, die Ausbeute an dem erhaltenen Terephthalsäure-Produkt geringer war als in dem Fall, in dem eine Menge von 147 ppm Kalium enthalten war, nämlich 55,8 % gegenüber 57,8 ~ 59,2 %.

Beispiele 14 und 15

[0058] Die Oxidationsreaktionen von para-Xylol wurden auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass in den Beispielen 14 und 15 150 ppm bzw. 499 ppm Caesium anstelle von Kalium zugegeben worden waren. Die Caesiumquelle bestand aus Caesiumacetat. Die Oxidation war in 60 Minuten vollendet. Es wurde gefunden, dass 698,7 mmol und 724,2 mmol Sauerstoff im Beispiel 14 bzw. 15 verbraucht worden war. Die Ergebnisse zeigen, dass die Geschwindigkeiten der Oxidation etwas geringer waren als diejenigen in den Beispielen 7 und 8, in denen Kalium verwendet worden war, obwohl sie deutlich höher waren als im Vergleichsbeispiel 2, bei dem kein Kalium als Alkalizusatz im Katalysatorsystem vorhanden war.

Beispiele 16 und 17

[0059] Die Oxidationsreaktionen von para-Xylol wurden auf identische Weise wie in den Beispielen 14 und 15 geführt, mit der Ausnahme, dass Kohlendioxid dem Sauerstoff enthaltenden Speisegas zugegeben worden war, um bei den Beispielen 16 und 17 Werte von 50 % bzw. 14 % zu erreichen. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 10 % Stickstoff, 50 % Kohlenmonoxid und 40 % Sauerstoff im Beispiel 16, und 46 % Stickstoff, 14 % Kohlenmonoxid und 40 % Sauerstoff im Beispiel 17. Die Oxidation wurde mit dem Sauerstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Speisegas während einer Zeitdauer von 60 Minuten unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen geführt. Die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse offenbaren deutlich, dass die für die Oxidation in gleichzeitiger Gegenwart von Kohlendioxid und Sauerstoff verbrauchten Mengen an Sauerstoff viel größer waren, als bei den Gegenbeispielen, in denen Sauerstoff alleine verwendet wurde. Die Daten zeigen auch, dass Caesium ein wirksamer Zusatz für die Reaktion ist, jedoch erscheint die Wirksamkeit des Caesiums etwas geringer zu sein als diejenige des Kaliums. Die Ausbeute und Reinheit des Terephthalsäure-Produkts betragen 60,5 ~ 62,0 bzw. 83,2 ~ 85,4 % bei der gleichzeitigen Gegenwart von Kohlendioxid und Sauerstoff, welche Ergebnisse denen von 54,6 bzw. 78,4 % überlegen sind, die bei dem entsprechenden System mit Sauerstoff alleine erhalten wurden (siehe Beispiel 15).

Beispiel 18

[0060] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 74 ppm Kalium und 250 ppm Caesium gleichzeitig als Alkalizusatz zugegeben wurden. Die Quellen des Kaliums und Caesiums bestanden aus Acetaten. Die Oxidation wurde 60 Minuten unter den in Tabelle 2 beschriebenen Bedingungen geführt. Während dieser Reaktionsdauer wurden für die Oxidation 738,0 mmol Sauerstoff verbraucht. Aufgrund dieser Ergebnisse kann gefolgert werden, dass eine Mischung aus Kalium und Caesium einen wirksamen Zusatz darstellt.

Beispiel 19

[0061] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 18 geführt, mit der Ausnahme, dass Kohlendioxid zugegeben wurde, so dass dessen Konzentration im Speisegas 28 % betrug. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 32 % Stickstoff, 28 % Kohlendioxid und 40 % Sauerstoff. Die Oxidationsreaktion wurde in gleichzeitiger Gegenwart von Kohlenmonoxid und Sauerstoff während einer Zeitdauer von 60 Minuten geführt. Die Menge an verbrauchtem Sauerstoff wurde bei diesem Beispiel als 748,8 mmol festgestellt, und als 738,0 mmol bei dem System des Gegenbeispiels in Abwesenheit von Kohlenmonoxid (Beispiel 18). Infolge der Verwendung von Kohlenmonoxid zusammen mit Sauerstoff in Gegenwart von Kalium und Caesium blieben die Ausbeute (60,8 %) und die Reinheit des Produkts (84,0%) hoch.

Beispiel 20

[0062] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 91 ppm Magnesium anstelle von Kalium zugegeben wurden. Die Quelle des Magnesiums bestand aus Magnesiumnitrat-hexahydrat.

[0063] Die bei der 60 Minuten geführten Oxidation erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass Magnesium auch ein wirksamer Erdalkalimetallzusatz ist. Die Menge des während der 60 Minuten Reaktionsdauer verbrauchten Sauerstoffs wurde als 729,9 mmol gemessen, und war größer als diejenige (687,2 mmol), die bei dem Vergleichsversuch des Vergleichsbeispiels 2 beobachtet wurde.

Beispiel 21

[0064] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 20 geführt, mit der Ausnahme, dass Kohlendioxid zugegeben wurde, so dass dessen Konzentration im Speisegas 14 % erreichte. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 46 % Stickstoff, 14 % Kohlenmonoxid und 40 Sauerstoff. Nach 60 Minuten der Oxidation unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen wurde festgestellt, dass 742,7 mmol Sauerstoff verbraucht worden waren, was besser war als bei dem Vergleichsbeispiel 2 und dem Beispiel 20 in Tabelle 2 (687,2 mmol bzw. 729,9 mmol). Die Ausbeute (60,2 %) und Reinheit (82,7 %) des bei diesem Versuch in gleichzeitiger Gegenwart von Kohlendioxid zusammen mit Sauerstoff erhaltenen Terephthalsäure-Produkts waren viel größer als die bei dem Vergleichsversuch des Vergleichsbeispiels 2 gefundenen 45,6 % (Ausbeute) und 67,9 % (Reinheit). Es wurde deutlich aufgezeigt, dass die Geschwindigkeit der Reaktion zusammen mit der Ausbeute and Qualität des Terephthalsäure-Produkts dadurch verbessert wurden, dass die Oxidation von para-Xylol in der gleichzeitigen Gegenwart von Kohlendioxid mit Sauerstoff unter Zugabe von Magnesium als Erdalkalizusatz zu dem Co-Mn-Br-Katalysatorsystem geführt wurde.

Vergleichsbeispiel 2

[0065] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass sich kein Alkali- oder Erdalkalimetallzusatz im Katalysatorsystem befand. Die Oxidation des para-Xylols fand im Verlauf einer festgesetzten Zeitdauer von 60 Minuten unter den in Tabelle 2 gezeigten gesteuerten Bedingungen statt. Die Menge des während dieser Zeitdauer verbrauchten Sauerstoffs wurde zu 687,4 mmol gemessen. Die Ausbeute und Reinheit des Terephthalsäure-Produkts betragen 45,6 % bzw. 67,0 %, wobei diese Ergebnisse als zugrunde gelegte Kontrolldaten bei Vergleichen dienten.

Vergleichsbeispiel 3

[0066] Die Oxidation von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 600 ppm Kalium anstelle von 147 ppm Kalium als Alkalizusatz eingesetzt wurden. Der Oxidationsversuch wurde unter den in der Tabelle 2 beschriebenen gesteuerten Bedingungen während einer Zeitdauer von 60 Minuten durchgeführt. Die während dieser Zeitdauer verbrauchte Menge an Sauerstoff ergab sich zu 598,4 mmol, was als Kontrollgröße bei Vergleichen diente. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion sehr langsam verlief (Menge an verbrauchtem Sauerstoff: 598,4 mmol), und dass die Reinheit des Produkts (55,1 %) sehr gering war.

Vergleichsbeispiel 4

[0067] Die Oxidation von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 60 ppm Nickel und 147 ppm Kalium dem Co-Mn-Br-Katalysatorsystem in einem Essigsäuremedium zugegeben wurden. Kaliumacetat und Nickelacetattetrahydrat wurden in der Katalysatorlösung gelöst, um die Wirkung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkomponente in Gegenwart von Nickel zu untersuchen. Die Oxidation wurde unter den in Tabelle 2 aufgelisteten Bedingungen während einer Zeitdauer von 60 Minuten geführt. In Verlauf dieser Reaktion wurden 586,9 mmol Sauerstoff verbraucht. Dieses Ergebnis führte zu dem Schluss, dass die Geschwindigkeit der Oxidation durch die Zugabe von Nickel etwas behindert wurde (die Menge an Sauerstoff, die mit Kalium alleine verbraucht wurde, betrug während der gleichen Zeitdauer von 60 Minuten 741,4 mmol, siehe Beispiel 7, Tabelle 2).

Tabelle 2

Ergebnisse einer Oxidation von para-Xylol bei gleicher Reaktionsdauer
(Reaktionsdauer: 60 Minuten)

	Zusatz- metall- komp.	Zusatz- metall- quelle	Konz. von Zusatz- metallen (Gew.-ppm)	Konz. von Kohlen- dioxid (Vol.-%)	Menge des verbrauchten Sauerstoffs (mmol) *	TPA- Ausbeute (Gew.-%)	Reinheit des festen TPA (Gew.-%)	TPA in Produkten (Gew.-%)
Beispiel 7	K	KOAc	147	0	741,4	59,2	82,8	64,5
Beispiel 8	K	K ₂ CO ₃	147	0	725,3	57,8	78,4	61,1
Beispiel 9	K	KOAc	147	14	785,3	62,8	86,9	69,1
Beispiel 10	K	KOAc	147	7	768,8	62,2	86,1	68,1
Beispiel 11	Li	LiNO ₃	26	0	723,0	56,5	77,8	59,1
Beispiel 12	Li	LiNO ₃	26	14	730,1	59,9	80,3	63,2
Beispiel 13	Na	NaOAc .3H ₂ O	86	0	747,1	55,8	86,3	63,1
Beispiel 14	Cs	CsOAc	150	0	698,7	-	-	-
Beispiel 15	Cs	CsOAc	499	0	724,2	54,6	78,4	57,3
Beispiel 16	Cs	CsOAc	150	50	744,0	60,5	83,2	65,2
Beispiel 17	Cs	CsOAc	499	14	758,0	62,0	85,4	66,8
Beispiel 18	K, Cs	KOAc CsOAc	74, 250	0	738,0	-	-	-
Beispiel 19	K, Cs	KOAc CsOAc	74, 50	28	748,8	60,8	84,0	65,9
Beispiel 20	Mg	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	91	0	729,9	-	-	-
Beispiel 21	Mg	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	91	14	742,7	60,2	82,7	65,0
Vergleichs- beispiel 2	-	-	-	0	687,2	45,6	67,9	49,5
Vergleichs- Beispiel 3	K	KOAc	600	0	598,4	33,5	55,1	36,5
Vergleichs- Beispiel 4	K, Ni	KOAc Ni(OAc) ₂ .4H ₂ O	147, 60	0	586,9	-	-	-

* Gesamter Sauerstoffverbrauch nach der Stöchiometrie der Oxidationsreaktion = 848 mmol

[0068] BEISPIELE 22 UND 23: (Oxidation von para-Xylol während einer festgesetzten Zeitdauer (50 Minuten) in einem zusätzlich Übergangsmetalle enthaltendem Katalysatorsystem; die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.)

Beispiel 22

[0069] Die Oxidation von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 30 ppm Zirconium dem Katalysator zugegeben wurden. Die Konzentration des Kaliums wurde auf 98 ppm anstelle von 147 ppm eingestellt. Während der Reaktionsdauer von 50 Minuten wurden 762,8 mmol Sauerstoff verbraucht. Bei einem Vergleich dieses Ergebnisses mit dem des Vergleichsbeispiels 5 in Tabelle 3 (737,7 mmol), ist es offensichtlich, dass das vorliegende Katalysatorsystem aktiver ist.

Beispiel 23

[0070] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 22 geführt, mit der Ausnahme, dass Kohlendioxid dem Sauerstoff enthaltenden Speisegas in einer Menge von 14 % zugegeben wurde. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 46 % Stickstoff, 14 % Kohlendioxid und 40 % Sauerstoff. Die Oxidation verlief unter den in Tabelle 3 gezeigten Bedingungen während einer Zeitdauer von 50 Minuten. Es wurde gefunden, dass 779,6 mmol Sauerstoff während dieser Zeitdauer verbraucht wurden. Durch die Zugabe von Kohlendioxid zusammen mit Kalium und Zirconium zu dem Co-Mn-Br-Katalysatorsystem wurde die katalytische Aktivität weiter erhöht. Es ergaben sich 762,8 mmol mit Kalium alleine, und 737,7 mmol bei dem Kontrollversuch des Vergleichsbeispiels 5 in Tabelle 3.

Vergleichsbeispiel 5

[0071] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 22 geführt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion ohne Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallen ablief. Kurz gesagt, es wurde die Oxidation des para-Xylols in Abwesenheit von sowohl Kohlendioxid wie auch eines Alkalizusatzes während einer Zeitdauer von 50 Minuten geführt. Die Menge des bei diesem Kontrollversuch verbrauchten Sauerstoffs ergab sich zu 737,7 mmol, welche kleiner war als diejenige im Beispiel 22 und 23 und als Grundlage für Vergleichszwecke dienen konnte.

Tabelle 3

Ergebnisse einer Oxidation von para-Xylol mit Katalysatorsystemen die zusätzlich ein Übergangsmetall (30 ppm Zr) enthalten (festgesetzte Reaktionsdauer: 50 Minuten)

	Zusatzmetall- komponenten	Zusatzmetall- quelle	Konzentration der Zusatzmetalle (Gew.-ppm)	Konzentration des Kohlendioxids (Vol.-%)	Sauerstoff- verbrauch (mmol)*
Beispiel 22	K, Zr	KOAc	98, 30	0	762,8
Beispiel 23	K, Zr	KOAc	98, 30	14	779,6
Vergleichs- versuch 5	Zr		30	0	737,7

* Stöchiometrischer Gesamtsauerstoffverbrauch der Oxidationsreaktion = 848 mmol

[0072] BEISPIELE 24 BIS 27: (Oxidation des para-Xylols in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor (geringe Umsetzung; die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.)

Beispiel 24

[0073] Die Reaktanden und Luft als oxidierendes Speisegas wurden in einen Druckreaktor aus Titan mit einem Fassungsvermögen von 10 Litern eingeführt, um eine Oxidationsreaktion auf kontinuierliche Weise zu führen. Die Reaktanden waren zusammengesetzt aus 4 % Wasser, 15 % para-Xylol und 81 % Essigsäure. Der Katalysator bestand aus 100 ppm Cobalt, 200 ppm Mangan und 300 ppm Brom, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanden. Es wurden Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat und Bromwasserstoff eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 185 °C, und die Verweilzeit im Reaktor betrug 61 Minuten. Luft wurde darin eingeführt, so dass deren Fließgeschwindigkeit eine Menge ergab, bei welcher das Molverhältnis

von Sauerstoff zu para-Xylol 3,0 betrug. Was die Zusatzalkalimetall- oder Zusatzerdalkalimetallkomponenten betraf, wurde eine Menge an Natriumhydroxid derart eingestellt, dass die Konzentration des Na zu 30 ppm wurde. Nach dem Erreichen eines stationären Betriebszustands wurde die Reaktion 8 Stunden geführt. Die Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzungen der Festkörper, welche nach dem Abkühlen und einer Trennung von Festkörper-Flüssigkeit erhalten wurden. Im Vergleich mit dem Fall ohne Natrium (Vergleichsbeispiel 6), zeigten diese, dass in den Produkten die Konzentration des Terephthalsäure-Produkts erhöht und die der para-Toluylsäure verringert war. Des Weiteren sind in der Tabelle 4 die an Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in dem Abgas erhaltenen Analyseergebnisse gezeigt. Die Sauerstoffkonzentration in dem Abgas nahm ab, und dies bedeutete, dass die katalytische Aktivität mit der Zugabe des Zusatzalkalimetalls Na anstieg. Bei einer Beurteilung der bei gleichem Pegel des Sauerstoffverbrauchs erhaltenen Ergebnisse geht deutlich hervor, dass auch Nebenreaktionen unterdrückt werden, was zurückzuführen ist auf eine Verringerung der Geschwindigkeit der Bildung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid (siehe die CO_x/O_2 -Umwandlung).

Beispiele 25 bis 27

[0074] Die Oxidation von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 24 geführt, mit der Ausnahme, dass die Zusatzmetalle und deren Konzentrationen wie in Tabelle 4 beschrieben geändert wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 4 zusammengefasst und werden mit dem Fall verglichen, bei dem keine Zusatzmetalle vorhanden waren (Vergleichsbeispiel 6, Tabelle 4). Es zeigte sich, dass die in den Produkten enthaltenen Mengen an Terephthalsäure größer waren, während die der para-Toluylsäure geringer waren. Die Konzentrationen des in dem Abgas verbleibenden Sauerstoffs waren geringer, was zeigte, dass die katalytische Aktivität sich mit dem Zusatzalkalimetall Natrium oder Kalium vergrößerte. Der Gehalt an Terephthalsäure in den festen Produkten vergrößerte sich mit der Erhöhung der Konzentration des Zusatzes von 50 ppm auf 100 ppm (siehe Beispiel 26 und 27), wogegen die Mengen sowohl der para-Toluylsäure und auch des 4-CBA, die im Produkt enthalten waren, sich entsprechend verringerten. Dieser Trend wird mehr auffällig, wenn die Ergebnisse dieser Versuche mit dem des Vergleichsbeispiels 6 verglichen werden.

Vergleichsbeispiel 6

[0075] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 24 geführt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion ohne Zusatzmetalle erfolgte. Bei einer Beurteilung anhand der im Abgasstrom verbleibenden Menge an Sauerstoff und der Zusammensetzung des erhaltenen festen Produkts kann mit Sicherheit darauf geschlossen werden, dass die Katalysatoraktivität gering ist. Die Gehalte an Terephthalsäure und p-Toluylsäure in dem bei diesem Kontrollversuch erhaltenen festen Produkt betragen 44,3 % (gegen 54,5 ~ 59,3 % in Beispielen 24 ~ 27, Tabelle 4) bzw. 51,3 % (gegen 36,3 ~ 40,8 % in Beispielen 27 ~ 24, Tabelle 4).

Tabelle 4

Ergebnisse einer Oxidation von para-Xylol im kontinuierlich arbeitenden Reaktor
(bei kleiner Umsetzung)

	Zusatzmetalle und Konzentrationen (Gew.-ppm)	Konzentration der festen Produkte (Gew.-%)			Konzentration des Abgases (Vol.-%)			CO_x/O_2 -Umwandlung
		TPA	4-CB	Toluylsäure	O_2	CO	CO_2	
Beispiel 24	Na, 30	54,5	4,7	40,8	7,68	0,33	1,04	1,89
Beispiel 25	Na, 60	57,1	4,6	38,2	7,46	0,32	1,07	1,91
Beispiel 26	K, 50	57,5	4,5	38,2	7,56	0,31	1,01	1,82
Beispiel 27	K, 100	59,3	4,4	36,3	7,32	0,28	1,01	1,77
Vergleichsbeispiel 6	-	44,3	4,4	51,3	8,96	0,29	1,01	2,02

[0076] BEISPIEL 28: (Oxidationsreaktion von para-Xylol in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor (hohe Umsetzung); die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.)

Beispiel 28

[0077] Die Oxidation von para-Xylol wurde auf ähnliche Weise wie im Beispiel 24 geführt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung der Reaktanden zu 4 % Wasser, 20 % para-Xylol und 76 Essigsäure geändert wurde. Die Konzentrationen von Cobalt, Mangan und Brom wurden bei den Werten von 160 ppm, 320 ppm bzw. 480 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanden, beibehalten. Die Reaktionstemperatur wurde bei 195 °C gehalten, und die Fließgeschwindigkeit der Luft wurde derart eingestellt, dass das Molverhältnis von Sauerstoff zu dem para-Xylol 3,9 wurde. Was die Zusatzalkalimetall- oder Zusatzerdalkalimetallkomponenten betraf, wurde Kaliumhydroxid zugegeben, so dass die Konzentration des Kaliums 70 ppm wurde. Bei einem Vergleich mit dem Fall ohne eine Alkalimetallkomponente, (Vergleichsbeispiel 7, Tabelle 5) wird ersichtlich, dass die Menge der Verunreinigungen in den festen Produkten verringert war, während die Farbeigenschaften der Produkte verbessert waren. Es wurde beobachtet, dass die Konzentration des Sauerstoffs im Abgas gleich blieb (5,7 %). Die Menge an 4-CBA im Produkt war jedoch von 0,57 % auf 0,52 verringert, und der b-Wert und die optische Dichte bei 340 nm waren ebenfalls von 4,8 auf 4,3 bzw. von 1,0 auf 0,8 verbessert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die katalytische Selektivität und die Qualität des Produkts, insbesondere die Farbeigenschaft, im Beispiel 28 gegenüber denen des Vergleichsbeispiels 7 verbessert waren.

Vergleichsbeispiel 7

[0078] Die Oxidationsreaktion von para-Xylol wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 28 geführt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion in Abwesenheit des Kaliumzusatzes ablief. Die bei diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst und ergeben die Grundlage für einen Vergleich mit denen des Beispiels 28.

Tabelle 5

Ergebnisse einer Oxidation von para-Xylol in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor (bei hoher Umsetzung)

	Zusatzmetalle und Konzentrationen (Gew. -ppm)	Eigenschaften der festen Produkte			Komponente des Abgases
		4-CBA (Gew. -%)	b-Wert	Optische Dichte (bei 340 nm)	Sauerstoff (Vol. -%)
Beispiel 28	K, 70	0,52	4,3	0,8	5,7
Vergleichsbeispiel 7	-	0,57	4,8	1,0	5,7

[0079] BEISPIELE 29 UND 30: (Herstellung von Terephthalsäure durch Oxidation von para-Toluylsäure; die Oxidationsreaktion wurde im Verlauf einer festgesetzten Zeitspanne (40 Minuten) geführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Beispiel 29

[0080] Die Oxidation von para-Toluylsäure wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass 19,23 % para-Toluylsäure anstelle von para-Xylol eingesetzt wurden, wobei die Menge an Essigsäure 73,77 % betrug. Die Reaktion verlief während einer Zeitdauer von 40 Minuten, und die Menge des im Versuch verbrauchten Sauerstoffs wurde als 405,7 mmol festgestellt. Aus einem Vergleich dieses Ergebnisses mit dem des Vergleichsbeispiels 8, Tabelle 6, wurde ersichtlich, dass bei diesem Beispiel die katalytische Aktivität erhöht war.

Beispiel 30

[0081] Die Oxidationsreaktion von para-Toluylsäure wurde auf identische Weise wie im Beispiel 29 geführt, mit der Ausnahme, dass Kohlendioxid (14 %) dem Sauerstoff enthaltenden Speisegas zugegeben wurde. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 46 % Stickstoff, 14 % Kohlendioxid und 40 % Sauerstoff. Die Oxidation wurde 40 Minuten unter den in Tabelle 6 gezeigten Bedingungen geführt, und es wurden die Ergebnisse mit denen des Beispiels 29 und des Vergleichsbeispiels 8 in Tabelle 6 verglichen. Die Menge des während dieser Oxidation verbrauchten Sauerstoffs betrug 4415,2 mmol, gegenüber 405,7 mmol wie im Beispiel 29 und 391,1 mmol wie im Vergleichsbeispiel 8 festgestellt. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass die Geschwindigkeit der Oxidation von para-Toluylsäure durch die Zugabe von Kohlendioxid zusammen mit Kalium beachtlich verbessert wurde, und dass sie gegenüber dem Versuch in Abwesenheit von Kalium und Kohlendioxid im Vergleichsbeispiel 8 bedeutend weiter verbessert wurde.

Vergleichsbeispiel 8

[0082] Die Oxidationsreaktion von para-Toluylsäure wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 29 geführt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion ohne Zusatzmetalle geführt wurde. Kurz gesagt, es wurde der Versuch mit nur Sauerstoff im Katalysatorsystem ohne Kalium ausgeführt. Die Menge des unter den in Tabelle 6 beschriebenen Bedingungen verbrauchten Sauerstoffs wurde als 391,1 mmol gemessen. Dieser Wert sollte als zugrunde liegender Kontrollwert für einen Vergleich mit den in Beispielen 29 und 30 erhaltenen dienen, um die vorteilhafte Wirkung eines Alkalimetallzusatzes sowie der gleichzeitigen Gegenwart von Kohlendioxid in dem Sauerstoff enthaltenden Speisegasstrom aufzuzeigen.

Tabelle 6

Oxidation von para-Toluylsäure (Reaktionsdauer: 40 Minuten)

	Zusatzmetall- komponenten	Zusatzmetall- quelle	Konzentration der Zusatzmetalle (Gew.-ppm)	Konzentration des Kohlendioxids (Vol.-%)	Sauerstoff- verbrauch (mmol)*
Beispiel 29	K	KOAc	147	0	405,7
Beispiel 30	K	KOAc	147	14	415,2
Vergleichs- versuch 5	-	-	-	-	391,1

* Stöchiometrischer Gesamtsauerstoffverbrauch der Oxidationsreaktion = 424 mmol

[0083] BEISPIELE 31 UND 32: (Die Oxidation von ortho-Xylol wurde während einer festgesetzten Zeitspanne (60 Minuten) geführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.)

Beispiel 31

[0084] Die Oxidationsreaktion von ortho-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 7 geführt, mit der Ausnahme, dass die Menge an Kalium zu 98 ppm geändert und ortho-Xylol anstelle von para-Xylol als Substrat verwendet wurde. Die Oxidationsreaktion wurde unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 190 °C während einer Zeitdauer von 60 Minuten geführt. Die Mengen an Sauerstoff, die nach 20, 40 und 60 Minuten des Reaktionsablaufs verbraucht worden waren, wurden aufgezeichnet; die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet. Bei diesem Versuch wurden 552,8 mmol Sauerstoff in 60 Minuten verbraucht. Es kann mit Sicherheit gefolgert werden, dass bei dem vorliegenden Versuch die katalytische Aktivität gegenüber der des Vergleichsbeispiels 9 erhöht ist.

Beispiel 32

[0085] Die Oxidationsreaktion von ortho-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 31 geführt, mit der Ausnahme, dass die Zugabe von Kohlendioxid derart eingestellt wurde, dass die Konzentration von Kohlendi-

oxid in dem Sauerstoff enthaltenden Speisegasstrom 14 % wurde. In anderen Worten, es bestand die Gasphase aus 46 % Stickstoff, 14 % Kohlendioxid und 40 Sauerstoff. Es wurde festgestellt, dass bei dem vorliegenden Versuch 589,3 mmol Sauerstoff während einer Zeitdauer von 60 Minuten verbraucht worden waren. Dieser Wert ist bedeutend besser als die im Beispiel 31 und im Vergleichsbeispiel 9 (552,8 mmol bzw. 533,1 mmol) erhaltenen.

Vergleichsbeispiel 9

[0086] Die Oxidation von ortho-Xylol wurde auf identische Weise wie im Beispiel 31 geführt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion mit nur Sauerstoff in Abwesenheit eines Metallzusatzes im Katalysatorsystem verlief. Es wurde gefunden, dass 533,1 mmol Sauerstoff während einer Reaktionsdauer von 60 Minuten verbraucht worden waren. Dies diente als eine Kontrollgröße für einen Vergleich mit den Ergebnissen aus Beispiel 31 und 32, um die vorteilhaften Funktionen eines Alkalimetallzusatzes und/oder einer gleichzeitigen Gegenwart von Kohlendioxid in dem Sauerstoff enthaltenden Speisegasstrom herauszustellen.

Tabelle 1

Ergebnisse einer Oxidation von ortho-Toluol (Reaktionsdauer: 60 Minuten)

	Zusatzmetallkomponenten	Quelle der Zusatzmetalle	Konzentration der Zusatzmetalle (Gew. -ppm)	Konzentration des Kohlendioxids in Gasphase (Vol.-%)	Menge des verbrauchten Sauerstoffs (mmol)*		
					20 Min	40 Min	60 Min
Beispiel 31	K	KOAc	98	0	375,6	499,5	552,8
Beispiel 32	K	KOAc	98	14	390,5	526,6	589,3
Vergleichsbeispiel 9	-	-	-	-	368,5	488,1	533,1

* Stöchiometrischer Gesamtsauerstoffverbrauch der Oxidationsreaktion = 848 mmol

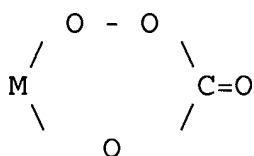
[0087] Zusammenfassend offenbart die vorliegende Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren, bei dem alkyaromatische Verbindungen oder Teilweise oxidierte Zwischenprodukte davon mit dem Katalysatorsystem Co-Mn-Br mit einer oder mehreren Arten Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallzusätzen in einem Essigsäuremedium mit einem Sauerstoffspeisegas, welches eine wesentliche Menge an Kohlendioxid enthält, oxidiert werden.

[0088] Die Oxidationsreaktionen von alkyaromatischen Substraten verlaufen mehr selektiv mit einer viel größeren Geschwindigkeit zur Herstellung von aromatischen Carbonsäureprodukten verbesserter Qualität als das übliche Oxidationsverfahren vom MC-Typ. Die Oxidationsreaktion findet unter Bedingungen statt, die viel milder sind als die des üblichen Verfahrens, und erzeugt aromatische Carbonsäureprodukte höherer Reinheit (die weniger Verunreinigungen wie teilweise oxidierte, d.h. mit Sauerstoff angereicherte Zwischenverbindungen und Nebenprodukte höheren Molekulargewichts usw. enthalten) und besserer Farbeigenschaft (mit verbessertem b-Wert und verbesserter optischer Dichte bei 340 nm) in größerer Ausbeute. In anderen Worten, es wurden die Ausbeute und Qualität des aromatischen Carbonsäureprodukts wie Terephthalsäure bedeutend über die derzeitigen Erwartungen der weltweiten PTA-Hersteller hinaus verbessert, indem die Oxidationsreaktion in einem Essigsäuremedium unter relativ milden Bedingungen in einem Katalysatorsystem geführt wird, welches einen Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallzusatz zu Co-Mn-Br enthält, wobei ein Mischspeisegas Sauerstoff mit oder ohne eine wesentliche Menge an Kohlendioxid enthält. Ein anderes Katalysatorsystem, in dem das Cobalt-Mangan-Brom-System zusätzlich zu Kalium ein Übergangsmetall oder Metall der Lanthanidreihe enthält, wird auch durch die vorliegende Erfindung offenbart. Des Weiteren kann die Oxidationsreaktion der vorliegenden Erfindung zum Reinigen der Produkte eines üblichen Verfahrens vom MC-Typ eingesetzt werden. Zum Beispiel kann, nachdem das Produkt eines üblichen Verfahrens vom MC-Typ (z.B. das Produkt einer Flüssigphasen-Oxidation eines alkyaromatischen Kohlenwasserstoffs unter Verwendung eines Cobalt-Man-

gan-Brom-Katalysators) erhalten worden ist, als Nachoxidationsschritt die Oxidationsreaktion der vorliegenden Erfindung zum Reinigen des Produkts zur Entfernung von Verunreinigungen eingesetzt werden. Mehr spezifisch, kann zum Beispiel die Oxidationsreaktion der vorliegenden Erfindung zum Reinigen von Rohterephthalsäure-Produkten oder Rohisophthalsäure-Produkten, die als Verunreinigungen teilweise oxidierte Zwischenverbindungen enthalten, angewendet werden, um im wesentlichen reine Terephthalsäure und Isophthalsäure zu erhalten. Des weiteren können die durch die Oxidationsreaktion der vorliegenden Erfindung hergestellten aromatischen Carbonsäuren zur Herstellung von Polyestern oder anderen Produkten verwendet werden.

[0089] Abschließend wird erwähnt, dass durch diese Erfindung zum ersten Mal entdeckt wurde, dass Kohlendioxid zusammen mit Sauerstoff bei dem MC-Typ-Oxidationsverfahren von Alkylaromaten wie para-Xylol als Co-Oxidans wirkt. Diese Befunde führten zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren wie Terephthalsäure in hoher Ausbeute und von bemerkenswert verbesserter Qualität.

[0090] Insbesondere wurde bei der vorliegenden Erfindung gefunden, dass (a) CO_2 die oxidierenden Eigenschaften von O_2 mit dem Co-Mn-Br-Katalysator zu ändern vermag, (b) die Oxidationsgeschwindigkeit vergrößert wird (d.h., die katalytische Aktivität erhöht wird), (c) die Oxidation mehr selektiv für das Zielprodukt wird (d.h. erhöhte Selektivität), (d) die Verteilung des Reaktionsprodukts dramatisch geändert wird (d.h. Bildung eines reineren Produkts), (e) viel geringere Mengen teilweise oxidierte Produkte in dem End-Säureprodukt zu finden sind (somit kann die vorliegende Erfindung für ein Reinigungsverfahren von Rohterephthalsäure und Rohisophthalsäure verwendet werden), (f) unter identischen Reaktionsbedingungen (im Vergleich mit dem üblichen Verfahren vom MC-Typ) die zum Erzielen der gleichen Umsetzung (Aktivität) erforderliche Reaktionstemperatur viel geringer ist (in anderen Worten, es kann die gleiche Ausbeute an Produkt bei viel geringeren Temperaturen erzielt werden, oder es kann die Produktausbeute bei der gleichen Temperatur viel höher sein, so dass ein viel kleinerer Reaktor benötigt wird, was zu einem wirtschaftlich viel günstigerem Verfahren führt), (g) im Reaktor eine höhere Konzentration an O_2 eingesetzt werden kann, ohne dass eine Explosion oder ein Verkohlen verursacht werden (d.h. ein sicherer Betrieb ist möglich), und (h) weniger Verkohlen auftritt, was eine erhöhte Selektivität für das Hauptzielprodukt TPA fördert. Es wird vermutet, dass diese Befunde der Erzeugung einer für die Oxidationsreaktion sehr aktiven Sauerstoffspezies zugeschrieben werden können (wobei die Sauerstoffspezies mehr aktiv als diejenige ist, die durch molekularem Disauerstoff (O_2) vorgesehen wird), welche aus einem Zwischenkomplex einer Peroxocarbonatform in der gleichzeitigen Gegenwart von CO_2 und O_2 über einem Katalysator vom MC-Typ (Cobalt-Mangan-Brom) entsteht, wobei vermutet wird, dass das Peroxocarbonat die folgende Struktur aufweist



in der M Mn oder Co ist.

[0091] Die experimentellen Ergebnisse weisen auch darauf hin, dass die gleichzeitige Gegenwart von Alkalimetall oder Erdalkalimetall den Oxidationsmechanismus unter Einbeziehung der vorstehenden aktiven Peroxocarbonat-Spezies fördert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer aromatischen Carbonsäure, mit den Schritten:
oxidierende Umsetzung einer alkylaromatischen Verbindung oder eines teilweise oxidierten Zwischenprodukts davon mit einem Speisegas, welches Sauerstoff und Kohlendioxid enthält, unter Verwendung eines Katalysators, welcher (a) Cobalt, Mangan und Brom und (b) ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthält, die in einem Lösungsmittel gelöst sind, welches eine aliphatische Carbonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Katalysator des weiteren ein Übergangsmetall oder Lanthanidmetall umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Übergangsmetall oder Lanthanidmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zirconium, Hafnium, Cer, Eisen, Molybdän, Chrom und Wolfram.
4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Konzentration des Kohlendioxids 1 bis 80 Vol.-% des Speisegases beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Konzentration des Kohlendioxids 5 bis 50 Vol.-% des Speisegases beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Speisegas kein inertes Verdünnungsmittel enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Konzentration des Kohlendioxids 1 bis 80 Vol.-% des Speisegases beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Konzentration des Kohlendioxids 5 bis 50 Vol.-% des Speisegases beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Speisegas kein inertes Verdünnungsmittel enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Kohlendioxid mit einer Gaseinblasvorrichtung in eine oder mehrere Zonen eines Reaktors in eine Gasphase oder flüssige Phase entweder periodisch, intermittierend oder kontinuierlich zugegeben wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Kohlendioxid mit dem Speisegas vermischt wird oder das im Reaktionsabgas verbleibende Kohlendioxid durch Kondensation rückgewonnen und zum Vorsehen des für die Oxidationsreaktion benötigten Kohlendioxids im Kreislauf rückgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die alkyларомatische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus para-Xylol, meta-Xylol, ortho-Xylol, Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol), Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol), Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol), Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol, Dimethylnaphthalin, 4,4'-Dimethylbiphenyl und Toluol.
13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das teilweise oxidierte alkyларомatische Zwischenprodukt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus para-Toluylsäure, meta-Toluylsäure, ortho-Toluylsäure, para-Tolualdehyd, meta-Tolualdehyd, ortho-Tolualdehyd, 4-Carboxybenzaldehyd, 3-Carboxybenzaldehyd und 2-Carboxybenzaldehyd.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das teilweise oxidierte alkyларомatische Zwischenprodukt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 4-Carboxybenzaldehyd, 3-Carboxybenzaldehyd, para-Toluylsäure und meta-Toluylsäure.
15. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die aromatische Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Naphthalindicarbonsäure, Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid, Trimesinsäure, Pyromellitsäuredianhydrid, Benzolpentacarbonsäure, Benzolhexacarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure und Benzoesäure.
16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem die aromatische Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid und Pyromellitsäuredianhydrid.
17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die aromatische Carbonsäure Terephthalsäure ist.
18. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetall oder Erdalkalimetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr und Ba.
19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem das Alkalimetall oder Erdalkalimetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na, K und Cs.
20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem das Alkalimetall oder Erdalkalimetall K ist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 18 bis 20, bei dem das Alkalimetall oder Erdalkalimetall von einer Metallverbindung geliefert wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Acetat, Acetathydrat, Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid, Carbonat, Carboxylat, Alkoxid, Azid, Naphthenat, Oxalat, Octanoat, Acetylacetonat, Hydroxid, Nitrat, Borat und Oxid.
22. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Molverhältnis von Alkalimetall oder Erdalkalimetall zu Brom

von 0,001 bis 3 beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Lösungsmittel von 2 bis 25 Gew.-% Wasser enthält.

24. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die aromatische Carbonsäure Terephthalsäure ist, das Speisegas Sauerstoff und 5 bis 50 Vol.-% Kohlendioxid enthält, die alkylaromatische Verbindung para-Xylol ist, das teilweise oxidierte Zwischenprodukt davon para-Toluylsäure ist und der Katalysator durch kombinieren von Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat, Bromwasserstoff und Kaliumacetat hergestellt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem die einzige Bromquelle in dem Katalysator, der bei dem Oxidationsschritt eingesetzt wird, aus der einen Verbindung Bromwasserstoff besteht.

26. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem para-Xylol in dem Oxidationsschritt oxidiert wird.

27. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem para-Toluylsäure in dem Oxidationsschritt oxidiert wird.

28. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die aromatische Carbonsäure Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid ist, das Speisegas Sauerstoff und 5 bis 50 Vol.-% Kohlendioxid enthält, die alkylaromatische Verbindung ortho-Xylol ist und der Katalysator durch kombinieren von Cobaltacetattetrahydrat, Manganacetattetrahydrat, Bromwasserstoff und Kaliumacetat hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen