

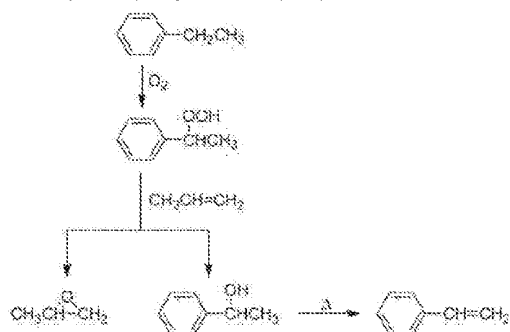
一种用于有机物氧化的装置和方法

技术领域

本发明涉及一种有机物例如乙苯或异丙苯或环己烷氧化的方法，特别是涉及一种使乙苯与含氧气体接触反应制备乙苯氢过氧化物的方法。

背景技术

环氧丙烷 (PO) 与苯乙烯 (SM) 联产法 (即 PO/SM 法) 是目前生产环氧丙烷的最佳工艺之一。PO/SM 法主要包括三个步骤：① 乙苯与空气接触氧化生成乙苯氢过氧化物 (EBHP)；② EBHP 将丙烯氧化为环氧丙烷，而自身被还原为苯基甲基醇；③ 苯基甲基醇脱水生成苯乙烯。其反应路线可用式 (1) 表示：



其中，乙苯氧化制备乙苯氢过氧化物是 PO/SM 法的关键。由于乙苯氧化生成 EBHP 的同时，EBHP 会进一步发生串联副反应，导致 EBHP 选择性降低，因此，工业过程中乙苯单程转化率一般低于 10%。

目前工业应用的乙苯氧化反应器主要为卧式鼓泡塔反应器。美国专利 US4066706、US4262143 公开了一种卧式反应器，采用挡板将反应器分隔成 5-10 个区域，乙苯反应液从一侧进入反应器，依次通过各个区域后由另一侧排出，空气由底部鼓入相应区域，与乙苯接触发生反应后从顶部排出。

上述反应器虽广泛用于有机物过氧化反应中，但仍存在气体和液体接触不充分的问题。壳牌公司曾公开报道 (Chemical Engineering Science, 62 (2007) 5495-5502) 在该类反应器中部分区域存在氧气缺乏现象，导致设备生产能力下降。

另外，有机物氧化过程一般遵循自由基机理，在反应初期需要一定的引发时间。卧式反应器在正常操作过程中大部分流体沿水平方向流动，液相返混较低，这一特点虽有利于提高反应选择性，但同时导致反应初期反应速率较低，引发时间较长，造成设备产能减小。

针对上述卧式反应器存在的技术问题，需要寻求一种新型反应系统，改进乙苯氧化反应器的性能，以避免现有卧式反应器的相关问题。

发明内容

本发明的目的在于提供一种有机物氧化的装置和方法，特别是提供一种使液体乙苯与含氧气体接触反应的装置和方法。

为达到上述目的的一个方面，本发明提出的技术方案如下：

一种用于有机物氧化的装置，其中，所述装置包括立式鼓泡反应器和连接至所述立式鼓泡反应器反应产物出口的卧式鼓泡反应器，所述卧式鼓泡反应器内设有沿其轴向排布的多段反应隔室，相邻反应隔室之间设有液相通道。

本发明通过立式鼓泡反应器和卧式鼓泡反应器的组合实现，首先包含一台立式鼓泡反应器，立式应理解为与水平面基本垂直。该立式鼓泡反应器包括在所述反应器下部设置的液体入口和气体入口，以及在所述反应器上部设置的液体出口和气体出口，例如设置在所述反应器上部侧面的液体出口以及在所述反应器顶部的气体出口；所述立式鼓泡反应器内沿纵向设有允许流体通过的导流筒。在一种实施方式中，导流筒宜设置在使导流筒中心线与立式鼓泡反应器轴线重合的位置。所述导流筒可以具有多种形状，例如，所述导流筒可以具有圆形、矩形、正方形或椭圆形截面，优选具有圆形截面的管式导流筒。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，所述导流筒高度为所述立式鼓泡反应器高度的 10-90%，优选 20-80%，更优选 40-70%，比如 50% 或 60%；所述导流筒截面积占反应器截面积的 5-60%，优选 10-25%，比如 15%、20% 或 40%。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，所述立式鼓泡反应器内还

设有连接至所述气体入口的第一气体分布器，所述第一气体分布器的分布孔分布在所述导流筒内部或所述导流筒与反应器内壁间的环隙，这种分布孔的布置方式可以使导流筒内以及导流筒与反应器内壁间环隙区域的气含率呈现出明显的差异，由此导致的两区域流体密度差可以促使流体在两区域间形成环流运动，该环流运动有利于强化立式鼓泡反应器中的液体返混，缩短反应引发所需时间。所述气体分布器可以是本领域技术人员熟知的任何形式，例如环形分布器、支管形分布器等。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，所述立式鼓泡反应器内壁上设有位于液体出口处的立式反应器出口溢流堰，并且所述导流筒的上端低于所述立式反应器出口溢流堰。

对于卧式鼓泡反应器，卧式水平应理解为与水平面基本平行。所述卧式鼓泡反应器的轴向两端分别设有反应液入口和反应液出口，各段反应隔室的下端设有反应气入口、上端设有反应气出口、内部设有连接反应气入口的第二气体分布器。所述第二气体分布器一般可以为多孔管，开孔孔径可选 1-15mm，优选 2-6mm，开孔率可选 0.01-10%，优选 0.02-3%，比如 1%、2%。当单个反应隔室内存在多根气体分布多孔管时，所述多孔管可以在反应器底部同一水平面上均匀分布或沿反应器底部弧线均匀分布，优先沿反应器底部弧线均匀分布。

所述反应隔室通过设置在所述卧式鼓泡反应器内的隔板隔开，所述液体通道为开设在所述隔板上的液相通道，优选为开设在所述隔板底部的液相通道，其可以避免反应器底部容易出现液体流动死区，以促进制备乙苯氢过氧化物的过氧化反应。本领域技术人员理解，所述液相通道的形状可以为圆形、矩形、弓形或其他任何形状，优选圆形。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，所述反应隔室内设有至少一个垂直的沿正常操作中液体流动方向设置的挡板，所述挡板底部不高于所在反应隔室的气体分布器，例如，每个反应隔室包含两个垂直的沿正常操作中液体流动方向设置的具有导流板的挡板。正常操作中液体由卧式鼓泡反应器一端流向另一端，因此，挡板沿反应器一端到相对端的方向设置。所述两个挡板相对于卧式鼓泡反应器的中心线呈对称设置。

在一种实施方式中，所述挡板上还设有多个开孔并且挡板底部离所述卧式鼓泡反应器的内壁的距离不小于 50mm，所述挡板高度为所述卧式鼓泡反应器高度的 10-70%，更优选为 20-50%，比如 30%或 40%。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，所述挡板的侧面设有多个倾斜向下的导流板，在一种实施方式中，所述多个导流板的面积之和与挡板面积之和的比为 0.01-0.15，优选为 0.05-0.1；在一种实施方式中，所述导流板为舌形。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，所述立式鼓泡反应器与所述卧式鼓泡反应器内可以留有足够的气相空间，以避免过氧化物随气相夹带进入其他设备，所述气相空间高度应不小于 0.5m，比如 0.8m、1m 或 1.2m，其中，所述气相空间高度是指反应器的气体出口与下方液面之间的距离。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，在所述立式鼓泡反应器的不同高度上也分别设有其它备用液体出口，这些备用液体出口可以需要的时候开启，以便控制液位、调节反应停留时间。

根据本发明的装置，在一种实施方式中，本发明的用于有机物氧化的装置还包括液体分布器，所述液体分布器设置在所述立式鼓泡反应器的下部，例如导流筒的下方，用于使自所述液体入口引入的原料均匀分布。

为达到上述目的的另一个方面，本发明提出的技术方案如下：将如上所述的装置用于乙苯与含氧气体接触制备乙苯氢过氧化物。

根据本发明的方法，用于乙苯与含氧气体接触制备乙苯氢过氧化物时，液体乙苯由立式鼓泡塔反应器下部进入该反应器，含氧气体同样通过立式鼓泡塔反应器下部进入，并经气体分布器分散到液体反应液中，液体乙苯与含氧气体并流通过所述立式鼓泡反应器，在此过程中乙苯与含氧气体接触反应生成乙苯氢过氧化物，气相物质由反应器顶部排出，液体反应物经反应器上部立式反应器出口溢流堰流出立式反应器；

根据本发明的方法，由立式鼓泡反应器流出的液体反应物从卧式鼓

泡反应器一端进入所述卧式鼓泡反应器，含氧气体由所述卧式鼓泡反应器的底部经第二气体分布器分散到液体反应物中，液体反应物与含氧气体在所述卧式鼓泡反应器中形成错流流动，在此过程中乙苯与含氧气体接触并继续进行反应生成乙苯氢过氧化物，气相物质由所述卧式鼓泡反应器顶部排出，与立式鼓泡反应器的气相物质混合后进入后续乙苯回收工序，液体反应物由所述卧式鼓泡反应器的另一端排出后进入后续工序；

一般而言，所述卧式鼓泡反应器中沿纵向间隔设置多块隔板，从而将所述卧式鼓泡反应器分成横向排列的多个独立反应隔室，其中，相邻的反应隔室之间设置有液相通道，以便流体可以从一个隔室进入另一隔室继续进行反应。这些独立的反应隔室可以在不同条件下操作例如反应温度或含氧气体流量等。

根据本发明的方法，立式鼓泡塔及其内导流筒的设置，可以强化液相返混，提高反应体系中自由基的浓度，大幅减弱壁效应造成自由基湮灭的影响，缩短反应引发所需时间，减少引发阶段副产物的生成，提高EBHP选择性。但由于乙苯过氧化过程中串联副反应的存在，过高的EBHP浓度也会导致EBHP选择性下降，因此，为获得最优的产物选择性，应控制反应引发阶段乙苯氢过氧化物浓度，即立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度。在一种实施方式中，将所述立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度可以控制在0.5%-1.5%，优选1%-1.5%，比如0.6%、0.8%、0.9%、1.2%、1.3%或1.4%。

在一种实施方式中，若卧式鼓泡反应器包含N个反应隔室（即卧式鼓泡反应器中所实际使用的反应隔室），反应系统出口乙苯氢过氧化物浓度为C，立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度应控制在 $\frac{C}{N+1}$ 的80%-95%之间。

本发明通过含有导流筒的立式鼓泡反应器与含有整流挡板的多隔室卧式鼓泡反应器巧妙组合，使乙苯氧化反应引发阶段在强返混条件下进行，而常规反应阶段在逐渐降温和弱返混条件下进行，同时严格控制强返混部分即立式鼓泡反应器中的乙苯氢过氧化物浓度，构建了符合乙苯氧化反应特性的高效生产方法，以改善反应效率和选择性。

附图说明

图1是用于乙苯与含氧气体接触制备乙苯氢过氧化物方法的一种实施方式的示意图。

图2是卧式鼓泡反应器中导流挡板的一种实施方式的示意图。

上述附图中，1. 立式鼓泡反应器，2. 下部封头，3. 上部封头，4. 导流筒，5. 第一气体分布器，6. 立式反应器出口溢流堰，7. 立式反应器气体入口，8. 立式反应器液体入口，9. 立式反应器气相出口，10. 立式反应器液体出口，11. 卧式鼓泡反应器，12. 左端封头，13. 右端封头，14. 隔板，15. 第二气体分布器，16. 卧式反应器出口溢流堰，17. 反应气入口，18. 反应液入口，19. 反应液出口，20. 反应气出口，21. 反应隔室，22. 液流通道，23. 气相总管，24. 挡板，25. 导流板。

具体实施方式

以下将结合附图和实施例对本发明做进一步的详细说明，但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下，根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更，均应包含在本发明的范围内。

如图1所示，本发明的用于有机物氧化的装置包括立式鼓泡反应器1和连接至所述立式鼓泡反应器1反应产物出口的卧式鼓泡反应器11，所述卧式鼓泡反应器11内设有沿其轴向排布的多段反应隔室21，相邻反应隔室21之间设有液相通道22。本发明由立式鼓泡反应器1和卧式鼓泡反应器11组合实现，首先在立式鼓泡反应器1中完成反应引发，然后在卧式鼓泡反应器11中进行常规反应阶段。

所述立式鼓泡反应器与水平面基本垂直设置，其包括设置在反应器下部封头2的液体入口8和气体入口7，设置在所述反应器上部侧面的液体出口10（即反应产物出口）以及设置在所述反应器顶部的气相出口9。

所述立式鼓泡反应器1内沿纵向设有允许流体通过的导流筒4，优选沿正常操作中通过立式鼓泡反应器1的液流方向设置导流筒4。在正常操作过程中，通过立式鼓泡反应器1的液流方向是从下部液体入口8到上部液体出口10，因此，导流筒4由立式鼓泡反应器1下部到上部设置。

另外，在所述立式鼓泡反应器 1 的不同高度上也分别设有其它备用液体出口，这些备用液体出口可以需要的时候开启，以便控制液位、调节反应停留时间。在一个实施例中，导流筒 4 宜设置在使导流筒 4 中心线与立式鼓泡反应器 1 中心轴线重合的位置。在一个实施例中，本发明的用于有机物氧化的装置还包括液体分布器（图中未示出），所述液体分布器设置在所述立式鼓泡反应器的下部，例如导流筒 4 的下方，用于使自所述液体入口 8 引入的原料均匀分布。

所述导流筒 4 可以具有多种形状，例如，所述导流筒 4 可以具有圆形、矩形、正方形或椭圆形截面，优选具有圆形截面的管式导流筒。

所述导流筒 4 高度可以在较大的范围内变化。一般来说，导流筒 4 高度可以为立式鼓泡反应器 1 高度的 10-90%，优选 20-80%，更优选 40-70%。导流筒 4 截面积也可以在较大范围内变化，一般来说，导流筒 4 截面积可以占反应器 1 截面积的 5-60%，优选 10-25%。

所述立式鼓泡反应器 1 内壁上设有立式反应器出口溢流堰 6，所述立式反应器出口溢流堰 6 固定至反应器内壁上的液体出口处，本领域技术人员理解其下端应低于所述液体出口、上端应高于所述液体出口，以形成溢流；并且所述导流筒的上端低于所述立式反应器出口溢流堰 6 的上端。

所述立式鼓泡反应器 1 内还设有连接至所述气体入口 7 的第一气体分布器 5，含氧气体由立式鼓泡反应器 1 下部进入，经第一气体分布器 5 分散至液体反应物中。所述第一气体分布器 5 可以是本领域技术人员熟知的气体分布器形式，例如环形分布器、支管形分布器等。

所述第一气体分布器 5 的分布孔全部设置在导流筒 4 内或者导流筒 4 与立式鼓泡反应器 1 内壁间的环隙，优选后者。这种分布孔的布置方式可以使导流筒 4 内部以及导流筒 4 与反应器内壁环隙区域的气含率呈现出明显差异，由此导致的两区域流体密度差可以促使流体在两区域间形成环流运动，该环流运动有利于强化立式鼓泡反应器 1 中的液体返混，缩短反应引发所需时间。

所述第一气体分布器 5 的开孔孔径可选 1-15mm，优选 2-6mm，比如

3、4 或 5mm, 开孔率可选 0.01-10%, 优选 0.02-3%, 比如 1%、2%或 2.5%。

所述卧式鼓泡反应器 11 呈卧式筒体结构, 基本与水平面平行设置, 其包括设置在反应器左端封头 12 的反应液入口 18, 设置在右端封头 13 的反应液出口 19、设置在反应器底部的反应气入口 17 以及在该反应器顶部的反应气出口 20, 以及多个反应隔室 21, 其中, 沿液体流动方向的最末反应隔室内的反应液出口 19 处还可以设有卧式反应器出口溢流堰 16。一般而言, 所述卧式鼓泡反应器 11 中沿纵向间隔设置多块隔板 14, 以便将所述卧式鼓泡反应器 11 分成横向排列的多个独立反应隔室 21, 其中, 相邻的反应隔室 21 之间设置有液相通道 22, 以便流体可以从一个反应隔室进入另一隔室继续进行反应。这些独立的反应隔室 21 可以通过诸如调节进气温度和组成以便在不同条件 (例如反应温度或含氧气体流量等) 下操作。

本领域技术人员理解, 包含多个反应隔室 21 的卧式鼓泡反应器 11 也可以等同地设置为包括一个或若干个反应隔室 21 的多台卧式鼓泡反应器 11, 以保证反应隔室 21 总量。

所述液相通道 22 为开设在所述隔板 14 上的液相通道, 例如位于所述隔板 14 顶部的液相溢流型通道和/或设置在所述隔板底部的液相连通通道, 特别优选地, 所述液相通道 22 为设置在所述隔板 14 底部的液相连通通道, 其可以避免反应器底部容易出现的液体流动死区, 以促进制备乙苯氢过氧化物的过氧化反应。本领域技术人员理解, 所述液相通道 22 的形状可以为圆形、矩形、弓形或其他任何形状, 优选圆形。

所述液相通道 22 截面积一般占卧式鼓泡反应器 11 的截面积的 0.5%-10%, 优选 1-5%, 比如 2%、3%或 4%。

所述卧式鼓泡反应器 11 的各反应隔室的底部设有第二气体分布器 15。所述第二气体分布器 15 一般为多孔管式气体分布器, 开孔孔径可选 1-15mm, 优选 2-6mm, 比如 3、4 或 5mm, 开孔率可选 0.01-10%, 优选 0.02-3%, 比如 1%、2%或 2.5%。

如本文所述, 卧式鼓泡反应器 11 包含多个独立的反应隔室 21, 这种情况下, 每个反应隔室 21 应包含独立的气体入口 17 和分布装置 (第二

气体分布器 15), 即在每一隔板 14 的每一侧应包括至少一根用于气体分布的多孔管。本领域技术人员将理解所需气体分布多孔管的根数取决于气体流量大小以及进一步的工艺条件。

本发明中, 当反应隔室 21 内的第二气体分布器 15 存在多根气体分布多孔管时, 所述多孔管可以在卧式鼓泡反应器 11 底部同一水平面上均匀分布或沿反应器底部弧线均匀分布, 优选沿反应器底部弧线均匀分布。

所述卧式鼓泡反应器 11 中每个反应隔室 21 包含两个垂直的沿正常操作中液体流动方向设置的挡板 24, 优选沿卧式鼓泡反应器 11 轴线方向设置。正常操作中液体由卧式鼓泡反应器 11 一端流向另一端, 因此, 挡板 24 沿反应器一端到相对端的方向设置。所述两个挡板 24 相对于卧式鼓泡反应器 11 的中心轴线呈对称设置, 每块挡板 24 上均设有多个开孔, 比如 2 个, 或 4 个、8 个等, 开孔率 3%~8%, 比如 5%, 每块挡板侧面设有两块每个挡板开孔处设有倾斜向下的导流板 25, 其倾斜角度 (与挡板夹角) 可以为 15~60°, 比如 30° 或 45°。

所述挡板 24 可以显著改善卧式反应器中气体的趋壁现象, 可大幅减小气体间的返混, 避免反应器中心部分形成贫氧区。这种设置可有效减弱乙苯氢过氧化物的分解, 提高反应选择性。挡板 24 上的导流板 25 可以促进挡板两侧流体的混合, 在避免气体返混的同时保证反应器隔室内液体温度和浓度的均匀。

挡板 24 的高度可以在较大的范围内变化, 一般来说, 挡板 24 高度为反应器直径的 10-70%, 优选 20-50%, 比如 40%。挡板 24 底部应不高于临近气体分布多孔管, 且所述挡板的底部离所述卧式鼓泡反应器的内壁的距离不小于 50mm, 比如 80mm 或 100mm。

所述挡板 24 的导流板 25 为舌形结构, 在一个实施例中, 所述导流板液体流通截面积与挡板截面积之比为 0.01-0.15, 优选 0.05-0.1。

所述立式鼓泡反应器与所述卧式鼓泡反应器间可以存在一定的高度差, 以保证立式反应器出口液体可以依靠重力流入卧式反应器。所述立式鼓泡反应器与所述卧式鼓泡反应器内可以留有足够的气相空间, 以避免过氧化物随气相夹带进入其他设备, 所述气相空间高度应不小于 0.5m,

比如 0.8m、1m 或 1.2m，其中，所述气相空间高度是指反应器的气体出口与下方液面之间的距离。

进行乙苯过氧化反应时，液体乙苯由立式鼓泡塔反应器 1 下部液体入口 8 进入该反应器 1，含氧气体通过立式鼓泡塔反应器 1 下部气体入口 7 进入，并经第一气体分布器 5 分散到液体反应液中，液体乙苯与含氧气体并流通过所述立式鼓泡反应器 1，在此过程中乙苯与含氧气体接触反应生成乙苯氢过氧化物，气相物质由反应器顶部气相出口 9 排出，液体反应物经反应器上部溢流堰 6 进行初步脱气后由液体出口 10 流出立式鼓泡反应器 1；导流筒 4 内外气含率的差异可以促进反应器中液体的混合，增加反应器下部自由基含量，缩短反应引发所需时间。

由立式鼓泡反应器 1 流出的液体反应物从卧式鼓泡反应器 11 一端反应液入口 18 进入所述卧式鼓泡反应器 11，含氧气体由所述卧式鼓泡反应器的底部反应气入口 17 进入，经第二气体分布器 15 分散到液体反应物中，液体反应物与含氧气体在所述卧式鼓泡反应器 11 中形成错流流动，在此过程中乙苯与含氧气体接触并继续进行反应生成乙苯氢过氧化物，气相物质由所述卧式鼓泡反应器 11 顶部反应气出口 20 排出，与立式鼓泡反应器 1 的气相物质混合后经气相总管 23 后进入后续乙苯回收工序，液体反应物在所述卧式鼓泡反应器 11 的另一端流经卧式反应器出口溢流堰 16 后由液体出口 19 排出，进入后续工序。

为获得最优的产物选择性，应控制反应引发阶段乙苯氢过氧化物浓度，即立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度，例如通过控制其进气温度和/或进气量等实现浓度调节。在一种实施方式中，将所述立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度可以控制在 0.5%-1.5%，优选 1%-1.5%，比如 0.6%、0.8%、0.9%、1.2%、1.3%或 1.4%。或者，在一种实施方式中，若卧式鼓泡反应器包含 N 个反应隔室，反应系统出口乙苯氢过氧化物浓度为 C，立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度应控制在 $\frac{C}{N+1}$ 的 80%

-95%之间，比如 82%、85%、88%、90%或 92%。

反应时，液体乙苯与含氧气体反应的温度一般为 100-220℃，优选 120-160℃，比如 130、140 或 150℃。当温度低于 120℃时，反应速率过低。当温度高于 160℃副反应的反应速率显著加快，从而降低了乙苯氢过氧化物的选择性。为进一步提高氢过氧化物的选择性，过氧化反应可采用逐级降温操作，从而最小化副产物的生成。因此，在反应初期可以控制过氧化反应温度为 150-160℃，即可以控制立式鼓泡反应器温度为 150-160℃，而后期则逐渐将反应温度降低至 120-150℃，比如 130 或 140℃，即，可以控制卧式鼓泡反应器中不同反应隔室的温度沿液体流动方向逐渐降低，优选地，相邻反应隔室的温差为 1-3℃。乙苯与含氧气体反应的压力不是该过程的关键因素，一般可在 1-8 barG 之间操作。

以下结合实施例进一步说明本发明。

实施例 1

使用如图 1 所示的装置，其中立式鼓泡反应器 1 直径约 0.8 米，总高度约 3 米，导流筒 4 直径 0.3 米，高度 1.2 米，气体分布器 5 为环管形气体分布器，分布孔布置在导流筒和反应器内壁之间，开孔孔径 2mm，开孔率 0.02%；卧式鼓泡反应器 11 直径约 1.6 米，长度约 3.66 米。采用三个隔板 14 将反应器分为四个反应隔室 21，隔板 14 底部留有直径 110 mm 的液体流动通道 22。每个隔室 21 中含有 4 根气体分布多孔管，气体分布多孔管沿反应器下部弧线均匀对称分布，开孔直径 2mm，开孔率 0.05%。如图 2 所示，在最外部两根气体分布多孔管的内侧设有对称的两块垂直挡板，挡板高度为卧式鼓泡反应器直径的 30%，底部距离反应器内壁 50mm。每块挡板上设置 8 个矩形液体流动开孔（开孔率 5%）。

本实施例操作中，反应物绕过卧式鼓泡反应器第一隔室，即立式鼓泡反应器的液体出料直接进入卧式鼓泡反应器的第二隔室。通过液体入口 8 以 1.6 吨/小时的流量将含有 0.02wt%乙苯氢过氧化物的乙苯反应液加入上述反应器以依次流经所述立式鼓泡反应器 1 和卧式鼓泡反应器 11 的第二至第四反应隔室，同时将氧气含量约 15wt%的气体（氧气和氮气

混合物) 通过气体入口 7 和 17 通入反应器, 总气体流量约为 300 千克/小时。控制反应器操作温度均为 138℃, 反应器气相空间压力约 3.5 barG。

采用上述条件, 在反应器液相出口可获得乙苯氢过氧化物含量约为 7.5wt% 的反应液混合物, 立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度约为 1.39%, 乙苯氢过氧化物总选择性约为 87.3%。

对比例 1

绕过实施例 1 中的立式鼓泡反应器, 即, 含有 0.02wt% 乙苯氢过氧化物的乙苯反应液直接通过卧式鼓泡反应器反应液入口 18 以 1.6 吨/小时的流量进入卧式鼓泡反应器第一隔室, 然后依次流经后续三个隔室, 其余条件与实施例 1 相同, 重复实施例 1 的实验。

在此条件下, 反应器液相出口乙苯氢过氧化物含量约为 7.1wt% 的反应液混合物, 乙苯氢过氧化物选择性约为 87.4%。

因此, 虽然实施例 1 与对比例 1 所用反应器体积相等, 与对比例 1 相比, 实施例 1 所使用的反应器组合可以获得更高的反应转化率, 同时选择性没有明显差异。

实施例 2

将实施例 1 中导流筒 4 直径改为 0.5 米, 导流筒高度 1.0 米, 将卧式鼓泡反应器中气体分布器开孔率改为 10%, 重复实施例 1 中实验, 控制立式鼓泡反应器温度 138℃, 卧式鼓泡反应器第二隔室反应温度 136℃, 第三隔室反应温度 135℃, 第四隔室反应温度 134℃, 反应器气相空间压力约 3.5 barG。

采用上述条件进行实验, 反应器液相出口可获得乙苯氢过氧化物含量约为 7.3wt% 的反应液混合物, 立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度为 1.33%, 乙苯氢过氧化物选择性约为 88.4%。

对比例 2

绕过实施例 2 中的立式鼓泡反应器, 即, 将含有 0.02wt% 乙苯氢过

氧化物的乙苯反应液直接通过卧式鼓泡反应器反应液入口 18 以 1.6 吨/小时的流量进入卧式鼓泡反应器第一隔室，然后依次流经后续三个隔室，其余条件与实施例 2 相同，重复实施例 2 的实验。

在此条件下，反应器液相出口乙苯氢过氧化物含量约为 6.9wt% 的反应液混合物，乙苯氢过氧化物选择性约为 88.3%。

因此，虽然实施例 2 与对比例 2 所用反应器体积相等，与对比例 2 相比，实施例 2 所使用的反应器组合可以获得更高的反应转化率，同时选择性没有明显差异。

实施例 3

采用与实施例 1 相同的反应器结构，在本实施例中从立式反应器流出的液相直接进入卧式反应器第一隔室，然后依次流经第二、三、四隔室。在本实施例中通过调节反应器液位使总停留时间仍保持与实施例 1 相同。其他反应条件均与实施例 1 相同，重复实施例 1 的实验。

上述条件下，在反应器液相出口可获得乙苯氢过氧化物含量约为 7.2wt% 的反应液混合物，立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度约为 1.21%，乙苯氢过氧化物总选择性约为 88.7%。

对比例 3

采用与实施例 3 相同的反应器结构，但降低立式反应器中液体停留时间至实施例 3 中立式反应器液体停留时间的 30%，同时适当提高卧式反应器中液位，以保证液体总停留时间与实施例 3 相同，在上述条件下重复实施例 3 的实验。

上述条件下，反应器液相出口乙苯氢过氧化物的含量约为 6.77wt%，乙苯氢过氧化物选择性约为 88.9%，立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度为 0.21wt%。

比较实施例 3 与对比例 3 表明，相同反应条件下，当立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度降低至 0.21wt% 时，虽然乙苯氢过氧化物的选择性略有升高（88.7% 提高至 88.9%），但乙苯氢过氧化物浓度下降较

多 (7.2wt%降至 6.9wt%), 导致反应器生产能力降低。

对比例 4

采用与实施例 3 相同的反应器结构, 但延长立式反应器中液体停留时间至实施例 3 中立式反应器液体停留时间的 120%, 同时适当降低卧式反应器中液位, 以保证液体总停留时间与实施例 3 相同, 在上述条件下重复实施例 3 的实验。

上述条件下, 反应器液相出口乙苯氢过氧化物的含量约为 7.4wt%, 乙苯氢过氧化物选择性约为 86.1%, 立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度为 2.0wt%。

比较实施例 3 与对比例 4 表明, 相同反应条件下, 当立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度增大至 2.0wt%时, 虽然乙苯氢过氧化物的浓度升高 (7.2wt%提高至 7.4wt%), 但乙苯氢过氧化物选择性大幅下降 (88.7%降至 86.1%), 导致低附加值生成量较大, 装置经济性下降。

实施例 4

采用与实施例 2 相同的反应器结构, 在本实施例中从立式反应器流出的液相直接进入卧式反应器第一隔室, 然后依次流经第二、三、四隔室。控制立式鼓泡反应器温度 138°C, 卧式鼓泡反应器第一隔室反应温度 137°C, 第二隔室反应温度 136°C, 第三隔室反应温度 135°C, 第四隔室反应温度 134°C, 反应器气相空间压力约 3.5 barG。各反应区域液位仍维持与实施例 2 相同, 因此, 与实施例 2 相比, 本实施例中液相停留时间增加约 25%。

采用上述条件进行实验, 反应器液相出口可获得乙苯氢过氧化物含量约为 8.6wt%的反应液混合物, 立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度约为 1.4%, 乙苯氢过氧化物选择性约为 86.9%。

权利要求书

1、一种用于有机物氧化的装置，其特征在于，所述装置包括立式鼓泡反应器和连接至所述立式鼓泡反应器反应产物出口的卧式鼓泡反应器，所述卧式鼓泡反应器内设有沿其轴向排布的多段反应隔室，相邻反应隔室之间设有液相通道。

2、根据权利要求1所述的装置，其特征在于，所述立式鼓泡反应器包括在所述立式鼓泡反应器下部设置的液体入口和气体入口，以及在所述反应器上部设置的液体出口和气体出口；所述立式鼓泡反应器内沿纵向设有允许流体通过的导流筒。

3、根据权利要求2所述的装置，其特征在于，所述导流筒高度为所述立式鼓泡反应器高度的10-90%，优选20-80%，更优选40-70%；所述导流筒横截面积占反应器横截面积的5-60%，优选10-25%。

4、根据权利要求2或3所述的装置，其特征在于，所述立式鼓泡反应器内还设有连接至所述气体入口的第一气体分布器，所述第一气体分布器的分布孔分布在所述导流筒内部或所述导流筒与立式鼓泡反应器内壁间的环隙。

5、根据权利要求2-4中任一项所述的装置，其特征在于，所述立式鼓泡反应器内壁上设有位于液体出口处的立式反应器出口溢流堰，并且所述导流筒的上端低于所述立式反应器出口溢流堰的上端。

6、根据权利要求2-5中任一项所述的装置，其特征在于，所述卧式鼓泡反应器的轴向两端分别设有反应液入口和反应液出口，各段反应隔室的下端设有反应气入口、上端设有反应气出口、内部设有连接反应气入口的第二气体分布器；

所述反应隔室通过设置在所述卧式鼓泡反应器内的隔板隔开，所述液体通道为开设在所述隔板上的液相通道，优选为开设在所述隔板底部的液相通道。

7、根据权利要求6所述的装置，其特征在于，所述反应隔室内设有至少一个垂直的沿正常操作中液体流动方向设置的挡板，所述挡板底部不高于所在反应隔室的第二气体分布器，优选地，所述挡板上设有多个开孔并且挡板底部离所述卧式鼓泡反应器的内壁的距离不小于50mm，所述挡板高度为所述卧式鼓泡反应器高度的10-70%，更优选为20-50%。

8、根据权利要求7所述的装置，其特征在于，所述挡板的侧面设有多个倾斜向下的导流板，优选地，所述多块导流板的面积之和与挡板面积之和的比为0.01-0.15，进一步优选为0.05-0.1；更优选地，所述导流板呈舌形。

9、根据权利要求1-8中任一项所述的装置，其特征在于，所述立式鼓泡反应器与所述卧式鼓泡反应器内的气相空间高度不小于0.5m。

10、一种用于有机物氧化的方法，其特征在于，将权利要求1-9中任一项所述的装置用于乙苯与含氧气体接触制备乙苯氢过氧化物。

11、根据权利要求10所述的方法，其特征在于，将所述立式鼓泡反应器出口乙苯氢过氧化物浓度控制在0.5%-1.5%，优选1%-1.5%。

12、根据权利要求10或11所述的方法，其特征在于，在包含N个反应隔室的卧式鼓泡反应器的反应液出口获得浓度为C的乙苯氢过氧化物，则将其立式反应器出口过氧化物浓度控制在 $\frac{C}{N+1}$ 的80%-95%之间。