



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월07일

(11) 등록번호 10-2727963

(24) 등록일자 2024년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 51/265 (2006.01) B01J 10/00 (2017.01)

B01J 19/00 (2018.01) B01J 19/24 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01) C07C 51/487 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 51/265 (2013.01)

B01J 10/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7029210

(22) 출원일자(국제) 2016년03월11일

심사청구일자 2021년03월09일

(85) 번역문제출일자 2017년10월12일

(65) 공개번호 10-2017-0128462

(43) 공개일자 2017년11월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/021912

(87) 국제공개번호 WO 2016/149060

국제공개일자 2016년09월22일

(30) 우선권주장

14/657,523 2015년03월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US07816556 B

US20070293699 A1

(73) 특허권자

알펙 폴리에스테르, 에스.에이. 데 씨.브이.

멕시코 누에보 레온 66265 산 페드로 가르차 가르

시아 콜 발레 델 캄페스트레 피소 16 토레 수르

리카르도 마르가인 넘버 444

(72) 발명자

원더스 앨런 지

미국 텍사스주 75080 리차드슨 오버크릭 드라이브

2506

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 33 항

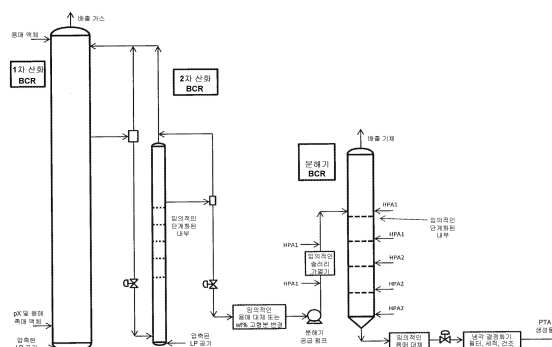
심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 기포탑 반응기 기반 분해기 및 그 사용 방법

(57) 요약

기포탑 반응기 산화 공정으로, 파라-자일렌의 산화로부터 얻은 조질 테레프탈산 슬러리를 분해하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 수평 배플에 의해 한정된 하나 이상의 분리 구역을 갖는 하나 이상의 기포탑 반응기에서 수행되고, 분해 시스템을 통한 입자 유동이, 다른 오염물 생성물의 형성을 최소화하면서 부분 산화 중간체의 테레프탈산으로의 전환을 최대화시키도록 제어된다. 테레프탈산의 형성을 지원하기 위해 온도, 산소 유동 및 함량뿐만 아니라 다른 공정 및 장비 변수가 상기 공정 동안 제어된다. 상기 분해 방법을 수행하도록 구조화된 기포탑 분해 시스템도 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 19/006 (2013.01)

B01J 19/242 (2013.01)

C07C 51/43 (2013.01)

C07C 51/487 (2013.01)

C07C 63/26 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하나의 기포탑(bubble column) 반응기에 수직으로 배열된 일련의 적어도 2개의 산화 분해(oxidative digestion) 구역;

제 1 최상부 분해 구역의 하부 부분에 위치한 반응물 유입구;

상기 제 1 최상부 분해 구역 및 상기 제 1 최상부 구역의 수직으로 아래에 직렬로 연결된 적어도 하나의 구역으로의 산소 기체 공급 유입구;

상기 제 1 최상부 구역과 수직으로 아래의 제 2 구역 사이에 위치한 적어도 하나의 수평 배플(baffle);

상기 제 1 최상부 구역 아래에 하나 초과인 구역이 존재할 때, 각각의 수직으로 인접한 구역들 사이에 위치한 적어도 하나의 수평 배플; 및

적어도 하나의 기포탑의 저부(bottom)에 위치한 생성물 슬러리 배출구

를 포함하는 조절 테레프탈산의 정제를 위한 산화 분해 시스템으로서,

이때 각각의 산소 기체 공급부는, 산소 기체를 기포 유동으로서 상기 구역에 공급하는 기체 분배기 유닛(unit)을 포함하고,

각각의 수평 배플은, 다수의 개방 영역을 갖는 다수의 역(inverted) "V" 형상의 경사진 표면을 갖는 트레이를 포함하는,

산화 분해 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

산소 함량 모니터링 시스템을 갖는 배기 기체 출구를 더 포함하는 산화 분해 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기포탑의 총 높이가 16 내지 40미터인, 산화 분해 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

모든 구역의 직경이 동일하며 1.0미터 내지 8.0미터인, 산화 분해 시스템.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 최상부 구역의 수직으로 아래에 배치된 3 내지 5 개의 구역을 포함하는 산화 분해 시스템.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 최상부 구역의 높이 대 직경 비가 1/1 내지 4/1인, 산화 분해 시스템.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수평 배플은 복수의 측방향으로(laterally) 이격된 배플 부재(member)를 포함하는, 산화 분해 시스템.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 측방향으로 이격된 배플 부재는 각각, 원통형인 노출된 외부 표면을 포함하는, 산화 분해 시스템.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 수평 배플은 역 V-형상의 상향(upwardly-facing) 노출된 외부 표면을 포함하는, 산화 분해 시스템.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

각각의 수평 배플은, 상기 배플의 총 수평 면적의 25 내지 75%의 개방 영역을 포함하는, 산화 분해 시스템.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 시스템에는 기계적 교반이 없는, 산화 분해 시스템.

청구항 12

대류 유동(convection flow)을 위해 구조화된 제 1 기포탑 반응기(BCR) 유닛; 및

상기 제 1 BCR 유닛에 이어 직렬로 플러그-유동(plug-flow)을 위해 구조화된 적어도 하나의 제 2 BCR 유닛을 포함하는, 조질 테레프탈산의 정제를 위한 기포탑 분해 시스템으로서,

상기 제 1 BCR 유닛은

상기 제 1 BCR 유닛의 중앙 수직 위치에 있는 슬러리 유입구;

상기 슬러리 유입구 아래의 산소 함유 기체 유입구;

상기 제 1 BCR 유닛의 저부(bottom)의 슬러리 배출구;

산소 함량 모니터가 장착된, 상기 제 1 BCR 유닛 정상부(top)의 배기기체 배출구; 및

임의적으로, 상기 기체 유입구와 상기 슬러리 배출구 사이의 수평 배플을 포함하고,

적어도 하나의 제 2 BCR 유닛은

각 구역이 임의적으로 산소 기체 유입구를 구비한, 1 내지 5개의 수평으로 분리된(segregated) 구역;

각 구역들 사이의 수평 배플;

최상부 구역 내의 슬러리 유입구; 및

상기 제 2 BCR 유닛의 저부의 슬러리 배출구

를 포함하고, 이때 적어도 하나의 구역에는 산소 기체 유입구가 구비된, 기포탑 분해 시스템.

청구항 13

제 1 항 또는 제 12 항에 따른 시스템에서 수행되는 조질 테레프탈산의 정제 방법으로서,

a) 수성 아세트산을 포함하는 용매 액체 및 하나 이상의 중금속 화합물을 포함하는 촉매 시스템 중의, 테레프탈산, 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 포함하는 조질 테레프탈산 입자의 분해기(digester) 공급 슬러리를

수득하는 단계;

b) 기포탑 시스템의 제 1 분해 구역에 상기 분해기 공급 슬러리를 공급하는 단계;

c) 상기 제 1 분해 구역에 유입하기 전에 또는 상기 제 1 분해 구역 내에 있을 때, 상기 분해기 공급 슬러리를 150℃ 내지 280℃의 온도로 가열하는 단계;

d) 상기 제 1 분해 구역에 산소를 포함하는 기체를 공급하는 단계로서, 이때 상기 제 1 분해 구역의 정상부 근처에서 상승하는 기체의 공탐(superficial) 속도가 0.1cm/s 내지 8cm/s의 범위인, 단계;

e) 조절 테레프탈산 입자를 상기 아세트산에 적어도 부분적으로 용해시켜, 상기 입자로부터 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 적어도 일부 방출시키고, 용해된 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 산소에 노출시켜 테레프탈산으로의 산화를 수행하고 제 1 단계 분해기 슬러리를 얻는 단계;

f) 상기 제 1 단계 분해기 슬러리를, 임의적으로는 제 1 분해 구역의 수직으로 아래에 위치하는 제 2 분해 구역으로 통과시키는 단계;

g) 상기 제 2 분해 구역의 하부 부분(lower portion)으로 산소를 포함하는 기체를 공급하는 단계로서, 이때 상기 제 2 분해 구역으로의 상기 기체의 공급 속도는 상기 제 1 분해 구역으로의 공급 속도 미만인, 단계;

h) 상기 입자로부터 추가의 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 용해 및 방출시키고, 용해된 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 산소에 노출시켜 테레프탈산으로 추가 산화시키고, 제 2 단계 분해기 슬러리를 수득하는 단계;

i) 임의적으로, 상기 제 2 단계 분해기 슬러리를, 상기 제 2 분해 구역과 유사하게 구조화되고 임의적으로 제 2 분해 구역의 수직으로 아래에 위치한 하나 이상의 추가 분해 구역을 통해 이동시키는 단계;

j) 생성된 테레프탈산 결정 슬러리를 최종 분해 구역으로부터 제거하는 단계; 및

k) 수득한 테레프탈산 결정 입자를 분리하는 단계

를 포함하는, 정제 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 제 2 분해 구역에서 상승하는 기체의 공탐 속도가 1 cm/초 미만인, 정제 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 조절 테레프탈산의 평균 입자 크기가 20 내지 150 마이크론인, 정제 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 조절 테레프탈산의 BET 표면적이 0.6 내지 4.0 m²/g인, 정제 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 제 1 분해 구역에서의 상기 입자의 체류 시간이 10 내지 60 분인, 정제 방법.

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 제 1 분해 구역에서의 분해기 공급 슬러리의 온도가 180 내지 230℃인, 정제 방법.

청구항 19

제 13 항에 있어서,

적어도 하나의 분해 구역의 온도가, 1차 산화 시스템으로부터 얻어진 분해기 공급 슬러리의 온도보다 적어도 10℃ 더 높은, 정제 방법.

청구항 20

제 13 항에 있어서,

제 1 및 제 2 분해 구역에서의 테레프탈산 입자의 총 체류 시간이 60 내지 120 분인, 정제 방법.

청구항 21

제 13 항에 있어서,

건조 기준 측정에 따를 때 배기 기체 중의 산소 함량이 6 체적% 이하인, 정제 방법.

청구항 22

제 13 항에 있어서,

상기 분해기의 배출구에서 테레프탈산 입자의 평균 입자 크기가 60 내지 100 마이크론인, 정제 방법.

청구항 23

제 13 항에 있어서,

모든 분해 구역에 대해 합산된 기체 혼합력(mixing power)이 0.2 Watt/kg 슬러리 미만인, 정제 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

모든 분해 구역에 대해 합산된 기체 혼합력이 0.05 Watt/kg 슬러리 미만인, 정제 방법.

청구항 25

제 13 항에 있어서,

상기 기포탑 내의 최대 시간-평균, 면적 평균 기포 체류량(hold-up)이 6% 미만인, 정제 방법.

청구항 26

제 13 항에 있어서,

상기 기포탑의 적어도 하나의 구역 내의 최대 시간-평균, 면적 평균 기포 체류량이 2% 미만인, 정제 방법.

청구항 27

제 13 항에 있어서,

고체, 액체 및 조합된 슬러리 상(phase) 각각에 대한 전체 분해 체류 시간 분포(RTD)가 0.35 미만의 누적 질량 분율(CMF)(0.5) 및 0.80 초과 CMF(1.5)를 갖는, 정제 방법.

청구항 28

제 13 항에 있어서,

상기 분해기 공급 슬러리가 초기 산화 출구에서의 온도보다 적어도 10℃ 높은 온도로 먼저 가열된 후 8 분 이내에 제 1 분해 구역을 위한 분자 산소 공급물의 적어도 25%가 상기 분해기 공급 슬러리와 조합되는, 정제 방법.

청구항 29

제 13 항에 있어서,

상기 제 1 분해 구역을 위한 분자 산소 공급물의 적어도 25%가, 상기 분해기 공급 슬러리와 섞인 제 1 분해 구

역으로 공급되는, 정제 방법.

청구항 30

제 13 항에 있어서,

상기 분해기 공급 슬러리의 적어도 50%의 온도가, 상기 기포탑 외부에 위치한 적어도 하나의 비접촉 열 교환기 장치를 사용하여 적어도 10℃ 만큼 증가되는, 정제 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 제 1 분해 구역에 위한 분자 산소 공급물의 적어도 25%가, 외부 열 교환기의 출구 전에 상기 분해기 공급 슬러리와 혼합되는, 정제 방법.

청구항 32

제 13 항에 있어서,

상기 제 1 분해 구역에는 기계적 교반이 없는, 정제 방법.

청구항 33

제 13 항에 있어서,

상기 제 2 분해 구역 및 임의적인 하나 이상의 추가 분해 구역에 기계적 교반이 없는, 정제 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 경제적으로 효율적이고 에너지 비용, 장비 자본 비용, 유지 보수 및 신뢰성 비용을 감소시키고, 유기 용매 및 방향족 화합물의 탄소 산화물(CO 및 CO₂)로의 과-산화(over-oxidation)를 최소한으로 갖거나 또는 전혀 갖지 않는, 유용한 순도 및 입자 크기 분포를 갖는 정제된 테레프탈산 입자를 얻기 위해, 조절 테레프탈산 입자를 산화적으로 분해시키는 방법 및 이 방법을 수행하기 위한 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 테레프탈산은 다양한 응용 분야에서 상업적으로 중요한 원료이며, 그 중 주요한 것은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 생산이다. PET는 병, 섬유 및 포장재와 같은 제품을 만들기 위해 전 세계적으로 많이 사용되는 잘 알려진 플라스틱이다.

[0003] 테레프탈산은 통상적으로 파라-자일렌의 액상 산화에 의해 제조된다. 전형적인 액상 산화 공정에서는, 액상 공급물 스트림 및 기상 산화기 스트림이 1차 산화 반응기로 도입되어 상기 반응기 내에서 다상 반응 매질을 형성한다. 1차 반응기로 도입된 액상 공급물 스트림은 파라-자일렌을 포함하고, 기상 산화기 스트림은 분자 산소를 포함한다. 1차 반응기 내로 도입된 분자 산소의 적어도 일부는 기체로서 반응 매질의 액상에 용해되어 액상 반응을 위한 산소 이용 가능성을 제공한다. 다상 반응 매질의 액상의 일부분이 불충분한 농도의 분자 산소를 포함하는 경우(즉, 반응 매질의 특정 부분이 "산소 결핍된" 경우), 바람직하지 않은 부반응이 불순물을 생성할 수 있고/있거나 의도된 반응의 속도가 지연될 수 있다. 반응 매질의 액상이 산화가능한 화합물을 너무 적게 포함하는 경우, 반응 속도가 과산화 반응에 비해 바람직하지 않게 느릴 수 있다. 또한, 반응 매질의 액상이 산화가능한 화합물을 과도한 농도로 포함하는 경우, 추가적인 바람직하지 않은 부반응이 불순물을 생성할 수 있다.

[0004] 액상에 존재하는 용매는 일반적으로 아세트산 및 물과 같은 저 분자량 유기산을 포함한다. 용매가 재순환되는 생산 시스템에서, 용매는 예를 들어 파라-톨루알데하이드, 테레프탈알데하이드, 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA), 벤조산, 파라-톨루산, 파라-톨루산 알데하이드(4-메틸벤즈알데하이드), 알파-브로모-파라-톨루산, 이소프탈산, 프탈산, 트라이멜리트산, 폴리방향족 화합물 및/또는 현탁된 미립자와 같은 소량의 불순물을 포함할 수 있다.

[0005] 파라-자일렌의 부분 산화에 통상적으로 사용되는 촉매 시스템은 코발트, 브롬 및 망간을 포함하는 균질 액상 촉

매이다.

- [0006] 1차 산화 반응을 위한 기포탑 반응기의 사용은 종래의 연속 교반 탱크 반응기에 비해 많은 장점을 제공하며, 기포탑 반응기를 사용하는 산화 공정은 예를 들어 US 7,355,068, US 7,371,894, US 7,568,361, US 7,829,037, US 7,910,769, US 8,501,986, US 8,685,334 및 US 8,790,601에 기재되어 있으며, 그 내용을 본원에 참고로 인용한다. 기포탑 반응기는, 비싸고 신뢰할 수 없는 기계 장비를 필요로 하지 않으면서 반응 매질의 교반을 제공한다. 기포탑 반응기는 전형적으로, 반응 매질이 수용되는 기다란 수직 반응 구역을 포함한다. 반응 구역에서의 반응 매질의 교반은 주로, 반응 매질의 액상을 통해 상승하는 기체 기포의 자연 부력에 의해 제공된다. 기포탑 반응기에서 제공되는 자연 부력 교반은 기계적 교반 반응기에 비해 설비 전력, 자본 및 유지 보수 비용을 감소시킨다. 또한, 기포탑 반응기와 관련된 움직이는 기계 부품의 실질적인 부재는, 기계적 교반 반응기에 비해 기계적 고장이 덜 발생하는 산화 시스템을 제공한다.
- [0007] 파라-자일렌의 액상의 부분 산화에서, 1차 산화 반응기로부터 회수된 생성물은 전형적으로, 조질 테레프탈산(CTA)의 미립 고상 및 모액을 포함하는 슬러리이다. CTA는 상대적으로 높은 수준의 불순물(예: 4-카복시벤즈알데하이드, 파라-톨루산, 플루오렌 및 기타 착색제)을 포함하고 있어서 PET 생산을 위한 공급 원료로 적합하지 않다. 따라서, CTA는 전형적으로, CTA 입자를 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 생산에 적합할 수 있는 정제된 테레프탈산(PTA) 입자로 전환시키는 정제 공정을 거친다. 최근의 상업적 실시에서, CTA의 추가 정제는 종종 수소화 공정 또는 산화 분해 공정에 의해 수행된다.
- [0008] CTA를 PTA로 전환시키는 통상적인 수소화 공정은 다음의 단계를 포함할 수 있다: (1) CTA 포함 슬러리의 모액을 물로 대체하는 단계, (2) CTA/물 슬러리를 가열하여 CTA를 물에 용해시키는 단계, (3) CTA/물 수용액을 촉매적으로 수소화하여 불순물을 보다 바람직한 및/또는 용이하게 분리가 가능한 화합물로 전환시키는 단계, (4) 수소화된 용액으로부터 다중 결정화 단계를 통해 테레프탈산을 임의적으로 침강시키는 단계, 및 (5) 결정화된 PTA를 잔류 액체로부터 분리하는 단계.
- [0009] 효과적임에도 불구하고, 이러한 유형의 통상적인 정제 공정은 매우 비쌀 수 있다. 통상적인 CTA 정제 방법의 높은 비용에 기여하는 개별 인자는, 예를 들어, 물에서의 CTA의 용해를 촉진시키는데 필요한 열 에너지, 수소화에 필요한 촉매, 수소화에 요구되는 수소 스트림, 일부 테레프탈산의 수소화에 의해 야기되는 수율 손실 및 다중 단계 결정화에 필요한 다중 용기를 포함한다.
- [0010] 대안적으로, CTA는, 일반적으로 "분해기(digester)"로 지칭되는 일련의 추가 산화 반응기에서 PTA로 전환될 수 있다. 전형적으로 이러한 시스템에서 초기 산화 반응 모액에서의 CTA 입자의 초기 슬러리는 약 10 내지 약 50 중량%의 고체 CTA 입자를 함유할 수 있고, 나머지는 액체 모액이다. 1차 산화 반응기로부터 회수된 초기 슬러리에 존재하는 고체 CTA 입자는 약 400ppmw 내지 약 15,000ppmw의 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA)를 포함할 수 있다. 초기 산화 반응기 시스템은, 원칙적으로 액상의 산화가능한 화합물의 대다수를 산화시키기 위한 1차 산화 반응기, 및 임의적으로, 분해기에 들어가기 전에 원칙적으로 액상의 산화가능한 화합물을 폴리싱 전환시키기 위한 적어도 하나의 2차 산화 반응기 모두를 포함할 수 있다.
- [0011] 전형적으로, 초기 산화 반응기 시스템으로부터 회수된 CTA 슬러리는, 1차 산화 반응기 및 임의적인 2차 산화 반응기에서 사용된 것보다 약간 더 높은 온도에서 추가 산화 반응이 수행되는 분해기 유닛의 시스템으로 이송된다. 임의적으로, CTA 입자의 슬러리는 분해기 유닛으로 진행하기 전에 용매 치환 단계를 거칠 수 있으며, 이때 대체된 용매는 방향족 불순물의 농도가 감소되고/되거나 촉매 및 물의 농도가 변경되고, 이는, 분해기 유닛에서 산화 촉매 작용에 보다 적합하도록 재조정된다. 임의적으로, CTA 슬러리 중 고체의 질량 분획이, 분해기 유닛으로 들어가기 전에, 용매 치환의 유무에 관계없이 조정될 수 있다.
- [0012] 1차 산화 반응기에서 비교적 신속하고 비균질적인 침강에 의해 얻어진 CTA 입자는 전형적으로, 높은 다공도, 넓은 표면적 및 작고 불균일한 입자 크기를 비롯한 비교적 큰 정도의 결정 결함을 가지며, 건조된 CTA는 전형적으로 CSTR 산화에서 얻어진 CTA보다 낮은 벌크 밀도를 나타낸다. 또한, 상대적으로 신속하게 침강된 CTA 입자는 전형적으로, 초(super)-평형 농도의, 결합된 폴리방향족 중 및 불완전한 산화 중간체를 비롯한 많은 산화 불순물을 포함한다. 4-CBA 및 파라-톨루산과 같은 불완전한 산화 중간체는 전형적으로 중량 기준으로 수백 내지 수천 ppm의 농도로 발생하기 때문에 특히 곤란하다. 대조적으로, PET와 같은 축합 중합체 형성에서의 PTA의 사용은 가능한 한 낮은 모노-카복실산 중합체 쇄 종결자의 농도를 필요로 하며, PTA 중의 모든 모노-카복실산의 함에 대한 전형적인 상한은 300 ppm이다.
- [0013] 더욱 바람직하게는, 1차 산화로부터의 CTA 슬러리는 분해기에 공급되기 전에 2차 산화 BCR에서 처리된다. US

7,393,973에서와 같이, 후(post) 산화 또는 초기 산화 분해로도 지칭되는 상기 2차 산화의 주된 목적은, 보다 심한 산화 분해 조건에 들어가기 전에 1차 산화로부터의 액상 방향족 산화 중간체의 상당 부분을 TPA로 산화시키는 것이다. 이는, 1차 산화 후 발생한 탄소 산화물에 대한 과-산화의 총량의 유용한 감소를 제공한다.

[0014] 침강된 산화 중간체 불순물을 일련의 분해기에서 산화시킬 수 있도록 하기 위해, 입자를 1차 산화에서보다 고온에 노출시켜 CTA 입자를 적어도 부분적으로 용해시키고, 분해기 유닛에 주입된 추가 분자 산소를 포함하는 액상 산화에 불순물을 노출시킨다. 작은 CTA 입자의 넓은 표면적, 결정 결함 및 초-평형 불순물 농도는, CTA 슬러리 온도가 1차 산화에서 CTA가 형성되는 온도보다 적당히 높은 경우, 테레프탈산의 부분 용해 및 진행(on-going) 재결정화에 대해, 동역학 및 열역학적으로 둘다 유리하다.

[0015] 분해기 시스템에서 수행되는 상기 추가 산화는, CTA 입자 중의 4-CBA의 농도를 감소시키기 위한 것이다. 분해 온도는 1차 산화 온도보다 5℃ 내지 약 90℃ 높을 수 있으며, 전형적으로 약 150℃ 내지 약 280℃ 일 수 있다. 산화적 분해로부터 정제된 생성물은 하나 이상의 결정화 및 재결정화 유닛에서 결정화되고 수집될 수 있다.

[0016] 분해 공정의 제 2 효과에서, 테레프탈산 입자는, 1차 산화의 배출 스트림에서의 CTA 입자에 비해 좁은 입자 크기 분포를 가지는 더 큰 입자를 제공하는 경향이 있는 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)을 겪을 수 있다.

[0017] 분해 공정의 제 3 효과에서, 재결정화된 테레프탈산 입자는, 테레프탈산을 형성하기 위한 촉매적 산화 보정에 저항하는 많은 불순물을 감소된 농도로 포함한다. 이러한 불순물은, 특히 2,6-DCF 및 2,7-DCF와 같은 많은 유색 종을 비롯한 폴리방향족 카복실산 종이 있다. 이러한 감소는, 초기 산화에서보다 더 고온인 실시 온도에 기인한 고상 및 액상 사이의 산화 저항성 불순물의 평형 분포에 보다 더 근접하게 접근한 것과 분해 공정 동안 연장된 재결정화 시간에 의해 야기된다. 임의적인 용매 치환 단계가, 예를 들어 파라-자일렌의 산화로 생성된 물을 제거하기 위해 사용된 용매 탈수화 공정으로부터 증류된 수성 아세트산과 같은 상대적으로 더 순수한 용매를 사용하는 경우, 산화 저항성 불순물의 고상 농도의 감소는 더욱 향상된다.

[0018] 기포탑 분해기(bubble column digesters; BCR)는 기포탑 산화 반응기에 대해 상기 기술된 기계적 이점을 제공한다. 그러나 종래의 다수의 BCR이 직렬 또는 병렬로 사용될 때, 이는, 다수의 칼럼을 공급하고 제어하기 위한 복잡한 배관 시스템뿐만 아니라 대규모의 생산 공장 풋프린트를 초래한다. 또한, CTA 분해 공정 및 BCR 장치의 설계는, 그러나, 분해를 위한 유익한 공정 목표에 도달하는 동안, 초기 산화 BCR과는 다른 다수의 설계 어려움이 있다.

[0019] 이들 분해 공정 설계 목표 중 몇몇은 US 7,393,973에 개시되어 있으며, 그 내용을 본원에 참고로 인용한다. 특히, 본 발명에 대해 주목할 점은, 고체 유입구 근처 및 고체 배출구 근처에서 경쟁하는 공정 목표를 제공하는데 유용한 액상 및 고상을 위한 체류 시간 분포(RTD)의 바람직한 범위, 유입구로부터 고체 배출구로의 공급물 고체의 짧은 통로를 줄이는 수단, 및 부분 산화 중간체의 생성물 TPA로의 원하는 산화를 달성하면서도 탄소 산화물로의 과-산화를 제어하는 수단이다.

[0020] US 7,393,973에 개시된 바와 같이, 고체 용해 속도는, 개시된 기포탑 조건 하에서 초기 산화로부터 수득된 더 큰 분율의 더 작은 입자의 국부적인 농도로 인해, 분해기에 대한 고체 유입구 근처에서 특히 신속하다. 따라서, 고체 배출구 근처와는 대조적으로 고체 유입구 근처에서, 고상으로부터 산화 중간체, 예를 들어 4-CBA, 파라-톨루산의 더 빠른 용해 속도로 인해, 기상으로부터 액상으로의 용해된 산소의 최대 공급 속도에 대한 국부적인 필요성이 있다. 고체 유입구 근처에서 밀접하게 관련된 어려움은, 액상 산화 중간체 예를 들어 4-CBA 및 파라-톨루산의 정상(standing) 농도가 충분히 낮게 유지되어 형성될 PTA가 더 크고 더 열역학적으로 및 동력학적으로 안정한 입자로 너무 많이 재침전되지 않도록, 액체 혼합 회석 및 동시 산화의 적절한 조합에 대한 필요성이다. 또한, 이러한 어려움은, 용해시키는 방향족 산화 중간체의 버스트(burst)를 회석시키고 용해된 분자 산소의 필요한 국부적인 공급 속도를 제공하기 위해, 고체 배출구 영역과 대조적으로, 분해기의 고체 유입구 영역에서의 더 큰 정도의 국부적인 슬러리 혼합 및/또는 폭기를 권고한다. 용해된 산소에 대한 국부적인 공급 속도는, 기체 분자 산소의 더 큰 몰 분율 및 개선된 상간(interphase) 물질 전달 계수(일반적으로, 상간 필름 전달 효과 "k_L"과 계면 영역 특성 "a"의 곱 "k_La"로 나타내어짐)에 대한 더 큰 폭기의 다양한 조합에 의해 제공될 수 있다.

[0021] US 7,393,973에 개시된 또 다른 분해 공정의 어려움은, 초기 산화로부터 공급되는 고체의 짧은-통로 통과를, 그의 분해기 유입 위치로부터 분해기 고체 배출구로 제한할 필요성이다. 짧은-통로 통과 입자는 원하는 농도 이상의 고상 산화 중간체를 담지하므로, 모든 기존 고체 중의 4-CBA와 같은 산화 중간체의 중량 평균 조성을 바람직하지 않게 위쪽으로 변경시킨다. 또한, 짧은-통로 통과 입자는 입자 크기 분포를 바람직하지 않게 넓히고 분해 공정을 빠져나가는 고체 PTA에 대한 다양하게 계산된 평균 입자 크기를 감소시킬 것이며, 이는 PTA 분말 제품의

여과, 세척, 건조 및 벌크 취급에 다양한 정도로 불리하게 영향을 끼친다.

[0022] 분해기에서, 아세트산 및 TPA와 같은 카복실산의 과-산화에 대항하는 방향족 산화 중간체의 형성 탄소 산화물로의 바람직한 산화 사이에서의 균형의 어려움과 과 관련하여, US 7,393,973의 개시 내용은, "산화 분해의 후기 단계는, 매우 낮은 농도의 분자 산소가 기체의 유출물에 존재하는 "산소 결핍된" 조건 하에서 수행된다"고 개시하고 있다. 이것은 또한, 후기 단계의 온도가 초기 단계보다 큰, 온도 차등과 조합된다. 또한, 이 발명에 따르면, "... 분자 산소가 다수의 고도(elevation)에서 분해기에 공급된다..." 및 "... 분해기에 분자 산소를 공급하기 위한 분리된 높이는, 분해 반응 매질의 위쪽 절반에서 적어도 하나의 개구부를 포함하고, 분해 반응 매질의 아래쪽 절반에서 적어도 하나의 개구부를 포함한다"고 개시되어 있다.

[0023] 다중 분해기 유닛 구성은 US 7,393,973에 기재되어 있다. 그러나, 기포탑 기술에만 기초한 분해기 시스템은 기술되어 있지 않다. 이전에 본원에서 언급한 바와 같이, 기포탑 반응기(BCR)는, 높은 자본 비용, 높은 작동 비용 및 높은 작동 및 유지 보수 요건을 갖는 기계적 교반 반응기에 비해 기계적 및 비용 효율성을 제공한다.

[0024] CN 202700501은, "심층 산화"(분해)가 하나 이상의 BCR에서 수행되는 TPA 공정을 기술한다. 기포탑 산화 반응기에서 1차 산화 후, 산화 반응 슬러리는 보다 작은 직경의 "배출 배럴(barrel)"을 통해 전도되고, 여기서 1차 산화 공정이 계속된다. 1차 산화 슬러리는, 배출 배럴로부터, BCR의 저부(bottom)에 산소 함유 기체가 공급되는 제 1 기포탑 "심층 산화 반응기"의 중간부로 이송된다. 제 1 실시양태에서, 오직 하나의 심층 산화 반응기가 사용된다. 제 2 실시양태에서는, 제 1 심층 산화 반응기의 저부로부터 취한 슬러리가, 또한 저부에 공기 유입구를 갖는 제 2 심층 산화 반응기의 중간부 내로 전도된다. 제 1 심층 산화 반응기의 배기 기체는 제 2 심층 산화 반응기의 저부 부근으로 배관되며, 제 2 심층 산화 반응기용 산소 함유 기체의 공급원이다. 양 실시양태 모두에서, 1차 산화 반응기로부터의 배출 기체는, 제 1 심층 산화 반응기로 압축 및 공급되기 전에 주위 공기를 희석하기 위해 사용된다. "산화" BCR(1차 산화기)에 비해 70 내지 80%의 심층 산화 BCR에 대한 특정 체적 비가 5 내지 8 범위의 길이 대 직경 비와 함께 기재되어 있지만, 액체 및 고체 유속과 관련하여 1차 산화기 또는 심층 산화 BCR 용기의 체적에 대한 개시가 없다. 또한, 심층 산화 BCR에서의 CTA 슬러리 유동 또는 용기 직경에 비해, 분자 산소의 유동, 분자 산소의 몰 분율 또는 배출 기체 재순환 + 주위 공기의 합에 포함된 총 기체 화합물의 유동의 적절한 비율에 대한 개시가 없다. 심층 산화 반응기에 제공되는 이러한 기체 유속 및 분자 산소 분율은, 에너지 요구량, 혼합 및 물질 전달 유체 역학, 테레프탈산을 형성하는 파라-톨루산 및 4-CBA의 액상 산화 반응을 포함하는 바람직한 화학 반응, CO 및 CO₂로 카복실산을 낭비하는 탄소 연소 반응, 기계적 교반 부재하의 성장 고체 입자의 침강, 및 심층 산화 BCR 내 고체의 체류 시간 분포 등을 제어하는데 필수적이다. 요약하면, CN 202700501은 CTA를 PTA로 효과적으로 분해 변환하기 위한 3-상 BCR의 규모화 및 설계에 필수적인 기능의 개시가 불충분하다.

[0025] 따라서, 파라-자일렌의 초기 산화에서 얻어진 CTA 슬러리를, 자본 설비, 기계 유지보수, 공정 설비, 원료 손실, 및 분해 산화를 수행하고 양질의 PTA를 생산하기 위한 간단한 설계를 위한 요건이 비용적으로 감소되고 효율적인 기포탑 유닛에서 분해시키는 방법 및 이에 상응하는 구조의 반응기에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0026] 따라서, 본 발명의 목적은, PET의 제조에 필요한 품질 수준으로 테레프탈산을 제공하는 CTA 입자의 효과적이고 효율적인 분해 방법을 제공하는 것이다.

[0027] 본 발명의 목적은, CTA가 PET의 제조에 필요한 품질 수준으로 테레프탈산으로 전환되는 분해 시스템 구조를 제공하는 것이다.

[0028] 상기 및 다른 목적은 본 발명에 의해 제공되며, 이의 제 1 실시양태는 다음 단계를 포함하는 조질 테레프탈산의 정제 방법을 포함한다:

[0029] a) 수성 아세트산을 포함하는 용매 액체 및 하나 이상의 중금속 화합물을 포함하는 촉매 시스템 중의, 테레프탈산, 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 포함하는 조질 테레프탈산 입자의 슬러리를 수득하는 단계;

[0030] b) 실질적으로 기계적 교반이 없는 기포탑 시스템의 제 1 분해 구역에 상기 조질 테레프탈산 슬러리를 공급하는 단계;

[0031] c) 상기 제 1 분해 구역에 유입하기 전에 또는 상기 제 1 분해 구역 내에 있을 때, 상기 조질 테레프탈산 슬러리를 약 150℃ 내지 약 280℃의 온도로 가열하는 단계;

- [0032] d) 상기 제 1 분해 구역에 산소를 포함하는 기체를 공급하는 단계로서, 이때 상기 제 1 분해 구역의 정상부(top) 근처에서 상승하는 기체의 공압(superficial) 속도가 약 0.1cm/s 내지 약 8cm/s 범위인 단계;
- [0033] e) 상기 아세트산에 조질 테레프탈산 입자를 적어도 부분적으로 용해시켜, 상기 입자로부터 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 적어도 일부 방출시키고, 용해된 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 산소에 노출시켜 테레프탈산으로의 산화를 수행하고 제 1 단계 분해기 슬러리를 얻는 단계;
- [0034] f) 상기 제 1 단계 분해기 슬러리를, 임의적으로는 제 1 분해 구역의 수직으로 아래에 위치하고 기계적 교반이 실질적으로 없는 제 2 분해 구역을 통과시키는 단계;
- [0035] g) 상기 제 2 분해 구역의 하부 부분(lower portion)으로 산소를 포함하는 기체를 공급하는 단계로서, 이때 상기 제 2 분해 구역으로의 상기 기체의 공급 속도는 상기 제 1 분해 구역으로의 공급 속도 미만인, 단계;
- [0036] h) 상기 입자로부터 추가의 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 용해 및 방출시키고, 용해된 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 산소에 노출시켜 테레프탈산으로 추가 산화시키고, 제 2 단계 분해기 슬러리를 수득하는 단계;
- [0037] i) 임의적으로, 상기 제 2 단계 분해기 슬러리를, 상기 제 2 분해 구역과 유사하게 구조화되고 임의적으로 제 2 분해 구역의 수직으로 아래에 위치한 하나 이상의 추가 분해 구역을 통해 이동시키는 단계;
- [0038] j) 생성된 테레프탈산 결정 슬러리를 최종 분해 구역으로부터 제거하는 단계; 및
- [0039] k) 수득한 테레프탈산 결정 입자를 단리하는 단계.
- [0040] 제 2 실시양태에서, 본 발명은 산화 분해 시스템을 포함하며, 이는 다음을 포함한다:
- [0041] 적어도 하나의 기포탑 반응기에 배열된 일련의 적어도 2개의 산화 분해 구역;
- [0042] 제 1 분해 구역의 하부 부분에 위치한 적어도 하나의 슬러리 반응물 유입구;
- [0043] 제 1 분해 구역 및 상기 제 1 구역 이후의 직렬로 연결된 적어도 하나의 구역으로의 산소 기체 공급 유입구 (이때, 각각의 산소 기체 공급은, 산소 기체를 기포 유동으로서 상기 구역에 공급하는 기체 분배기 유닛을 포함한다); 및
- [0044] 상기 적어도 하나의 기포탑의 저부에 위치한 생성물 슬러리 배출구.
- [0045] 바람직한 일 실시양태에서, 본 발명은 산화 분해 시스템을 포함하며, 이는 다음을 포함한다:
- [0046] 하나의 기포탑 반응기에 수직으로 배열된 일련의 적어도 2개의 산화 분해 구역;
- [0047] 제 1 최상부 분해 구역의 하부 부분에 위치한 적어도 하나의 슬러리 반응물 유입구;
- [0048] 상기 제 1 최상부 분해 구역 및 상기 제 1 최상부 구역의 수직으로 아래에 직렬로 연결된 적어도 하나의 구역으로의 산소 기체 공급 유입구;
- [0049] 상기 제 1 최상부 구역과 수직으로 아래의 제 2 구역 사이에 위치한 적어도 하나의 수평 배플(baffle);
- [0050] 상기 제 1 최상부 구역 아래에 하나 초과와 구역이 존재할 때, 각각의 수직으로 인접한 구역들 사이에 위치한 적어도 하나의 수평 배플;
- [0051] 상기 적어도 하나의 기포탑의 저부에 위치한 생성물 슬러리 배출구
- [0052] (여기서, 각각의 산소 기체 공급은, 산소 기체를 기포 유동으로서 상기 구역에 공급하는 기체 분배기 유닛을 포함하고,
- [0053] 각각의 수평 배플은, 다수의 개방 영역을 갖는 다수의 역(inverted) 형상의 경사진 표면을 갖는 트레이를 포함한다).
- [0054] 제 3 실시양태에서, 본 발명은
- [0055] 대류 유동(convection flow)을 위해 구조화된 제 1 BCR 유닛; 및
- [0056] 상기 제 1 BCR 유닛에 이어 직렬로 플러그-유동(plug-flow)을 위해 구조화된 적어도 하나의 BCR 유닛
- [0057] 를 포함하는 기포탑 분해 시스템을 제공하며, 이때

- [0058] 상기 제 1 BCR 유닛은
- [0059] 상기 탑의 중앙 수직 위치에 있는 슬러리 유입구;
- [0060] 상기 슬러리 유입구 아래의 산소 함유 기체 유입구;
- [0061] 상기 탑의 저부의 슬러리 배출구;
- [0062] 산소 함량 모니터가 장착된, 상기 탑 정상부의 배기기체 배출구; 및
- [0063] 임의적으로, 상기 기체 유입구와 상기 슬러리 배출구 사이의 수평 배플
- [0064] 을 포함하고,
- [0065] 적어도 하나의 제 2 BCR 유닛은
- [0066] 1 내지 5개의 수평으로 분리된 구역(이때 각 구역은 임의적으로 산소 기체 유입구를 구비함);
- [0067] 각 구역들 사이의 수평 배플;
- [0068] 가장 높은 구역 내의 슬러리 유입구; 및
- [0069] 상기 BCR 유닛의 저부의 슬러리 배출구
- [0070] 를 포함하고, 이때 적어도 하나의 구역에는 산소 기체 유입구가 구비된다.
- [0071] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 실시양태에 따른 산화 분해 시스템은 기계적 교반이 없다.
- [0072] 전술된 설명은 본 발명의 개괄적인 소개 및 요약을 제공하기 위한 것이며, 달리 명시하지 않는 한, 이의 개시내용에 제한을 두고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 바람직한 실시양태는, 추가적인 장점과 함께, 첨부된 도면과 관련하여 취해진 다음의 상세한 설명을 참조하면 가장 잘 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0073] 도 1은, 본 발명의 일 실시양태에 따른 분해기 산화 유닛을 포함하는 파라-자일렌 산화 시스템의 개략도이다.
- 도 2는, 임의적인 실시양태에 따른 분해기 산화 유닛의 개략도이며, 여기서는 2개의 분리된 BCR이 슬러리 상에 직렬 유동으로 사용되며, 각각의 BCR에는 분자 산소의 새로운 공급원이 구비되어 있다.
- 도 3은, 최상부 구역보다 작은 직경을 갖는 하부 구역을 갖는 본 발명의 실시양태에 따른 분해기 산화 유닛의 개략도이다.
- 도 4a는, 본 발명의 일 실시양태에 따른 배플 배열의 수평 관점의 개략도이다.
- 도 4b는 도 4a의 하나의 배플의 수직 관점의 개략도이다.
- 도 5a는 본 발명의 일 실시양태에 따른 또 다른 배플의 수평 관점의 개략도이다.
- 도 5b는 도 5a의 배플의 수직 관점의 개략도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시양태에 따른 슬러리 공급 유입구에 대한 역(inverted) 원뿔형 변류기(deflector) 유닛의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] 본 발명의 설명에서, 단수 표현은 하나 이상을 의미한다. 용어 "및/또는"은 둘 이상의 항목 목록에서 사용될 때, 나열된 항목 중 임의의 하나를 단독으로 사용할 수 있거나 나열된 항목 중 임의의 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 구성이 구성 요소 A, B 및/또는 C를 포함하는 것으로 설명되는 경우, 구성에 A 단독; B 단독; C 단독; A와 B의 조합; A와 C의 조합, B와 C의 조합; 또는 A, B 및 C의 조합이 포함될 수 있다. 용어 "포함하는" 및 "포함한다"는, 이들 용어 이전에 인용된 주제에서 이들 용어 이후에 인용된 하나 이상의 요소로의 전이에 사용되는 개방-종결형 전이 용어로서, 이 전이 용어 이후에 나열된 상기 요소 또는 요소들은 반드시 상기 주제를 구성하는 유일한 요소인 것은 아니다. "갖는", "가지고 있는" 및 "가진"이라는 용어뿐만 아니라 "함유하는" 및 "함유한다"란 용어는, 상기 제공된 "포함하는" 및 "포함한다"로 동일한 개방-종결형 의미를 갖는다.

- [0075] 본원에 사용된, 폭기된 반응 매질의 기체 체류량(hold-up), 기포 체류량, 기체 분율 및 기포 분율은 모두 동일하고, 단순히, 기체 상태에 있는 다중-상 매질의 체적 분율이다. 단위는, 예를 들어 입방미터를 입방미터로 나누어 무차원이거나, 체적%로 표시될 수 있다. 본원에서 사용되는 공탑 기체 속도는, 기체 상태에 있는 다중-상 매질의 구성 요소의 용적 유속을 이들 기체 구성 요소가 흐르는 관 또는 용기의 단면적으로 나눈 값이다. 공탑 기체 속도의 단위는, 입방미터/초를 평방미터로 나누어, 예를 들어 미터/초로 나타내어진다. 공탑 슬러리 속도, 공탑 액체 속도 및 공탑 고체 속도는, 기체 구성 요소 체적 유량을 슬러리 체적 유량, 액체 체적 유량 및 고체 체적 유량으로 각각 대체하여, 유사하게 정의된다. 기체 공탑 속도는 계산된 값이며 모든 기포 또는 기체 구성 요소의 다른 분취량의 실제 공간 속도를 반드시 나타내는 것은 아니라는 점을 아는 것이 중요하다. 이는 다른 공탑 속도에 대해서도 유사하게 적용된다. 액체-고체 밀도 차이 및 중력의 영향이 기존의 지배적인 국소 대류 액체 난류에 비해 상대적으로 더 클 때, 예를 들어, 감소된 액상 난류 및/또는 증가된 고상 입자 크기로 인해 상당한 고체 침강이 있을 때, 상기 액체 공탑 속도 및 고체 공탑 속도가 서로 및 슬러리 공탑 속도와 상이할 수 있음을 관찰하는 것이 중요하다. 본원에서 사용된 "공기"는, 특히 주위 공기, 압축 공기 및 주위 공기 + 재순환된 배출 기체와 같이 추가의 명시적인 표현이 제공되지 않는 한, 임의의 물 분율의 분자 산소를 포함하는 임의의 기체 혼합물을 의미한다.
- [0076] 본 발명과 관련된 특정 파라미터를 정량화하기 위해 수치 범위가 제공되는 경우, 이러한 범위는, 이 범위의 더 작은 값만을 인용하는 청구항 제한뿐만 아니라 이 범위의 더 큰 값만을 인용하는 청구항 제한에 대한 문언적 지지를 제공하는 것으로 해석되어야 한다. 표현된 값은 명시된 한계 내의 범위 및 그 부분 범위도 포함한다.
- [0077] 본 발명에 따르면, US 7,355,068, US 7,393,973, US 7,829,037, US 7,910,769, US 8,501,986, US 8,685,334 및 US 8,790,601에 기재된 바와 같은 1차 산화 작업을 통해 수득된 조질 테레프탈산(CTA)의 슬러리는, 일련의 수직 배열된 구역을 포함하는 칼럼 구조 분해 유닛에서 처리된다. CTA 슬러리는 전술한 바와 같이, 아세트산 매질 중의 테레프탈산, 4-카복시-벤즈알데하이드, p-톨루산을 포함하는 조질 테레프탈산 입자를 포함한다. 분해를 위해, 1차 산화 시스템으로부터 수득된 CTA 슬러리의 온도는 초기 산화로부터 유입되는 슬러리의 온도보다 적어도 5℃ 내지 약 90℃ 높은, 바람직하게는 약 10℃ 내지 약 60℃ 높은, 보다 바람직하게는 약 15℃ 내지 약 40℃ 높은 값으로 증가된다. 초기 산화를 마친 슬러리의 온도는 약 125℃ 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 140℃ 내지 약 185℃, 보다 바람직하게는 약 150℃ 내지 약 175℃의 범위에 있을 수 있다. 따라서, 분해 단계에서 슬러리의 온도는 약 150℃ 내지 약 280℃, 바람직하게는 약 160℃ 내지 약 240℃, 보다 바람직하게는 170℃ 내지 210℃의 범위에 있다. 이러한 온도의 증가는, 분해 유닛 이전에 위치한 가열 유닛에서 또는 수성 아세트산 혼합물 중의 입자의 슬러리의 온도를 증가시키는데 적합한 임의의 방법에 의해 달성될 수 있다.
- [0078] 분해 시의 증가된 온도는 전형적으로, 분해 구역에서의 용매의 증발을 제어하기 위해 1차 및 2차 산화에서보다 더 큰 오버헤드 압력을 포함한다. 적어도 하나의 분해 구역의 오버헤드 배출 기체 압력은, 1차 산화의 오버헤드 배출 기체 압력에 비해 동일한 압력 내지 약 4MPa 더 큰, 바람직하게는 약 0.5MPa 내지 3MPa 더 큰, 가장 바람직하게는 약 1MPa 내지 약 2MPa 더 큰 범위 내에 든다. 바람직하게는, 적어도 하나의 분해 구역의 오버헤드 배출 기체 압력은, 약 0.4MPa 내지 약 8MPa, 약 0.5MPa 내지 약 4MPa, 또는 1MPa 내지 2MPa의 범위이다.
- [0079] 본 발명자들은, 기계식 펌핑 수단이나 임의의 보조 유동 에너지, 예컨대 이덕터(eductor)를 사용하지 않고도, 2차 산화기 BCR에서 전형적으로 반응 매질의 보다 큰 밀도에도 불구하고, 1차 산화기 BCR의 상부 높이에서 보다 낮은 게이지 압력의 위치로부터 2차 산화기 BCR의 보다 낮은 고도에 위치한 더 큰 게이지 압력의 위치로 슬러리를 공급하는 것이 가능함을 발견했다. 또한, 본 발명자들은 1차 산화기로부터 2차 산화기 BCR의 보다 낮은 고도로 CTA 슬러리를 공급하는 것이, 놀랍게도, 결합되고 착색된 폴리방향족 화합물의 형성이 감소되면서도 동시에 탄소 산화물을 형성하는 과-산화 반응이 감소된 액상 방향족 중간체의 증가된 전환의 목적을 최적화하는데 유익하다는 것을 발견했다.
- [0080] 보다 낮은 게이지 압력에서 더 높은 게이지 압력으로의 전달은, 바람직하게는 1차 산화기의 상부 고도로부터 배출된 폭기된 반응 매질을 분리하고 이를 탈기하여 실질적으로 탈기된 슬러리를 형성시킴으로써 달성된다. 보다 바람직하게는, 반응 매질의 탈기는 US 7,371,894의 개시에 따라 최소량의 시간 내에 달성되어, 폴리방향족 및 착색된 불순물을 포함하는 방향족 불순물의 형성을 최소화한다. 내부 또는 외부 탈기 용기가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 반응 매질을 위한 탈기 용기는 1차 산화기의 외부에 있다.
- [0081] 탈기 용기의 하부로부터 배출된 탈기된 슬러리는, 1차 또는 2차 산화기 BCR 중의 폭기된 슬러리보다 고도 미터당 더 큰 벌크 밀도 및 고도 헤드를 갖는다. 따라서, 탈기 용기의 하부로부터의 연결 도관은, 폭기 조건에서 작동할 때 1차 및 2차 산화기 BCR의 임의의 더 낮은 고도로 중력에 의해서만 흐를 수 있다. 본질적으로, 1차 산화

기 BCR에서 위쪽으로 상승하는 기체 및 용매 증기는, 점성 및 표면 장력 등과 상호 작용하는 중력에 따라 상승하는 기체를 통해 1차 산화기 BCR 내에 보유된 슬러리가 연속적으로 아래쪽으로 떨어지더라도, 기체 리프트 유형 펌핑으로 반응 매체를 팽창시킨다.

[0082] 그러나, 공정 제어의 실질적인 문제로서, 1차 산화기를 나가는 탈기 용기의 기저부의 고도, 2차 산화기에서 폭기된 반응 매질의 정상부의 고도, 2차 산화기 BCR 내에서 폭기가 먼저 제공되는 고도 및 2차 산화기 BCR 내 폭기의 정도 간에 특정한 관계를 갖는 것이 유용하고 바람직하다. 이는, 상업적으로 합리적인 크기의 도관 및 유동 제어 요소로 충분한 슬러리 유동을 전달할 수 있도록 보증한다.

[0083] 2차 산화기 BCR에서의 기체 체류량은, 1차 및 2차 BCR 내에서 다양한 유동, 압력, 온도, 레벨의 정상 작동 조건에서 적어도 약 14 체적%, 보다 바람직하게는 적어도 약 20 체적%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 26 체적%, 가장 바람직하게는 적어도 약 32 체적%인 것이 바람직하다. 1차 산화기 BCR의 상부 고도로부터 배출된 슬러리의 충분한 유동 및 제어를 지원하기 위한 고려 사항 이외에, 이러한 폭기 정도는, 2차 산화기 BCR에서 용해된 분자 산소를 공급하기 위한 기체-액체 물질 전달을 지원하는데 유용하다. BCR 중간 높이 고도, 1/4 높이 고도 및 3/4 높이 고도에서 측정되거나 계산될 때 적어도 약 0.04미터/초, 보다 바람직하게는 적어도 약 0.08미터/초, 보다 더 바람직하게는 적어도 약 0.12미터/초, 가장 바람직하게는 적어도 약 0.16미터/초의 공탑 기체 속도를 사용하여, 상기 기체 체류량을 달성하는 것이 바람직하다. 이 공탑 속도는 모든 상승하는 기체의 구성 성분의 체적 유동을 사용하여 계산된다. 예를 들어, O_2 , N_2 , Ar, CO, CO_2 등과 같은 순수 기체 및 아세트산 증기, 수증기 등과 같은 증발된 액체 증기를 고려된 고도에서의 BCR의 단면적으로 나눈 값이다.

[0084] 2차 산화기 BCR에 공급된 슬러리의 적어도 약 25%, 보다 바람직하게는 적어도 약 50%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 75%, 가장 바람직하게는 적어도 약 100%가, 1차 산화기 BCR로부터, 기체 분자 산소가 1차 산화기 BCR에 공급되는 최저 고도보다 적어도 약 12미터, 더 바람직하게는 적어도 약 18미터, 더욱 바람직하게는 적어도 약 24미터, 가장 바람직하게는 약 30미터 위인 고도에서 배출되는 것이 바람직하다.

[0085] 1차 산화기 BCR의 상부 고도로부터 배출된 슬러리의 적어도 약 25 질량%, 보다 바람직하게는 적어도 약 50 질량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 75 질량%, 가장 바람직하게는 적어도 약 100 질량%가, 2차 산화기 BCR로, 기체 분자 산소가 2차 산화기 BCR에 공급되는 최저 고도보다 약 12미터 미만, 보다 바람직하게는 약 8미터 미만, 더욱 바람직하게는 약 4미터 미만, 가장 바람직하게는 약 2미터 미만 위인 고도로 공급되는 것이 바람직하다.

[0086] 2차 산화기 BCR의 정상 작동 레벨이, 기체 분자 산소가 2차 산화기 BCR에 공급되는 최저 고도보다 위로 약 45미터 미만, 보다 바람직하게는 약 40미터 미만, 더욱 바람직하게는 약 35미터 미만, 가장 바람직하게는 약 30미터 미만 및 약 8미터 이상, 더욱 바람직하게는 약 12미터 이상, 더욱 바람직하게는 약 16미터 이상, 가장 바람직하게는 약 20미터 이상인 것이 바람직하다.

[0087] 2차 산화기 BCR의 접선 대 접선 높이는 약 50미터 미만, 보다 바람직하게는 약 45미터 미만, 더욱 바람직하게는 약 40미터 미만, 가장 바람직하게는 약 35미터 미만 및 약 10미터 이상, 보다 바람직하게는 약 14미터 이상, 더욱 바람직하게는 약 18미터 이상, 가장 바람직하게는 약 22미터 이상인 것이 바람직하다.

[0088] 기체 분자 산소가 2차 산화기 BCR에 공급되는 최저 고도는, 기체 분자 산소가 1차 산화기 BCR에 공급되는 최저 고도로부터 수직으로 약 16미터 미만, 보다 바람직하게는 약 12미터 미만, 더욱 바람직하게는 약 8미터 미만, 가장 바람직하게는 약 4미터 미만 위치된 것이 바람직하다.

[0089] 1차 산화기로부터 2차 산화기로의 슬러리 유입의 최고 고도에 있는 슬러리 공급 도관에서의 게이지 압력이, 슬러리 유동이 빠르게 정지될 때, 동일 고도에서 적어도 약 30kPa, 바람직하게는 적어도 약 60kPa, 더욱 바람직하게는 적어도 약 90kPa, 가장 바람직하게는 적어도 약 120kPa 만큼 2차 산화기 BCR 내부의 압력보다 크도록(즉, 예컨대, 마찰 유동 손실, 운동(kinetic) 헤드 압력 손실 또는 제어 요소 압력 손실과 관련된 공급 도관에서의 임의의 압력 손실 없이 측정되거나 계산될 때 상기 슬러리 유입의 최고 고도에서 슬러리 공급 도관 및 2차 산화기 BCR의 내부 사이의 압력 차), 2차 산화기 BCR 내의 정상 작동 레벨 및 정상 기체 체류량에 대한 상기 범위로 부터 조합을 선택하는 것이 바람직하다. 2차 산화기 BCR 내부의 게이지 압력에 비한 슬러리 공급 도관에서의 정적 게이지 압력 (둘다 슬러리가 2차 산화기 BCR에 공급되는 최고 고도에서 측정됨)의 초과는, 운동 헤드 발달, 슬러리 도관에서의 마찰 손실 및 2차 산화기 BCR로의 유입, 및 슬러리의 유속을 조절하는 제어 요소에 이용가능하다. 1차 산화기로부터 2차 산화기로의 슬러리 유속은, 1차 산화기 BCR 내의 폭기된 반응 매질의 레벨, 2차 산화기 BCR 내의 폭기된 반응 매질의 레벨, 1차 산화기 내로의 파라-자일렌의 체적 또는 질량 공급 속도, 및 2차 산화기 내로의 및/또는 밖으로의 슬러리의 질량 또는 체적 유량을 포함하는 적어도 하나의 공정 측정에 대응하

여 바람직하게 조절된다.

[0090] 1차 산화기 BCR로부터 2차 산화기 BCR의 기저부 근처로 슬러리를 공급하는 것의 놀라운 이점은, 용해된 분자 산소의 최대 기체-액체 물질 전달 공급 속도의 영역을, 슬러리 유입 및 배출 고도의 보다 큰 축방향 이격을 제공하는 것과 함께 용해된 분자 산소에 대한 최대 요구량 영역에 매칭시키는 것과 관계가 있다. 예를 들어 슬러리가 중간 고도에서 공급될 때, 용해된 산소에 대한 최대 요구량을 기체 분자 산소의 새로운 공급부에 더 가깝게 배치하거나 또는 용해된 방향족 중간체의 액상 농도를 위아래로 조절하여 용해된 분자 산소에 대한 최대 요구량을 감소시키면, BCR 저부 배출구 내의 방향족 중간체의 농도 또한 바람직하지 않게 증가된다. 기저부 부근에서 상기 슬러리 및 상기 분자 산소의 기체의 공급원을 공급하고 이어서 2차 산화기 BCR 정상부 부근으로부터 상기 슬러리를 배출함으로써, 결합된 폴리방향족 불순물의 감소된 형성, 2차 산화기 BCR 정상부 부근의 과량 분자 산소에 대한 감소된 필요성 및 2차 산화기를 떠나는 슬러리 내의 액상의 부분 산화 중간체의 증가된 전환의 이점을 동시에 달성하는 것이 가능하다. 액상의 부분 산화 중간체의 증가된 전환은, 특히 CTA 슬러리가 용매 교환 작업을 우회하여 분해기에 직접 공급될 때, 후속 분해기 작동에서 감소된 탄소 연소를 제공할 수 있다. 따라서, 2차 산화기 BCR에 대한 기체 분자 산소 공급의 적어도 약 25%, 보다 바람직하게는 적어도 약 50%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 75%, 가장 바람직하게는 적어도 약 100%가, 주 원통 부분의 직경의 1배 이내, 바람직하게는 0.5배 이내, 더욱 더 바람직하게는 0.25배 이내, 가장 바람직하게는 0.1배 이내 및 2차 산화기 BCR 내 최저 고도의 약 0.64미터 이내, 보다 바람직하게는 약 0.32미터 이내, 더욱 더 바람직하게는 약 0.16미터 이내, 가장 바람직하게는 약 0.08미터 이내로 공급되는 것이 바람직하다. 또한, 2차 산화기 BCR에 대한 CTA 슬러리의 공급의 적어도 약 25%, 바람직하게는 적어도 약 50%, 더욱 더 바람직하게는 약 75%, 가장 바람직하게는 적어도 약 100%가, 주 원통 부분의 직경의 3배 이내, 보다 바람직하게는 2배 이내, 더욱 바람직하게는 1배 이내, 가장 바람직하게는 0.5배 이내 및 2차 산화기 BCR 내에 최저 고도의 약 6미터 이내, 보다 바람직하게는 약 4미터 이내, 더욱 바람직하게는 약 2미터가내, 가장 바람직하게는 약 1미터 이내로 공급되는 것이 바람직하다.

[0091] 상기 2차 산화기 BCR이 TPA를 형성하기 위한 파라-자일렌의 부분 산화에 관련된 상기 반응 및 물질 전달 시간 상수에 대하여 완전 혼합형 용기가 아니기 때문에, 상승된 슬러리 배출구에서 액상 산화 중간체의 증가된 전환이 얻어진다. 따라서, 슬러리의 유입구와 배출구가 넓게 이격될 수 있는 경우, 칼럼의 크기를 변경하지 않고도 반응 전환이 향상된다. 2차 산화기 BCR의 슬러리 유입구 및 배출구는 2차 산화기 BCR의 최대 직경의 적어도 8배, 보다 바람직하게는 적어도 약 12배, 더욱 바람직하게는 적어도 약 16배, 가장 바람직하게는 적어도 약 20배 이상으로 수직으로 이격되는 것이 바람직하다. 또한, 2차 산화기 BCR의 슬러리 배출구는, 반응 매질의 정상 시간-평균 작동 레벨 아래의 상기 용기의 주 원통 부분의 최대 직경의 약 8배 이하, 보다 바람직하게는 약 6배 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 4배 이하, 가장 바람직하게는 약 2배 이하에 위치하는 것이 바람직하다. 상기 시간-평균 작동 레벨 위의 상기 용기 체적의 부분은, 상류 및 하류 유속 변동에 대한 응답과 관련된 기체 분리 및/또는 레벨(level) 변경에 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 일 실시양태에서, 2차 산화기 BCR에서의 상기 반응 매질의 정상 시간-평균 작동 레벨은 실질적으로 슬러리 배출구 고도에 위치하며, 이때 상기 용기는 슬러리 오버플로우(overflow) 모드로 작동된다.

[0092] 그러나, 슬러리 유입구 및 배출구 위치를 보다 넓게 이격시키고/시키거나 2차 산화기 BCR 체적을 더 크게 함으로써 제공되는 증가된 축방향 단계화(axial staging)는, 고상 입자로 남아있는 것에 비해 액상 산화에 대한 재순환을 감소시키는 상황을 달성할 수 있다.

[0093] 액상 파라-톨루엔의 과도한 전환을 피하기 위해, 2차 산화기 BCR의 체적을 감소시켜, 자본 비용 및 또한 탄소 산화물에 대한 과-산화의 감소를 제공할 수 있다. 이러한 상황에서, BCR의 H : D 비가 증가하기 위하여 그리고 이로써 남아있는 반응 체적에 대한 더 큰 단계화를 촉진시키기 위하여, 용기 높이 "H"보다 우선적으로 용기 내부 직경 "D"를 감소시키는 것이 종종 바람직하다. 물론, 체적 감소는 2차 산화기 BCR을 빠져나가는 액상 산화 중간체의 농도를 증가시키겠지만, 직경을 감소시킴으로써 용기 체적을 감소시키는 것은, 높이를 감소시킴으로써 체적을 감소시키는 것에 비해 훨씬 약화된 이동을 제공한다. 따라서, 2차 산화기 BCR 내의 반응 매질의 높이 대 직경 비는, 적어도 6:1, 더욱 바람직하게는 적어도 12:1, 더욱 더 바람직하게는 적어도 16:1, 가장 바람직하게는 20 :1의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0094] 또한, US 7,568,361의 개시에 따라 적어도 약 1, 2, 4, 8 개의 "비-오염(non-fouling)" 배플을 사용함으로써 상기 2차 산화기 BCR 내의 액상 산화의 축방향 이격화를 증가시키는 것이 또한 유용하다 (본 명세서의 나머지 부분에서 전반적으로, 이전의 문장에서와 같이, 다중 수치 값의 목록은 바람직한 것부터 가장 바람직한 것까지의 중첩된 범위를 나타냄을 주지해야 한다). 이것은 보다 큰 생산 속도를 위한 크기의 생산 단위(이때 큰 H: D 비율은 과도하게 높은 절대 높이를 나타냄)에서는 점점 중요해지고 있다. 비-오염 배플의 추가는, 2차 산화기

BCR에서 D가 증가하고 H:D가 감소하는 경우에도 양호한 이격화 성능을 유지할 수 있다.

[0095] 새로운 분자 산소의 공급이 적어도 약 2, 8, 16, 32시간 동안 유예된 후에 실현되는 고체의 침강 레벨 위로 이러한 배플의 대다수를 배치하는 것이 일반적으로 바람직하다. CTA 고체가 침강되고 압축된 후, 폭기가 신속하게 재개될 때 배플 수단에 매우 큰 힘이 부여될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 1차 및 2차 산화기 BCR 및 분해기의 전체 설계가, 이 배플 배치가 PTA에 대한 목표 순도를 달성하면서 탄소 산화물의 과-산화를 감소시키는데 유용하다는 것을 나타낼 때, 심지어는 잘 침강된 CTA로도 폭기 시동력(startup force)을 견딜 수 있는 충분한 기계적 내구성을 갖는 비-오염 배플을 제공하는 것이 가능하다.

[0096] 정전 동안 침강된 고체가 갖는 상기 어려움을 완화시키거나 회피하기 위해, 2차 산화기 BCR의 저부 또는 매우 가까운 저부로부터 감소된 압력 배출구로 유도되는 슬러리 배수 도관을 제공하는 것이 또한 바람직하다. 보다 바람직하게는, 이 하부 배수 도관은, 슬러리를 분해기 시스템에 공급하기 위해 사용되는 펌프의 흡입부에 연결된다. 그러나, 이 대안적 도관은 2차 산화기 BCR의 정상 작동 중에는 폐쇄 밸브에 의해 완전히 차단되는 것이 바람직하다.

[0097] 탈기된 슬러리를 1차 산화기에서 2차 산화기 BCR의 기저부 근처로 운반하는 도관에서 정전 침강과 유사한 상황이 존재한다. 더 작은 직경의 슬러리 도관에서의 작동 상황은 더 큰 직경의 BCR에서 보다 상대적으로 더 중요하다. 1차 산화기 BCR에서 폭기가 중단될 때마다, 탈기 용기로부터 연결되는 비교적 큰 가느다란 도관은, 슬러리 측면 배출구 및 탈기 용기 유입구의 고도까지 기체-리프트 슬러리를 공급하는 것이 중단될 수 있다. 그 직후에, 도관 내의 슬러리 유동은, 압력이 2차 산화기 BCR 슬러리 유입구 위치와 균형을 이룰 때 중단될 것이다. 이것이 적어도 약 2, 8, 16, 32시간 동안 발생하는 경우, 공급 도관의 최저 고도 부근에서 불활성 기체를 공급함으로써 공급 도관 내에 남아있는 슬러리를 냉각시키는 것이 바람직하다. 잔류 슬러리를 정상 작동 온도보다 적어도 약 10, 20, 30, 40℃ 아래로 증발 냉각시키기에 충분한 기체를 공급하는 것이 바람직하며, 이는 CTA 고체의 단단한 결합을 상당히 지연시킨다. 2차 산화기 BCR의 배수 동안 또는 후에, 공급 도관을 이의 저부 배출구 도관에 의해 2차 산화기를 통해 배출하는 것이 보다 바람직하다. 임의적으로, 배수 도관은, 슬러리 공급 도관의 최저 고도 부근으로부터, 슬러리를 분해기 시스템에 공급하기 위해 사용되는 펌프의 흡입부에 바로 제공되며, 2차 산화기 BCR을 통과하지 않는다. 또한, 이 배수 도관은 2차 산화기 BCR의 정상 작동 중에 폐쇄 밸브에 의해 완전히 차단되는 것이 바람직하다.

[0098] 공정 정전 및 중단 후에 재가동 작동을 위한 그러한 조항에도 불구하고, 본 발명의 많은 실시양태는 실질적으로 원활하고 연속적인 유동 방식으로 작동되는 것이 바람직하다.

[0099] 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로부터 회수된 슬러리의 액상 내의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는, 2차 산화기 BCR 내로 도입된 슬러리의 액상 내의 파라-톨루산의 시간-평균 농도의 약 50, 10 또는 5% 미만이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로 도입된 슬러리의 액상 내의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는 약 50 내지 약 10,000, 약 100 내지 약 6,000, 또는 500 내지 5,000ppmw 범위이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로부터 회수된 슬러리의 액상 내의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는 약 1,000, 200 또는 60ppmw 미만이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로부터 회수된 슬러리의 액상 중의 4-CBA의 시간-평균 농도는, 2차 산화기 BCR로 도입된 슬러리의 액상 내의 파라-톨루산의 시간-평균 농도의 약 50, 10 또는 5% 미만이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로 도입된 슬러리의 액상 내의 4-CBA의 시간-평균 농도는 약 100 내지 약 6,000, 약 200 내지 약 4,000, 또는 400 내지 3500ppmw 범위이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로부터 회수된 슬러리의 액상 내의 4-CBA의 시간-평균 농도는 약 500, 100 또는 30ppmw 미만이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로부터 회수된 슬러리의 고상에서 4-CBA의 시간-평균 농도는, 2차 산화기 BCR로 도입된 슬러리의 고상에서 4-CBA의 시간-평균 농도의 약 5 내지 약 95, 약 10 내지 약 90, 약 20 내지 약 80, 또는 30 내지 70%의 범위이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로 도입된 슬러리의 고상에서 4-CBA의 시간-평균 농도는, 약 100 내지 약 15,000, 약 400 내지 약 8,000 또는 1,000 내지 6,000ppmw 범위이다. 바람직하게는, 2차 산화기 BCR로부터 회수된 슬러리의 고상에서 4-CBA의 시간-평균 농도는 약 100 내지 약 12,000, 약 300 내지 약 8,000 또는 800 내지 4,000ppmw 범위이다.

[0100] 1차 산화 및 2차 산화의 조합은, 사용되는 경우, 본원에서 초기 산화라 지칭하고 CTA 슬러리 생성물을 초기 슬러리라 지칭한다.

[0101] 분해기 공급물 스트림의 액상에 존재하는 촉매 시스템은, 바람직하게 파라-자일렌의 산화(부분 산화 포함)를 촉진할 수 있는 균질 액상 촉매 시스템이다. 촉매 시스템은 코발트, 브롬 및 망간 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [0102] 코발트가 촉매 시스템에 존재하는 경우, 액상 공급물 스트림에 존재하는 코발트의 양은, 반응 매질의 액상 중의 코발트의 농도가 약 300 내지 6,000ppmw의 범위, 보다 바람직하게는 약 700 내지 약 4,200ppmw의 범위, 가장 바람직하게는 1,200 내지 3,000ppmw의 범위를 유지하도록 하는 것이 바람직하다. 브롬이 촉매 시스템에 존재할 때, 액상 공급물 스트림에 존재하는 브롬의 양은, 반응 매질의 액상 중의 브롬의 농도가 약 300 내지 5,000ppmw의 범위, 보다 바람직하게는 약 600 내지 약 4,000ppmw의 범위, 가장 바람직하게는 약 900 내지 3,000ppmw의 범위를 유지하도록 하는 것이 바람직하다. 망간이 촉매 시스템에 존재할 때, 액상 공급물 스트림에 존재하는 망간의 양은, 반응 매질의 액상 중의 망간의 농도가 약 20 내지 약 1,000ppmw의 범위, 보다 바람직하게는 약 40 내지 약 500ppmw의 범위, 가장 바람직하게는 50 내지 200ppmw의 범위를 유지하도록 하는 것이 바람직하다.
- [0103] 반응 매질의 액상 중의 코발트, 브롬 및/또는 망간의 농도는 시간-평균 및 체적 평균 기준으로 표현될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "시간-평균"은, 적어도 100초의 연속적인 기간에 걸쳐 동등하게 취해진 적어도 10회의 측정치의 평균을 나타낸다. 본원에서 사용된 용어 "체적-평균"은 특정 체적에 걸쳐 균일한 3차원 공간에서 취해진 적어도 10회의 측정치의 평균을 나타낸다. 상기 산화 반응에 도입되는 촉매 시스템에서의 코발트 대 브롬의 중량비(Co: Br)는, 바람직하게는 약 0.25:1 내지 약 4:1의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 3:1의 범위, 가장 바람직하게는 0.75:1 내지 2:1의 범위이다. 상기 산화 반응에 도입되는 촉매 시스템에서의 코발트 대 망간(Co: Mn)의 중량비는, 바람직하게는 약 0.3:1 내지 약 40:1의 범위, 보다 바람직하게는 약 5:1 내지 약 30:1의 범위, 가장 바람직하게는 10:1 내지 25:1의 범위이다.
- [0104] 임의적으로, 초기 산화로부터의 CTA의 초기 슬러리는 상기 분해에 공급되기 전에 용매 교환 작업 또는 슬러리 농도 작업으로 처리될 수 있다. 이러한 임의적인 작업이 사용되는 경우, 공정 목표는 예를 들어, 코발트, 망간, 브롬 및 물의 액상 조성물과 같은 촉매 조성을 조정하는 것, 분해 전에 액상 방향족 산화 중간체의 추가량을 제거하는 것, 쉽게 산화되지 않는 액상 불순물, 예를 들어 6-DCF 및 2,7-DCF를 제거하여 분해된 PTA의 순도 및 백색도를 향상시키는 것, 및 슬러리 내의 고체의 질량 분율을 조절하여 슬러리의 총 체적을 변화시키고/시키거나 슬러리의 유체 역학 특성을 조절하는 것을 포함한다. 이러한 처리 후, 초기 슬러리는 본원에서 CTA의 용매-변환 슬러리로 지칭된다.
- [0105] 이러한 임의적인 용매 교환 작업을 사용할 때, 초기 슬러리의 액상에서 발견되는 용매 및 용해가능한 화합물의 적어도 약 40, 60, 80, 90%를 제거하는 것이 바람직하다. 그 후, 본원의 다른 곳에서 개시되는 바와 같이 고체의 질량 분율을 갖는 재구성된 슬러리를 제공하기 위해, 클리너(cleaner) 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 본원에서 사용된 용어 "클리너 용매"는, 클리너 용매가 첨가되는 슬러리의 액상 중의 전체 촉매 화합물의 농도보다 낮은 전체 촉매 화합물의 액상 농도를 갖는 용매를 의미한다. 바람직하게는, 상기 클리너 용매는, 클리너 용매가 첨가되는 슬러리의 액상에 비해 전체 촉매 화합물의 액상 농도가 약 90, 50, 10 또는 2 중량% 미만이고 및/또는 전체 방향족 화합물의 액상 농도가 약 90, 50, 10 또는 2 중량% 미만이다.
- [0106] 1차 산화와 산화 분해 사이의 용매 교환이 본 발명의 일 실시양태에 따라 실질적으로 제거될 때, 1차 산화로부터 회수된 초기 슬러리 내에 원래 존재하는 초기 액체의 적어도 약 30, 60, 80 또는 95 중량%가, 산화 분해가 진행된 슬러리에서 유지되는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 1차 산화로부터 회수된 초기 슬러리 내에 원래 존재하는 초기 액체의 약 70, 40, 20 또는 5 중량% 미만인, 산화 분해가 진행된 슬러리로부터 제거되는 것이 바람직할 수 있다. 바람직하게는, 1차 산화로부터 제조된 초기 슬러리 내의 동일한 화합물에 대한, 산화 분해에 들어가는 슬러리 내의 코발트, 다른 촉매 화합물 및/또는 벤조산의 중량비는, 적어도 약 0.3, 0.6, 0.8 또는 0.95이다. 보다 바람직하게는, 1차 산화로부터 제조된 초기 슬러리 내의 동일한 화합물에 대한, 산화 분해에서 나가는 슬러리 내의 코발트, 다른 촉매 화합물 및/또는 벤조산의 중량비는, 적어도 약 0.3, 0.6, 0.8 또는 0.95이다. 산화 분해가 다단계로 수행될 때, 이 단락의 상기 설명은, 가장 바람직하게는 산화 분해의 마지막 단계를 포함하여, 산화 분해의 임의의 또는 모든 단계에 적용될 수 있다.
- [0107] 따라서, 분해기로 공급되는 슬러리는 CTA의 초기 슬러리 또는 CTA의 용매 변환 슬러리일 수 있으며, 이는 이후 분해기 공급 슬러리로 지칭될 수 있다.
- [0108] 분해기 공급 슬러리 내의 고체 CTA 질량 분율은 약 0.10, 0.20, 0.30 초과 및 약 0.50, 0.45, 0.40 미만인 것이 바람직하다.
- [0109] 본 발명에 따라 제공되는 분해기 공급 슬러리에 잔류하는 방향족 중간체의 산화에 필요한 분자 산소의 양은 비교적 적다. 모든 분해 단계에 제공된 분자 산소의 몰수는, 분해기 공급 슬러리의 100kg 당 압축된 주위 공기의 3, 2, 1kg을 공급할 때 포함되는 양보다 적은 것이 바람직하다. 비교하자면, 1차 산화기로의 압축된 주위 공기의 공급 속도는 종종 초기 슬러리의 100kg 당 약 100kg이다. 분해기로의 공기의 비교적 적은 몰 및 물질 유량

이외에, 분해기 시스템의 증가된 작동 온도는, 초기 산화에 비해 작동 압력이 현저히 높아짐을 가리키며, 이로 인해 분해기 시스템으로 공급되는 분자 산소의 용적 공급 비율이 추가로 감소된다. 이와 함께, 분해기 시스템에 대한 분자 산소의 적은 체적 공급 속도는, 고체 현탁액을 포함하는 공정 요건, 분자 산소의 기액 물질 전달, 및 제 1 분해 구역으로 들어가는 곳에서의 분해기 공급 슬러리의 상대적으로 신속한 혼합을 만족시키기 위해 충분한 분해기 BCR에서의 기체 혼합력을 제공하는 데 심각한 어려움을 나타낸다.

[0110] 분해기의 반응 매질 내에서 상승하는 기체에 의해 제공되는 혼합력은, 유동 기체가 상승하는 슬러리의 고도 헤드가 전형적으로 오버헤드 절대 압력보다 훨씬 작기 때문에, 유동 기체의 체적과 슬러리의 고도 헤드를 곱함으로써 근접하게 추정된다. 본원에서 사용되는 용어 "기체 혼합력"은 VdP로 정의되며, 분해기 용기 내에서 상승하는 기체의 체적 유량과 상승하는 슬러리 고도 헤드를 곱한 것과 동일하고, 단위는 적절하게 힘 단위로 변환된다. 이해할 수 있듯이, 슬러리의 주어진 총 체류 시간 동안 분해기 높이 및 직경의 많은 가능한 조합이 가능하며, 많은 상이한 작동 압력이 가능하다. 따라서, 기체 혼합력에 대한 많은 가능한 결과가 있지만, 모든 합리적인 경우, 생성되는 기체 혼합력은 본 발명의 분해 구역 내에서 상당히 작다. 본 발명의 모든 BCR 분해기 구역에서 합산된 기체 혼합력을 이들 구역 내의 슬러리 질량으로 나눈 값이 약 0.2, 0.1, 0.05 Watt/kg 슬러리 미만인 것이 바람직하다. BCR 분해기 시스템의 다양한 구역 내에서의 이 기체 혼합력의 제한된 양의 분포에 대한 추가적인 개시는, 본원의 다른 곳에서 다양한 구역의 공압 기체 속도 및 치수, 즉 높이 및 폭에 대한 논의에서 개시된다.

[0111] 탄소 연소 경제성 및 오버헤드 헤드공간 연소가능성으로 인해, 파라-톨루산 및 4-CBA를 포함하는 산화 중간체의 제거를 수행하기 위한 최소한의 것으로 요구되는 것보다 더 과량의 압축된 주위 공기를 공급함으로써 기체 혼합력을 증가시키는 것은 일반적으로 바람직하지 않다. 자본 장비 비용, 압축 에너지 비용 및 열 에너지 비용 때문에, 특히 분자 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 분자 수소, 메탄, 메틸 브로마이드 및 아르곤을 포함하는 기상 비활성 희석제를 첨가하거나 제거함으로써 분자 산소의 몰 분율을 증가시키거나 감소시키는 것은 종종 바람직하지 않다. 그러나, 주위 공기의 조성에 비해 몰 분율 분자 산소가 많거나 적은 압축 공기 스트림을 적어도 하나의 분해 구역에 공급하는 것은 본 발명의 개시 범위 내에 든다.

[0112] 본 발명의 상기 실시양태는, 특히 CTA 입자 크기 및 초기 슬러리 조성물의 바람직한 범위를 사용하는 경우, 분해기 반응 매질에 기계적 축 동력 교반을 제공할 필요성을 없앤다. 그러나, 본 발명자들은 또한, 기포 유동 기체 혼합력을 덜 이상적인 상황으로 채택하는 것이, 놀랄만큼 소량의 보충적인 기계적 축 동력 교반에 의해 제공될 수 있음을 발견했다. 예를 들어, 비교적 평평한 2:1 타원형 저부 헤드를 갖는 기존의 분해기 용기를 본 발명으로 개조하는 것은, 슬러리 고체가 침강하지 않고 정제되고 저부 헤드 내에서 고체의 큰 덩어리로 단단하게 덩어리지도록 하기 위해, 최저 분해 구역 내의 가벼운 기계적 교반을 필요로 할 수 있다. 보충적인 기계적 교반을 사용하는 경우, 기계적 교반 동력은, 분해기 반응 매질의 전체 체적에 대해 평균할 때, 약 0.2, 0.1, 0.05 Watt/kg 슬러리 미만인 것이 바람직하며, 기체 혼합력 및 기계적 혼합력의 합친 총량은 분해기 반응 매질의 전체 체적에 대해 평균할 때 약 0.30, 0.15, 0.10 Watt/kg 슬러리 미만인 것이 바람직하다.

[0113] 당업계에 공지된 분해기 슬러리 가열 방법은, 파라-자일렌 이외의 유기 기질의 산화, 예를 들어, 공급된 헥산의 산화에 의해 탄소 산화물 및 아세트산을 형성하는 공정; 다른 화학 반응, 예를 들면, 아세트산 무수물을 가수 분해하여 아세트산을 형성하는 공정; 상기 슬러리에 응축가능한 용매 증기, 예를 들어, 수증기 및 아세트산 증기를 공급하는 공정; 및 열교환기 장치를 사용하여 상기 슬러리 및/또는 상기 분자 산소의 기체 공급물의 비접촉 가열 공정을 포함한다. 슬러리의 비접촉 가열이 특히 바람직하다. 교환기 장치를 사용하는 비접촉 가열은, 화학적 가열 또는 용매 증기 가열이 사용될 때 종종 요구되는 추가적인 화학적 복잡성 및/또는 용기 체적을 피한다.

[0114] 분해기 슬러리를 위한 교환기 가열 유닛은, 상기 유닛의 막힘 및 오염을 피할 수 있도록 CTA 슬러리에 적합한 임의의 설계를 가질 수 있다. 또한 부식성 아세트산 혼합물에 대해 안정한 재료로 제작되어야 한다. 열 교환기 표면은, 초기 산화와 분해 구역 사이의 슬러리 도관을 통해 연결되는, 바람직하게는 BCR 분해기의 정상부 영역인 제 1 분해기 구역의 상류에 인접하게 위치될 수 있다. 분해 용기에 공급되기 전의 초기 산화로부터의 슬러리에 대해 적어도 하나의 비접촉 열 교환기 장치를 사용하여 분해 구역에 대한 총 열 필요량의 적어도 약 30, 60, 90, 100%를 제공하는 것이 바람직하다.

[0115] 일 실시양태에서, CTA 슬러리 가열 유닛은, 슬러리가 분해기 용기로 들어가기 전에 수직 상향 유동 방식으로 튜브 측부를 통과하도록 수직 튜브-셸(tube-shell) 설계 방식일 수 있다. 임의적으로, 열 교환기 표면은 내부적으로, 즉 분해 반응 용기 자체 내에 위치될 수 있다.

- [0116] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 제 1 분해 구역, 바람직하게는 BCR 분해기의 정상부 또는 최상부 영역에 대한 분자 산소 공급의 적어도 약 25, 50, 75, 100%가, 분해기 공급 슬러리와 연통된 분해기 내로 공급된다. 바람직하게는, 이 분자 산소는, 슬러리가 초기 산화 출구에서의 온도보다 적어도 약 10℃ 이상 높은 온도로 먼저 가열된 후 약 8, 2, 0.5 분 이내에 상기 분해기 공급 슬러리와 혼합된다. 보다 바람직하게는, 제 1 분해 구역, 바람직하게는 BCR 분해기의 정상부 영역에 대한 분자 산소 공급의 적어도 약 25, 50, 75, 100%가, 외부 열 교환기의 출구 전에, 더욱 바람직하게는 외부 열 교환기의 슬러리 유입구 근처에서 상기 슬러리와 혼합된다. 초기 슬러리의 가열과 분자 산소의 제공 사이의 이러한 인접한 시간 배열은, CTA 용해 활성의 초기 폭발 동안 액상 파라-톨루산 및 4-CBA의 너무 많은 미반응 축적을 방지하는데 있어서 중요하다. 예를 들어, CTA 슬러리를 약 160℃에서 약 210℃로 가열하는 것은, 용해된 TPA의 평형 질량 분율을 액상 질량의 약 0.5%에서 액상 질량의 약 2% 이상으로 증가시키며, 가장 작은 CTA 결정은 이러한 슬러리 가열 후 불과 몇 초내로 용해된다.
- [0117] 중요하게는, 본 발명에 따른 1차 산화 작업으로부터 수득된 CTA 입자는, 특히 상이한 반응기 혼합 특성, 체류 시간, 체적 산화 속도 강도, 압력 및 온도 프로파일, 및 용매 조성으로 실시되는 많은 다른 파라-자일렌 산화 공정에 의해 생성되는 CTA 입자보다 더 작고 더 다공성인 입자 모폴로지를 특징으로 한다. 바람직한 실시양태에서, 산화에서 수득된 고체 CTA 생성물은, 20 내지 150 마이크론, 바람직하게는 25 내지 100 마이크론, 및 가장 바람직하게는 30 내지 80 마이크론의 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 입자의 모폴로지는, 각 입자가 전형적으로 다수의 작은 응집된 입자로 형성되고, 따라서 CTA 입자가 약 0.6 내지 4.0 m^2/g , 바람직하게는 0.8 내지 3.0 m^2/g , 및 가장 바람직하게는 0.9 내지 2.0 m^2/g 범위의 넓은 BET(Braunauer-Emmett-Teller) 표면적을 갖도록 한다. 입자 크기, 표면적 및 응집된 모폴로지의 이러한 조합은, 본 발명에 따른 분해 공정을 용이하게 하는 성질인 높은 다공성, 낮은 밀도 및 낮은 침강 속도의 입자를 유도한다.
- [0118] 이와 비교하여, 일부 산화 방법에 의해 수득된 CTA 입자는 대략 180 내지 220 마이크론의 평균 입자 크기 및 약 0.4 내지 0.8 m^2/g 의 BET 표면적을 특징으로 한다. 이러한 통상적인 입자는 다공도가 훨씬 적고, 용매 액체에서 측정시 현저히 높은 겉보기 밀도를 갖는다.
- [0119] 전술한 본 발명에 따른 CTA 입자의 물리적 성질은, 본 발명의 기포탑 분해 방법을 통한 효과적이고 효율적인 분해를 가능하게 하는데, 그 이유는, 보다 큰 표면적을 갖는 작은 입자가 더 쉽게 용해되어 포획된 불순물을 용액으로 방출하고 이때 산화가 상기 불순물을 생성물로 전환시킬 수 있기 때문이다. 또한 중요하게, CTA 입자의 더 작은 입자 크기 및 높은 다공도는, 기포-유동 환경에서 침강에 대한보다 큰 내성을 허용하고, 따라서 기포탑 시스템을 통한 입자 유동은 기술된 바와 같이 정제를 가능하게 하기에 충분한 체류 시간으로 제어될 수 있다.
- [0120] 분해기 BCR에서 부분 침강으로 인해 서로 상이할 수 있는 고상 및 액상의 질량-평균 체류 시간은, 직렬 유동의 모든 분해기 구역에 대해 합산할 때, 각각 약 10 내지 약 480분, 바람직하게는 약 20 내지 약 360분, 및 보다 바람직하게는 40 내지 120분의 범위이다.
- [0121] 본 발명을 사용할 때 고상의 체류 시간 분포가 바람직하게 향상된다. 슬러리가 먼저 분해기로 들어가는 상당한 액상 혼합에 대한 필요성이 있음에도 불구하고, 이후에는, 고상이 플러그 유동 RTD에 보다 근접하게 접근하는 RTD로 분해기 시스템을 통과하는 것이 바람직하다. 슬러리 유입 근처에서 필요한 액상 혼합은, 4-CBA 및 파라-톨루산의 액상으로의 초기 방출과 관련되며, 여기서 CTA 슬러리 공급물 내의 더 작은 입자가 먼저 분해기로 들어간다. 슬러리 공급 위치 근처에서 충분한 대류 혼합을 제공하여, 용해된 O_2 에 대한 국부적인 액상 요구를 제어하고, 액상에서 바람직한 방향족 산화를 지원하며, 고체 입자가 커짐에 따라 재침전되고 매립될 수 있는 4-CBA 및 파라-톨루산의 국부적인 액상 농도를 제어하는 것이 바람직하다. 슬러리 공급 위치 근처에서 반응 화학 혼합 및 기-액 물질 전달 요건을 충족시킨 후에, 더 높은 농도의 고체 4-CBA 및 고체 파라-톨루산을 갖는 보다 작은 입자에 대해 분해기 내 체류 시간을 제어하고 연장하는 것이 바람직하다. 이러한 RTD는, 공탑 기체 속도의 범위, 용기의 축방향 중심선 근처의 축방향 슬러리 속도의 범위, 입자 크기 분포 범위, H 대 D 비율, 및 비-오염 배플 시스템을 포함하는 본 발명의 다양한 실시양태에 의해 촉진된다.
- [0122] 다음의 개시에서, "t"는 시간이고, 시간의 체류 분포 함수는, 시간 $t = 0$ 에서 반응 구역으로 초기에 공급된 다음 시간 " t/t_{avg} " 이전에 반응 구역을 빠져나오는 상(phase)의 누적 질량 분율(CMF)이며, 이때 " t_{avg} "는 아래에 설명된 계산에 따라 결정된 질량-평균 체류 시간이며, " t/t_{avg} "는 "감소된 시간"이며, 이는 시간을 상기 질량-평균 체류 시간으로 나눈 값이다. 감소된 시간은 무차원이다. " $\text{CMF}(t/t_{\text{avg}})$ "는 감소된 시간의 체류 분포 함수이다. 예를 들어, $\text{CMF}(0.2)$ 는, 시간 $t = 0$ 에서 반응 구역에 초기에 공급된 다음 0.2의 감소된 시간 전에 반

응 구역을 빠져나간 상의 누적 질량 분율이다. 시간 $t = 0$ 에서 밀폐부에 초기에 공급된 질량의 분취량의 질량 평균 체류 시간(t_{avg})은, 시간 0일 때부터 상기 분취량의 질량의 적어도 약 99.9%가 상기 밀폐부를 빠져나갈 때까지 적분된 $[(t) * (\text{시간 } t \text{에서 빠져나가는 분취량의 질량})] / (\text{상기 분취량의 총 질량})$ 으로 계산된다. t_{avg} 의 단위는 단순히 임의의 시간 단위이다.

[0123] 상기 산화 분해 단계 및/또는 일련의 산화 분해 단계는 단일 유체 밀폐부 또는 유체 연결부가 있는 다중 밀폐부에서 수행될 수 있다. 본 발명의 실시양태에서, 적어도 하나의 산화 분해 단계, 보다 바람직하게는 초기 산화로부터의 슬러리의 적어도 약 25%, 50%, 75%, 100%가 처음으로 들어가는 단계, 가장 바람직하게는 BCR 분해기의 정상부 또는 최상부 영역이, 오직 그 단계/영역에 대한 CMF(0.5)가 적어도 약 0.20, 0.25 또는 0.30이도록 및 CMF(1.5)가 고체, 액체 및 조합된 슬러리 상 각각에 대해 약 0.95, 0.90, 0.85 미만이도록 충분히 잘 혼합되는 것이 바람직하다. CMF의 이 값의 경우, 정규화 시간은 단일 분해 단계에서의 슬러리의 평균 체류 시간이다.

[0124] 또한, 1차 산화 분해 단계 이후의 분해에서 및/또는 정상부 영역 아래의 모든 BCR 분해기 구역에서 고상은, CMF(0.5)가 고체, 액체 및 조합된 슬러리 상 각각에 대해 약 0.35, 0.25, 0.20 미만이 되도록 플러그 유동(피스톤 유동) RTD에 접근하는 것이 바람직하다. 이 CMF 값의 경우, 정규화 시간은 제1의 비교적 잘 혼합된 분해 단계를 포함하지 않는 모든 분해 단계에서의 슬러리의 총 평균 체류 시간이다.

[0125] 하나의 BCR에서 또는 일련의 다중 BCR에서 모든 분해 단계의 총합에 대해, 전체 RTD는 약 0.35, 0.25, 0.18 미만의 CMF(0.5) 및 고체, 액체 및 조합된 슬러리의 각각에 대해 약 0.80, 0.85, 0.90 이상 및 약 0.98, 0.95 미만의 CMF(1.5)를 갖는다. 이 CMF 값의 경우, 정규화 시간은 모든 분해 단계에서의 슬러리의 총 평균 체류 시간이다.

[0126] 초기 산화로부터 슬러리가 공급되는 분해 단계에서 바람직한 혼합을 달성하기 위해, BCR 단계의 중간 높이 근처에서 축방향 중심선 부근의 슬러리의 시간-평균 상승 속도는, 적어도 약 6cm/s, 8cm/s, 10cm/s인 것이 바람직하다. 본 발명자들은, 이것이, 충분한 내부 직경의 BCR 단계를 제공하는 것으로 본원에 개시된 공탑 기체 속도 및 공탑 슬러리 속도 범위를 갖는 기포 유동 체제에서도 달성될 수 있다는 것을 발견했다. 예를 들어, 내부 직경이 30cm인 작은 파일릿 스케일 BCR에서 약 0.5cm/s의 공탑 기체 속도를 갖는 균일한 폭기는, 축방향 중심선 슬러리 속도를 상향으로 약 6cm/s 미만으로 달성하는 반면, 내부 직경이 2미터 이상인 상업적으로 유용한 BCR에서 동일한 공탑 기체 속도는, 축방향 중심선 슬러리 속도를 상향으로 약 10cm/s 이상으로 달성한다. BCR 벽 근처에는 슬러리의 보상 하향 유동이 위치된다. 훨씬 더 큰 내부 직경을 갖는 BCR은, 공탑 기체 속도를 증가시키지 않으면서 더 큰 축방향 속도로 내부적으로 순환할 것이다. 이는, 상승하는 기포에 의해 제공되는 총 에너지, 개별 기포 근처의 슬러리에서의 슬립, 드래그 및 국부적인 난류, 슬러리의 유도된 전체 대류 유동, 및 BCR 벽 드래그 힘을 포함하는 다상 자연 대류의 복잡한 에너지 균형의 놀라운 결과이다.

[0127] 더 많은 플러그 유동 프로파일이 바람직한 후속 (바람직하게는 더 낮은) 분해 단계에서 바람직한 혼합을 달성하기 위해, 각 BCR 단계의 중간 높이 부근에서 축방향 중심선에서의 시간-평균 상향 속도 슬러리 속도가 약 20cm/s, 15cm/s, 10cm/s 미만인 것이 바람직하다. BCR 벽 근처에는 슬러리의 보상 하향 유동이 위치된다. 후속 (바람직하게는 더 낮은) 분해 단계에서의 이러한 슬러리의 감소된 순환 속도는, 공탑 기체 속도, 용기 내부 직경, 분해기 단 높이(stage height) 및 기체 공급 방법을 포함하는 본원의 개시의 적절한 조합에 의해 제공된다.

[0128] 분해기 공급 슬러리가 처음으로 들어가는 (바람직하게는 BCR의 최상부 구역인) 분해기 구역의 정상부 근처에서 분자 산소의 적절한 용해와 결부된 유체 역학 혼합의 바람직한 균형을 얻기 위해, 본 발명자들은, 공탑 기체 속도가 거기에서 약 0.1cm/s, 0.2cm/s, 0.4cm/s 이상 및 약 8cm/s, 4cm/s, 1cm/s 미만인 것이 바람직하다는 것을 발견했다. 증발된 아세트산 용매가 본원에 개시된 공탑 속도의 상당한 부분을 차지하게 하는 분해기 내의 압력 및 온도 조합에서 작동시키는 동안 미회석된 압축 공기를 공급하는 것이 더 바람직하다.

[0129] 적어도 하나의 분해기 구역에서 분해기 공급 슬러리 구역 후반에, 바람직하게는 아래에, 분자 산소의 적절한 용해와 결부된 유체 역학 혼합의 바람직한 균형을 얻기 위해, 본 발명자들은, 이러한 후반, 바람직하게는 더 낮은 구역에서 공탑 기체 속도가 약 0.01, 0.02, 0.04cm/s 이상 및 약 4, 1, 0.2cm/s 미만인 것이 바람직하다는 것을 발견했다. 증발된 아세트산 용매가 본원에 개시된 공탑 속도의 상당한 부분을 차지하게 하는 분해기 내의 압력 및 온도 조합에서 작동시키면서 미회석된 압축 공기를 공급하는 것이 더 바람직하다. 이들은 예외적으로 작은 공탑 속도이고, 고체의 원하는 RTD 및 고체의 원하는 현탁과 함께 용해된 분자 산소의 적절한 분포를 보장하기 위해 초기 기포링 분포에 적절한 주의를 기울여야 한다.

[0130] 분해 반응 매질의 전체 체적에 걸쳐 평균화된 공탑 고체, 액체 및 슬러리 수직 속도는 하향으로 각각 약

0.05cm/s, 0.1cm/s, 0.2cm/s 이상 및 약 12cm/s, 8cm/s, 4cm/s 미만인 것이 바람직하다. 그러나 다양한 분해 구역에서의 공탑 기체 속도 및 슬러리 체류 시간의 적절한 선택이 전형적으로 더 중요하다.

- [0131] 본 발명에 따른 산화 분해의 방법은, 적어도 하나의 방향족 반응 중간체 화합물의 양을 실질적으로 감소시킨다. 바람직하게는, 후속 산화 분해 단계로부터 회수된 슬러리의 액상 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는 약 50ppmw, 10ppmw 또는 2ppmw 미만이다. 바람직하게는, 후속 산화 분해 단계로부터 회수된 슬러리의 액상 중의 4-CBA의 시간-평균 농도는 약 50ppmw, 10ppmw 또는 2ppmw 미만이다. 바람직하게는, 후속 산화 분해 단계로부터 회수된 고체 PTA 생성물 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는 약 1ppmw 내지 약 1,000ppmw, 약 1ppmw 내지 약 500ppmw, 약 5ppmw 내지 약 125ppmw 또는 10ppmw 내지 60ppmw의 범위에 있다. 바람직하게는, 후속 산화 분해 단계로부터 회수된 고체 PTA 생성물 중의 4-CBA의 시간-평균 농도는 약 1ppmw 내지 약 1,000ppmw, 약 1ppmw 내지 약 500ppmw, 약 10ppmw 내지 약 250ppmw 또는 20ppmw 내지 125ppmw의 범위에 있다. 바람직하게는, 고체 TPA 생성물 중의 4,4'-DCS의 시간-평균 농도는 약 6ppmw, 4ppmw 또는 2ppmw 미만이다.
- [0132] 본 발명의 제 1 실시양태는 조질 테레프탈산을 정제하기 위한 분해 방법으로서, 다음을 포함한다:
- [0133] a) 수성 아세트산을 포함하는 용매 액체 및 하나 이상의 중금속 화합물을 포함하는 촉매 시스템 중의, 테레프탈산, 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 포함하는 조질 테레프탈산 입자의 슬러리를 수득하는 단계;
- [0134] b) 실질적으로 기계적 교반이 없는 기포탑 시스템의 제 1 분해 구역에 상기 조질 테레프탈산 슬러리를 공급하는 단계;
- [0135] c) 상기 제 1 분해 구역에 들어가기 전에 또는 상기 제 1 분해 구역 내에 있을 때, 상기 조질 테레프탈산 슬러리를 약 150℃ 내지 약 280℃의 온도로 가열하는 단계;
- [0136] d) 상기 제 1 분해 구역에 산소를 포함하는 기체를 공급하는 단계로서, 이때 상기 제 1 분해 구역의 정상부근처에서 상승하는 기체의 공탑 속도가 약 0.1cm/s 내지 약 8cm/s 범위인, 단계;
- [0137] e) 상기 아세트산에 조질 테레프탈산 입자를 적어도 부분적으로 용해시켜, 상기 입자로부터 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 적어도 일부 방출시키고, 용해된 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 산소에 노출시켜 테레프탈산으로의 산화를 수행하고 제 1 단계 분해기 슬러리를 얻는 단계;
- [0138] f) 상기 제 1 단계 분해기 슬러리를, 임의적으로는 제 1 분해 구역의 수직으로 아래에 위치하고 기계적 교반이 실질적으로 없는 제 2 분해 구역을 통과시키는 단계;
- [0139] g) 상기 제 2 분해 구역의 하부 부분으로 산소를 포함하는 기체를 공급하는 단계로서, 이때 상기 제 2 분해 구역으로의 상기 기체의 공급 속도는 상기 제 1 분해 구역으로의 공급 속도 미만인, 단계;
- [0140] h) 상기 입자로부터 추가의 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 용해 및 방출시키고, 용해된 4-카복시벤즈알데하이드 및 p-톨루산을 산소에 노출시켜 테레프탈산으로 추가 산화시키고, 제 2 단계 분해기 슬러리를 수득하는 단계;
- [0141] i) 임의적으로, 상기 제 2 단계 분해기 슬러리를, 상기 제 2 분해 구역과 유사하게 구조화되고 임의적으로 제 2 분해 구역의 수직으로 아래에 위치된 하나 이상의 추가 분해 구역을 통해 이동시키는 단계;
- [0142] j) 생성된 테레프탈산 결정 슬러리를 최종 분해 구역으로부터 제거하는 단계; 및
- [0143] k) 수득한 테레프탈산 결정 입자를 단리하는 단계.
- [0144] 제 2 실시양태에서, 본 발명은 산화 분해 시스템을 포함하며, 이는 다음을 포함한다:
- [0145] 적어도 하나의 기포탑 반응기에 배열된 일련의 적어도 2개의 산화 분해 구역;
- [0146] 제 1 분해 구역의 하부 부분에 위치한 적어도 하나의 슬러리 반응물 유입구;
- [0147] 제 1 분해 구역 및 상기 제 1 구역 이후의 직렬로 연결된 적어도 하나의 구역으로의 산소 기체 공급 유입구 (이때, 각각의 산소 기체 공급은, 산소 기체를 기포 유동으로서 상기 구역에 공급하는 기체 분배기 유닛을 포함한다); 및
- [0148] 상기 적어도 하나의 기포탑의 저부에 위치된 생성물 슬러리 배출구.
- [0149] 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 산화 분해 시스템을 포함하며, 이는 다음을 포함한다:

- [0150] 하나의 기포탑 반응기에 수직으로 배열된 일련의 적어도 2개의 산화 분해 구역;
- [0151] 제 1 최상부 분해 구역의 하부 부분에 위치한 적어도 하나의 슬러리 반응물 유입구;
- [0152] 상기 제 1 최상부 분해 구역 및 상기 제 1 최상부 구역의 수직으로 아래에 직렬로 연결된 적어도 하나의 구역으로 산소 기체 공급 유입구;
- [0153] 상기 제 1 최상부 구역과 수직으로 아래의 제 2 구역 사이에 위치한 적어도 하나의 수평 배플;
- [0154] 상기 제 1 최상부 구역 아래에 하나 초과 구역이 존재할 때, 각각의 수직으로 인접한 구역들 사이에 위치한 적어도 하나의 수평 배플;
- [0155] 상기 적어도 하나의 기포탑의 저부에 위치한 생성물 슬러리 배출구
- [0156] (여기서, 각각의 산소 기체 공급은, 산소 기체를 기포 유동으로서 상기 구역에 공급하는 기체 분배기 유닛을 포함하고,
- [0157] 각각의 수평 배플은, 다수의 개방 영역을 갖는 다수의 역전된 형상의 경사진 표면을 갖는 트레이를 포함한다).
- [0158] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 산화 분해 시스템은 기계적 교반이 없을 수 있다.
- [0159] 최상부의 제 1 분해 구역 및 추가적인 분해 구역은 하나의 기포탑 반응기로서 구성될 수 있으며, 여기서 각각의 구역은 최상부 구역 아래에서 연속적으로 하위 추가 구역과 수직으로 배열된다.
- [0160] 이러한 실시양태에서, 가열된 CTA 슬러리는, 수직으로 배열된 다중 구역을 갖는 칼럼 분해 반응기의 최상부 구역으로 주입되고, 각 구역은 수평으로 배치된 배플 배열에 의해 분리된다. 최상부 구역은, 정상 작동 레벨에서의 용기 내의 모든 반응 매질의 체적의 약 10% 내지 50%, 20% 내지 40%, 25% 내지 35%를 포함하는 것이 바람직하다. 용기의 정상부 높이는 정상 작동 레벨에서의 용기 내의 모든 반응 매질의 체적의 적어도 약 10%, 15%, 20%와 동일한 추가적인 레벨 제어 서지(surge) 체적 및 기체 분리 체적을 제공하는 것이 바람직하다. 정상 작동 레벨에서 배출 기체 배출 노즐까지의 간격(clearance)은, 최대 작동 레벨 위로 적어도 약 1미터, 더욱 바람직하게는 2미터인 것이 또한 바람직하다. 공탑 기체 속도가 매우 낮고 기체 분리가 전형적으로 문제가 되지 않더라도, 분해기 배출 기체에서 슬러리의 거품 및 연무 동반을 추가로 억제하기 위해 잔류물(ullage)에 당업계에 공지된 임의의 유형의 분무 환류 및 기계적 충돌 분리 장치가 사용될 수 있다.
- [0161] 본 발명의 하위 추가 분해 구역에 사용되는 매우 낮은 기체 혼합력 및 총 혼합력으로 인하여, 바람직하게는 약 40도, 60도, 80도 이상 및 약 140도, 120도, 100도 미만의 원추의 저부 역 꼭지점 각을 갖고, 바람직하게는 역 원추의 저부 꼭지점으로부터 수직으로 하향 배출되는 슬러리 출구 노즐을 갖는 원추형 저부 용기 헤드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0162] 상기 배플 구조는 각각의 구역을 직접적으로 구역으로부터 수직으로 아래로 및 수직으로 위로 분리하고, 각 배플 유닛은 기체 기포의 상향 통과 및 입자의 하향 통과를 허용하도록 구성된다. 최상부 구역은 오직 하부 배플(lower baffle)을 갖고, 최하부 구역은 오직 상부 배플(upper baffle)을 갖는다. 각 중간 구역은 하부 배플 및 상부 배플 둘다를 갖는다. 배플 유닛은, 다중 개방 영역을 갖는 여러 개의 역전된 형상의 경사진 표면을 갖는 트레이를 포함할 수 있다.
- [0163] 바람직하게는, 상기 배플 또는 배플들의 개방 영역은, 배플의 총 수평 면적의 약 5% 내지 약 75%, 보다 바람직하게는 10% 내지 35%의 범위이다.
- [0164] 상기 배플은 내오염성이다. 상당한 양의 거의 수평인 상향(upwardly-facing) 표면적을 갖는 배플은, 고체가 상기 배플의 상향 표면에 축적되는 경우 오염되기 쉽고, 배플 상에 침착되는 고체의 양이 증가함에 따라 침전된 고체의 덩어리는 배플로부터 이탈하여 반응기의 저부 쪽으로 떨어질 수 있다. 이러한 이탈된 고체의 덩어리는 배플 내의 구멍을 막을 수 있어, 반응기 내의 고체 유동 패턴 및 체류 시간 분포의 저하를 유발시킨다. 이러한 고체 덩어리는 또한 반응기의 저부에 축적될 수 있으며, 예를 들어, 분해기 저부로부터의 슬러리 방출의 억제를 비롯한 다수의 문제를 야기할 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 배플은 상향 평면 외부 표면을 전혀 나타내지 않으며, 원형 단면을 갖는 배관 재료로 구성될 수 있다. 이러한 배플의 예에 대한 개략도는 도 5a 및 도 5b에서 상이한 관점으로 도시된다. 도 5a에서 배플은 수평 관점으로 도시되고, 도 5b에서는 배플이 수직 관점에서 도시된다.
- [0165] 본원에서 다르게 정의되지 않는 한, 상향 표면은, 수평 위로 돌출된 법선 벡터를 갖는 표면이다. 다른 실시양태

에서, 배플의 노출된 전체 상향 외부 표면 영역의 약 50% 미만이 수평으로부터 35° 미만으로 경사지는 실질적으로 평탄한 표면을 포함하는 한, 소량의 실질적으로 평면 표면이 이용될 수 있다. 배플의 노출된 상향 외부 표면이 오염에 더 내성이 있도록 실질적으로 매끄러운 마감을 갖는 것이 더 바람직하다. 바람직하게는, 상기 배플 또는 배플들의 노출된 상향 외부 표면의 적어도 실질적인 부분이 약 125 마이크론 RMS 미만, 보다 바람직하게는 약 64 마이크론 RMS 미만, 및 가장 바람직하게는 32 마이크론 RMS 미만의 표면 거칠기를 갖는다. 전기-광택처리된 마감 및 매끄러운 "2B" 압연 마감이 특히 유용하다.

[0166] 다른 실시양태에서, 상기 배플은 복수의 길다란 개별 배플 부재를 포함할 수 있다. 이 실시양태에서, 각각의 배플 부재는 L-단면 부재로 형성되고 대체로 역 V 자형 상향 노출된 외부 표면을 나타낸다. 철 배플 부재의 개수, 간격 및 각도 배향은 전술한 원통형 배플 부재에 대해 전술한 바와 실질적으로 동일할 수 있다.

[0167] 본 발명의 바람직한 일 실시양태에서, 상기 배플은 개방 캡에 의해 분리된 일련의 수평 역 "V" 영역으로 구성된다. 역 "V"의 각 레그의 경사는 약 45° 여서 배플을 막지 않고도 입자가 하향으로 이동되게 하여 부드러운 유동으로 입자가 배플을 통과하게 한다. 동시에 상향으로 이동하는 기체 기포가 동시에 배플을 통과할 수 있다. 이러한 배플의 개략도는 도 4a에서 수평 관점으로, 도 4b에서 수직 관점으로 도시되어 있다. 도 4a에 도시된 실시양태에서, 각각의 평행하게 정렬된 세그먼트의 종방향 축은 배플마다 상이하다. 도 4a에서, 교번되는 배플 세그먼트는 서로에 대해 90° 각도로 배향된다. 본 명세서 내의 다른 곳에서 기술된 바와 같이, 고체 및 기체 유동 매개 변수를 변화시키기 위해 대안적인 각도 배열이 사용될 수도 있다.

[0168] 도 5a 및 도 5b는, BCR 칼럼에서 직렬로 연결된 평행하게 배열된 이격된 파이프의 그룹을 포함하는 배플이, 배플마다 서로에 대해 소정 각도로 배향됨을 나타낸다. 도 5a는 수직이 되는 상대적인 배향을 나타내지만, 고체 및 기체 유동을 변화시키기 위해 다른 상대 각도로 배열될 수 있다.

[0169] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 배플은 대략 45°의 원뿔 각도를 갖는 일련의 인접한 원뿔들(각각의 원뿔은 구멍에서 끝남)로 구성될 수 있다.

[0170] 상기 배플 구조 설계에서, 개방 영역은 배플 수평 영역의 총 면적의 약 5% 내지 약 75%, 보다 바람직하게는 10% 내지 약 35%의 범위이다. 이러한 설계는, 입자의 하향 유동 및 기체 기포의 상향 유동을 여전히 허용하면서 수직으로 인접한 구역들 사이의 역 혼합(back-mixing)을 방지하기 위해 필요하다.

[0171] 제 1 분해 구역의 공기 유입구 이외에, 더 하부의 추가 분해 구역 중 적어도 하나에는, 상기 구역의 더 낮은 위치에 위치한 공기 유입구가 구비된다. 각각의 중간 분해 구역은 임의적으로 공기 유입구를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 분해기의 모든 구역에 공기 유입구가 구비된다.

[0172] 분해 구역에 위치한 각각의 공기 공급 유입구가, 공기가 상기 구역으로 균일하게 분산되어 "기포 유동(bubbly flow)"을 생성하도록 적절한 스파저(sparger) 시스템을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 스파저에서는 방출된 기체 기포가 수평 방향으로 비교적 넓게 퍼져나가고 상대적으로 적은 양의 기포 용해 및 파괴로 상향으로 이동한다. 기체 스파저의 적절한 설계로, 약 4cm/s의 공압 기체 속도로 기포 유동을 유지하는 것이 종종 가능하다. 기포압 유체 역학의 전이 체제에서 약 4cm/s 내지 약 10cm/s의 공압 기체 속도를 갖는 BCR이 종종 실시된다. 이 전이 체제의 경계는 유체 성질 및 시스템 기하구조에 따라 다소 변할 수 있다. 약 10cm/s 및 그 이상의 공압 기체 속도에서부터, 기포압의 유체 역학은, 기포가 혼란스럽게 용해되고 파괴되고 기포 스웜(bubble swarm)을 형성하는 "교란 난류(churn turbulent)" 체제로 점점 이동한다. 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 스파저는, 기포 유동을 효과적으로 제공하기 위해 별모양 또는 마퀴살 구조로 구성될 수 있다. 구멍 크기, 간격, 각도 등에 관한 스파저 시스템의 구성은 통상적으로 공지되어 있으며, 상업적으로 설계되고 수득될 수 있다.

[0173] 각 공기 스파저 시스템은, 스팀 및/또는 고압(HP) 수성 아세트산 액체 또는 증기가 공기와 혼합되고 스파저에 통과되어 스파저의 고형 오염을 방지하도록 하는 "플러시(flush) 시스템"이 구비될 수 있다. 연속 스팀 플러싱의 추가적인 이점은, 촉매 구성 성분을 포함하는 수성 아세트산이 상기 슬러리로부터 스파저 조립체 내부로 유동되거나 달리 흐를 때, 과도한 산화 속도를 피하는 것이다. 물론, 임의의 플러시 유체의 부가된 질량 및 에너지는 국소 및 전체 플랜트 에너지 및 물질 수지에서 고려되어야 한다.

[0174] 가열된 CTA 슬러리는 제 1 또는 최상부 구역의 공기 스파저 위에 위치한 유입구를 통해 최상부 분해기 구역으로 통과된다. 제 1 또는 최상부 구역의 CTA 유입구 및 공기 스파저는, 가열된 입자가 최상부 구역으로 들어갈 때 CTA 입자 및 공기 기포의 최대 혼합 및 섞임(comingling)이 일어나도록 공동 설계된다. 전술한 바와 같이, 더 고온에서 테레프탈산은 입자의 표면으로부터 용해되고 입자에 포획된 4-CBA 및 p-톨루산이 용액으로 방출되어 공기의 산소와의 상호 작용이 추가 산화를 유도한다. 이 공정은, 본 발명의 저밀도의 작고 다공성인 고 표면적

입자의 경우 크게 향상되고, 부분 산화 불순물의 방출 속도는 슬러리 가열 직후에 특히 신속하다.

- [0175] 공기 유속은 기포탑 분해기에 존재하는 3-상 화학 시스템에서 혼합 에너지의 상당한 부분을 제공하거나 개시시킨다. 제 1 또는 최상부 구역에서의 총 혼합 에너지는 주로, CTA 슬러리가 상기 구역 내로 주입될 때의 공기 유속 및 입자의 분산력의 함수이다. 상기 구역의 높이 및 직경 값은, 필요한 단위 체적당 혼합 에너지를 고려하여 결정되어야 하는 중요한 엔지니어링 설계 매개 변수이다. 직경이 더 작아지면, 반응 매질의 동일한 체적에 필요한 높이가 분명히 더 커진다. 또한, VdP 기체 혼합 작업 또한, 기체 유동 체적이 횡단하는 슬러리의 고도 헤드가 증가하기 때문에 더 커진다. 그러나, 상기 구역의 종단 간(end-to-end) 높이 또한, 축방향 중심선에서 슬러리의 축방향 상승 속도를 설정할 때 칼럼 직경과 공압 기체 속도의 비선형 상호 작용과 마찬가지로, 혼합 순환 시간에 영향을 미친다. 공기 공급에 의해 제공되는 혼합 효과 및 이 구역에서의 입자 삽입 에너지는, 이 구역에서 충분한 체류시간이 달성되도록 미립 고체의 바람직한 현탁 및 이동을 달성해야 한다.
- [0176] 분해기 공급 슬러리와 함께 공급되는 공기, 하부 분해기 구역으로부터 상승하는 공기 및 제 1 또는 최상부 분해기 구역으로 직접 공급되는 공기를 포함하는 최상부 또는 제 1 분해 구역으로 공급되는 공기의 양은, 제 1 또는 최상부 구역에서 방출된 4-CBA 및 p-톨루산을 테레프탈산으로 산화시키는데 필요한 양을 화학양론적으로 초과하는 산소량을 공급해야 하며, CTA 슬러리의 대류 이동을 지원해야 하고, 많은 과잉 분자 산소를 제공하지 않아야 한다. 분해기의 모든 구역에서 과잉 분자 산소는 전형적으로, 공기를 제공하는 기계적 압축 에너지와 달리, CTA 슬러리에 존재하는 아세트산 및 기타 산화가능한 화합물의 과도한 "탄소 연소"를 주로 발생시킨다.
- [0177] 본 발명자들은, 개시된 분해기 조건 하에서, 기포 유동 하에 상승하는 기체를 제공하는 것이, 용해된 산화 중간체, 예컨대 4-CBA 및 파라-톨루산의 바람직한 산화를 지원하기에 충분히 신속하게 할 수 있는 액상상의 산소 용해 속도를 제공한다는 것을 인식하였다. 이 용해된 산소 공급의 제공은, "kLa" 물질 전달 계수를 촉진하기 위해 명시된 양의 기체 및 총 혼합력보다 더 많이 제공할 필요성을 없앤다. 기포탑에서, kLa의 값은 기포 체적 분율과 밀접하게 관련되어 있으며, 기포 체적 분율은 기포 유동 영역에서보다 전이 및 교란 난류 영역에서 공압 기체 속도에 의해 보다 크게 증가한다. 충분한 용해된 분자 산소의 제공은 또한 이 산소에 대한 요구율에 의존한다. 분해기 공급 CTA 슬러리의 준비 및 제공, 분해를 위한 바람직한 가열량, 및 가열과 새로운 공기 공급물 조합 사이의 시간 지연을 포함하는 본원 개시내용은, 더 큰 기체 혼합력 및 총 혼합력 또는 더 많은 양의 총 공기 공급에 의지하지 않고 용해된 분자 산소의 적절한 농도를 유지하는데 있어서 또한 중요한 인자이다.
- [0178] 상기 분해기 내에서 방향족 산화 중간체가 TPA 생성물로 바람직하게 전환하기 위한 분자 산소에 대한 총 요구량은 놀랍게도 적다. 전형적으로, 분해시의 화학량론적 산소 요구량은 1차 산화에서의 분자 산소에 대한 요구량의 1%보다 훨씬 적다. 물론, 분해시에 바람직하지 않은 탄소 연소 반응에 의해 소모된 분자 산소는 부가적이지만, 분해시 분자 산소의 총 요구 유동은 여전히 상대적으로 적고 전형적으로 초기 산화에 공급된 분자 산소의 0.5% 미만이다. 결과적으로, 적절한 체류 시간 및 적절한 분자 산소 유동을 위한 크기의 분해기 BCR은 전형적으로 BCR 유체 역학의 균질한 기포 유동 체제 내에서 상당히 낮게 작동한다.
- [0179] 적절한 대류 유체 역학과 함께 적절한 kLa 물질 전달 속도를 획득하기 위하여, 공기 공급 속도, 용기 기하구조, 시스템 온도 및 압력, 공압 기체 속도 및 슬러리 조성은, 분해기 BCR의 제 1 최상부 구역의 정상부 부근의 시간-평균 면적-평균 기체 체류량 분율이 약 0.5%, 1.0%, 1.5% 이상 및 약 6%, 4%, 2% 미만이 되도록 본원의 다른 곳에서 개시된 범위 내에서 선택되는 것이 바람직하다. 적어도 하나의 후속 제 2 분해기 BCR 구역에서, 상기 시간-평균 면적-평균 기체 체류량 분율이 약 2%, 1%, 0.5% 미만인 것이 바람직하다.
- [0180] 산소 용해와 관련하여, 용매는 공기 기포 내에서 기상 내로 통과될 수 있고, 상승하는 증기는 공기 및 유기 증기를 포함하는 증기 헤드 공간으로 유도된다. 산소 분압은 개시된 공정 압력 범위에서 상당히 높을 수 있다. 제어되지 않으면, 헤드 공간 증기는, 용매 증기를 응축시켜 산소 측정치를 "건조 기준" 측정치(이는 헤드 공간 및 배출 기체 중의 공정 조건에서의 실제 산소 농도에 부합되지만 상이함)로 전환시킨 후에 측정시 산소 함량이 약 8 체적%에 가까워질 때 잠재적으로 폭발성이 될 수 있다. 따라서 헤드 공간의 산소 함량을 모니터링하고 산소 함량을 6 체적% 미만의 건조 기준으로 제어하는 것이 공정 안전성의 이유로 바람직하다.
- [0181] 또한, 탄소 연소 및 공기 공급 비용과 관련된 공정 경제성 때문에, 분해기 헤드스페이스 배출 기체 내에 잔류하는 건조 기준 분자 산소를 바람직하게는 4 체적% 미만, 보다 바람직하게는 2 체적% 미만, 가장 바람직하게는 약 1 체적% 미만(모두 건조 기준치)으로 조절하는 것이 바람직하다. 이것은, 탄소 연소를 최소화 하는 것과 균형을 맞추어 파라-톨루산 및 4-CBA에서 PTA로의 바람직한 전환을 제어하는 효율적이고 효과적인 방법을 제공한다. 모든 분해 구역이 단일 BCR에 수직으로 배치될 때, 이 균형은, 각 구역에 대한 과도한 공기 공급 및 오버헤드 배출 기체 중의 약 4 체적%의 산소(건조 기준)로 시작함으로써 수행된다. 그 다음, PTA에서 4-CBA의 생산 농도가

바람직하지 않게 상승하기 시작할 때까지 최저 구역으로의 공기 공급 속도를 감소시킨다. 구역별로 상향 이동하면서, 다양한 구역으로의 공기 공급은 생산된 PTA 중의 최종 4-CBA 농도 대 감소된 공기 공급 속도에 대해 유사하게 적정된다. 이러한 방식으로 목표 PTA 순도를 유지하면서 과도한 탄소 연소가 최소화될 수 있다. 그러나, 전형적으로, 모든 공정 변수에 작은 편차가 있어서, 가장 엄격하게 최소화된 공기 공급 속도 프로파일이 양호한 작동 안정성을 제공하지 못하도록 하며, 하나 이상의 구역에 과잉 공기의 소폭 증가가 제공되어 상기 바람직한 범위에 따른 오버헤드 배출 기체 산소 조성에 대한 누적 효과에 도달될 수 있다.

[0182] 전술한 바와 같이, 최상부 분해기 구역에서의 슬러리 유입구 및 공기 스파저의 배치는, 가열된 CTA 슬러리가 상기 구역 내로 유입하자마자 즉시 입자와 산소의 상호 작용을 최대화하도록 설계된다. 본 발명의 특정 실시양태에 따르면, 분해기의 입구의 구역에서 기계적 교반(agitation or stirring)이 없다. 각 구역 내의 혼합 및 유동은 특정 구역의 설계에 의해 제어된다.

[0183] 바람직하게는, 분해기 공급 슬러리는 상기 구역의 하부 부분에서 배플보다 다소 위쪽 위치에서 용기의 축방향 중심선 근처의 제 1 또는 최상부 구역으로 방출된다. 본원의 다른 곳에서 기술된 바와 같이, 더 큰 직경의 기포탑에서의 기포 유동은 상당한 자연 대류 축방향 유동 순환을 생성한다. 용기의 중심 코어 내의 액체/슬러리 상은 상향으로 흐르고, 이것은 하향 유동하는 외측 환형(annulus) 영역과 반대되는 힘으로 균형을 잡아준다. 기포 유동에서, 액체/슬러리 유동의 코어 환형 역(inversion) 지점은 전형적으로 용기 반경의 약 0.7 배이다. 바람직하게는, CTA 슬러리의 유입구는, 슬러리가 상기 중심 코어 내에서 수평으로 상당히 분산되고 외측 하향 유동 영역으로는 그다지 분출되지 않도록 설계된다. 바람직하게는, 슬러리 유입구는 슬러리 유입구와 하부 배플 사이에 위치한 공기 스파저와 함께 상기 하부 배플보다 적어도 약 1 또는 2미터 위에 위치될 수 있다. 이러한 배치는, 배플 쪽으로 하향으로 배플을 통해 상기 구역 아래로 더 빠르게 통과하는 분해기 공급 슬러리 입자의 분율을 감소시키도록 설계된다.

[0184] 제 1 분해 구역에서 바람직한 총 체류 시간은 10분 내지 60분, 바람직하게는 15 분 내지 50분, 가장 바람직하게는 20 내지 40분일 수 있다.

[0185] 제 1, 최상부 구역의 높이는 약 30, 20, 10미터 미만인 것이 바람직하다. 이는, 재결정화 및 다른 화학 동역학을 본원에 개시된 극소량의 기체 혼합력 및 총 혼합력에 의해 이용가능한 축방향 코어-환형 순환 속도 프로파일에 적절하게 부합시키는 제 1 최상부의 중단 간 혼합 시간을 제공한다. 본원에 개시된 기체의 작은 체적 유량(V)에 의해 제공되는 기체 혼합력을 증가시키기 위해, 제 1 최상부 구역이 약 1, 2, 4미터 초과 높이를 가져, 이로써 VdP 기체 혼합력에서 dP 항목을 증가시키는 것이 바람직하다. 본원에 개시된 기체의 작은 체적 유량으로 가능하게 된 공압 기체 속도 및 자연 대류 축 슬러리 순환 속도 프로파일을 증가시키기 위해, 제 1 최상부 구역이 약 16, 12, 10미터 미만의 내부 직경을 갖는 것이 바람직하다. 용기 벽으로부터 너무 많은 벽 드래그 저항을 피함으로써 자연 대류 축 순환 속도 프로파일을 증가시키기 위해, 제 1 최상부 구역이 약 0.5, 1.0, 1.5미터 이상의 내부 직경을 갖는 것이 바람직하다. 이들 경쟁적인 유체 역학적 목표가 균형을 이루도록 하기 위해, 제 1 최상부 영역은 반응 매질 직경 대 반응 매질 높이의 비가 약 0.5, 1.0, 1.5 대 1 초과, 약 16, 8, 4 대 1 미만인 것이 바람직하다.

[0186] 일 실시양태에서, 제 1 또는 최상부 분해 구역으로의 슬러리 공급 도관의 유입구는 수직 유입구 파이프의 정상부에 부착된 변류기(deflector) 유닛을 포함할 수 있다. 상기 변류기는, 대략적으로 수평의 편평한 충돌 플레이트 형태, 역 충돌 원추 형태 또는 공급 도관의 말단으로부터 바깥쪽으로의 슬러리의 수평 분포를 향상시키는 입구의 형태일 수 있고, 보다 바람직하게는 제 1 또는 최상부 분해 구역의 하부 부분에서 배플을 향해 하향으로의 변류가 그다지 없다. 변류기 유닛의 일 실시양태의 개략도가 도 6에 도시되어 있으며, 여기에서는 역 원추 변류기가 수직 CTA 유입 파이프의 꼭대기에 위치된다. 주어진 유입 유속, 및 장비 설계와 관련된 다른 매개 변수에 대해 슬러리 분포를 최적화하기 위해, 변류 각도가 변경될 수 있다. 전술한 바와 같이, 이러한 변류에 의해 시스템에 부여된 에너지는, 상기 최상부 영역에서의 혼합 에너지에 부가되고, 상기 구역의 코어 영역 내의 입자의 무작위 분포를 향상시킨다.

[0187] 임의적으로, 적어도 하나의 분해기 공급 슬러리 공급 도관의 단부 근처에서 반응 매질의 추가적인 순환을 유도하기 위해 유입 분해기 공급 슬러리의 운동 에너지를 사용하도록 적어도 하나의 유동 이덕터(eductor) 장치가 제공될 수 있다.

[0188] 공급 도관 개구를 빠져나가 분해기 공급 구역으로 들어가는 분해기 공급 슬러리의 물질 유량의 적어도 약 25%, 50%, 75%, 100%는, 각각의 도관 개구에서 적어도 약 1, 3, 5 m/s 초과 약 70, 50, 30 m/s 미만의 공압 속도로 제공되는 것이 바람직하다.

- [0189] 임의적으로, 분해기 공급 슬러리는 물질 유량의 2개 이상의 대략적으로 동등한 부분으로 분할되고 분리된 촉방향 위치에서 공급될 수 있다. 바람직하게는, 이들 슬러리 공급 위치는, 분해기 공급 슬러리가 도입되는 고도에서 기포탑 분해기 용기의 내부 직경의 적어도 약 0.5배, 1.0배, 1.5배만큼 촉방향으로 각각 분리된다. 분해기 공급 슬러리 조성 및 물질 유량의 특정 조합은, 슬러리 공급 개구 근처에서 용해된 파라-톨루산, 4-CBA 및 분자 O_2 의 국부적인 액상 조성을 제어하는 것과 관련하여 적절히 혼합되지 않는 공기 공급 속도 및 용기 직경의 선택을 나타낼 수 있다. 이러한 경우, 분해기 공급 슬러리 유동의 분할 및 분해기 공급 슬러리 도입 개구의 촉방향 분리는, 기포 유동 체제에서 기체 혼합력에 의해 주로 제공되는 반응 매질의 자연 대류 벌크 순환을 사용할 때의 혼합 어려움을 감소시킨다. 분해기 공급 슬러리 유동의 분할은, 유동 측정 및 공급 도관에 위치한 가변 유동 제어 요소, 고도 헤드의 차이에 대한 조정과 함께 마찰 압력 강하의 대칭과 같은 공급 도관 설계 기하학, 및 당업계에 공지된 다른 수단을 포함할 수 있다.
- [0190] 최상위 구역으로부터의 배출 기체는, 당업계에 공지된 바와 같이, 용매 질량 및/또는 열 및/또는 기계적 샤프트 에너지를 회수하기 위한 시스템을 통과할 수 있거나, 상기 배출 기체는 용매 질량 및/또는 열 및/또는 기계적 샤프트 에너지의 회수를 위해 1차 및/또는 2차 산화 시스템으로부터의 배출 기체와 조합될 수 있다.
- [0191] 최상위 분해기 구역 아래의 구역에서, 공기 공급 속도 및 공기 공급 유입구 설계 구조는, 슬러리의 슬러리 벌크 공탑 유동이 하향으로 계속될 때 코어-환형 촉방향 순환이 덜 유도되도록 한다. 이는 공정 효율 관점에서 유리한데, 그 이유는, 입자가 대략적으로 플러그 유동 방식으로 이러한 하부의 추가 분해 구역의 각각을 통과하는 것이 바람직하기 때문이다. 그러나, 기포 유동 내의 적은 양의 기체 공탑 속도조차도, 상업적으로 적절한 크기의 PTA 분해기 BCR에서의 체류 시간에 대해 유의적인 촉방향 순환을 여전히 유도한다. 따라서, 분해기 공급 슬러리를 수용하는 분해기 구역 후에, 바람직하게는 아래에, 분해기 체적의 촉방향 서브구역을 생성하는 비-오염 배플을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 배플은, 배플 근처 및 배플을 가로지르는 촉방향 순환 흐름의 연속성을 방해하며, 상기 배플은 또한, 2개의 배플 사이의 유도된 코어-환형 순환 흐름의 최대 속도를 억제할 수도 있다. 이 배플의 기계적 설계 및 물리적 배치에 대한 추가적인 자세한 발명은 본원의 다른 곳에서 제공된다.
- [0192] 앞서 기재한 바와 같이, 분해기로 공급되는 공기의 주된 부분은 제 1 분해 구역으로 공급된다. 따라서, 상기 분해기 내로 주입된 공기의 50 질량% 내지 90 질량%는 제 1 구역으로 주입될 수 있다. 나머지는, 동등한 부분으로 또는 본원의 다른 곳에서 개시된 바와 같이 조정된 다양한 부분으로, 제 2 및 추가적인 분해 구역 사이에서 분할될 수 있다.
- [0193] 진술한 바와 같이, 기포탑 반응기의 사용의 장점은, 기계 교반기의 작동 및 유지와 관련된 자본 설비 비용 및 진행 에너지 요구량의 감소이다. 산화 분해를 위한 선행 기술에 비해, 예를 들면 US 7,393,973에 개시된 바와 같이, 본 발명의 실시양태는, 티타늄으로 제조된 초대형 용기, 장비 및 배관을 포함하는 CTA 분해기 시스템에 대한 설치 자본 비용을 약 1,000 톤/년의 TPA의 현재 수용력의 크기를 가진 시설에서 \$10,000,000을 상회할 만큼 감소시킬 수 있다. 이러한 절감은, 기계적 교반 없이, 별도의 용기에 대한 별도의 가열 수단 없이, 더 작은 총 체적의 단일 용기로 직렬 배열된 다중 용기에 대한 우선 선호도를 조합한 결과이다. 전기 모터 동력의 절약은 300kW를 초과한다. 유리하게는 저온에서 CTA를 정제하는 능력을 손상시키지 않으면서 기화된 용매의 사용을 피함으로써, 분해기 슬러리 가열 의무를 10% 초과량 절감할 수 있다. 재순환 여액 퍼지 정제 시스템에 대한 설계 용량 및 작동 비용의 절감은 약 10%이다.
- [0194] US 7,393,973에는 CSTR 분해 반응기를 구동시키는 기계적 에너지가 분해 반응 슬러리 1 입방미터당 0.2 내지 0.8kW(kW/m³)라고 개시되어 있다. 본 발명자들은 직렬로 2개의 동일한 크기의 용기를 갖는 기존의 종래의 CSTR 분해기 시스템에서, 기계적 교반기 에너지 소비 및 기체 혼합력의 총량이 약 0.3 Watt/kg인 것으로 계산했다. 대조적으로, 동일한 분해기 공급물을 처리하는 본 발명의 BCR 분해기의 에너지 출력은 약 0.02 Watt/kg에 상응하는 기체 혼합력만을 갖는 것으로 평가된다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 에너지 소비 비용은 CSTR 타입 방법의 에너지 소비 비용보다 현저히 적다.
- [0195] 최상부 분해 구역 아래에서 플러그 유동형 입자 침강을 위해 배열된 구역의 총 높이는 상기 최상부 구역의 길이의 1.0배 내지 5.0배, 바람직하게는 상기 길이의 1.5배 내지 4배, 가장 바람직하게는 상기 길이의 2배 이상에서 변할 수 있다. 하부의 추가 분해 구역의 총 높이 대 하부의 추가 분해 구역의 직경의 비율은 2/1 내지 12/1, 바람직하게는 3/1 내지 8/1 및 가장 바람직하게는 4/1일 수 있다.
- [0196] 하부의 추가 분해 구역의 총 수는, 개별 구역을 분리하기 위해 칼럼에 배치된 수평 배플의 수에 의해 결정된다. 상기 분해기 내의 최소 배플 수는 하나이며, 여기에서는 칼럼이 하나의 최상부의 잘-혼합된 분해 구역과 하나의

하부의 추가 플러그 유동 분해 구역을 포함한다. 바람직하게는, 상기 탑은, 1 개 초과 및 10 개 미만의 배플, 바람직하게는 2 내지 8 배플 및 가장 바람직하게는 3 내지 6 개의 배플을 포함하여, 제 1 최상부 영역에 비해 감소된 공탑 기체 속도를 갖는 상응하는 수의 하부의 추가 분해 구역을 제공한다.

[0197] 본 발명에 따른 일 실시양태에서, 분해기 칼럼의 직경은 정상부에서 저부까지 일정하다. 다른 실시양태에서, 상기 탑은 직경이 구역마다 변하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 최소 기체-리프트 요건으로 제 2 구역을 통한 제어된 플러그 유동 통과를 촉진시키기 위해, 높은 높이/직경(H/D) 비가 달성되도록, 하부 구역의 직경이 최상부 구역의 직경보다 작을 수 있다. 반면에, 최상부 구역은, 최소의 기체 리프트 동력 요건으로 효과적인 대류 혼합을 갖도록 구성될 수 있다.

[0198] 전술한 바와 같이, 1차 산화 시스템으로부터 수득된 슬러리의 CTA 입자는 형상 및 입자 크기 분포가 불균일하다. 분해기에서 발생하는 오스트발트 숙성으로 인해, 상기 입자 크기 분포는 전형적으로, 고체가 분해기 구역을 통과함에 따라 확장되고 좁아질 수 있다. 본 발명자들은, 본 발명의 분해를 효과적으로 수행하기 위해 입자 크기와 모폴로지 및 침강 속도 사이의 관계를 고려해야 한다는 것을 인식하였다. 분해 온도는 이러한 고려 사항에서 중요한 매개 변수가 될 수 있다. 본 발명자들은, 분해 온도가 높을수록 입자 크기가 증가한다는 것을 알게 되었다. 예를 들어, 대략적으로 240℃ 내지 260℃의 온도에서의 분해는 대략적으로 200 마이크론의 입자를 생성할 수 있고, 그러한 크기의 입자는, 본원에서 개시된 바와 같은 고체 분율을 갖는 슬러리로 존재하는 것에 의해 침강이 방해받는 경우에도 훨씬 더 큰 침강 속도를 가질 수 있다.

[0199] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 각각의 구역에서의 분해 온도는 약 180℃ 내지 230℃, 바람직하게는 190℃ 내지 220℃, 가장 바람직하게는 200℃ 내지 210℃ 범위이다.

[0200] 임의적으로, 제 1 최상부 분해 구역은 약 40℃, 20℃, 10℃, 5℃의 온도 차만큼 후속 분해 구역 중 적어도 하나보다 높은 온도 또는 낮은 온도에서 작동될 수 있다. 이러한 온도 차이는 산화 중간체 예컨대 4-CBA의 제거와 탄소 연소 반응 및/또는 생성 입자 크기 분포 간의 균형에 유용하다. 후속 구역의 가열은 본원에 개시된 임의의 가열 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 후속 구역의 냉각은, 냉각제 용매 물질을 첨가함으로써, 표면 바람직하게는 기계적으로 스크래핑된 표면을 열교환하여, 냉각 유체를 사용하여, 및 기체 공급 및 감압을 포함하는 증발 냉각에 의해 수행될 수 있으며, 이는, 공탑 기체 속도, 시스템 압력 및 작동 온도에 관한 본 발명의 다른 양태가 개시된 범위 내에서 유지되도록 한다.

[0201] 바람직하게는, 본원에 개시된 본 발명의 실시양태 중 하나 이상을 사용하여 분해시킴으로써 형성된 고체 PTA 생성물은 본질적으로, 평균 입자 크기(즉, $D(4,3)$)가 약 30 마이크론 이상, 보다 바람직하게는 약 35 내지 약 200 마이크론, 더욱 더 바람직하게는 약 40 내지 약 160 마이크론, 가장 바람직하게는 45 내지 120 마이크론의 범위인 입자를 포함한다. 바람직하게는, 고체 TPA 생성물은 $D(v, 0.1)$ 의 측정 값이 약 5 내지 약 60 마이크론, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 50 마이크론, 가장 바람직하게는 15 내지 40 마이크론의 범위인 입자를 포함한다. 바람직하게는, 고체 TPA 생성물은 본질적으로, $D(v, 0.5)$ 인 중간 입자 크기의 측정 값이 약 25 내지 약 160 마이크론의 범위, 보다 바람직하게는 약 30 내지 약 100 마이크론의 범위, 가장 바람직하게는 35 내지 80 마이크론의 범위인 입자를 포함한다. 바람직하게는, 고체 TPA 생성물은 본질적으로, 약 40 내지 약 300 마이크론 범위, 보다 바람직하게는 약 60 내지 약 250 마이크론 범위 및 가장 바람직하게는 80 내지 200 마이크론 범위의 $D(v, 0.9)$ 의 측정 값을 갖는 입자를 포함한다. 바람직하게는, 고체 TPA 생성물은 본질적으로, 약 0.6 내지 약 5.0, 보다 바람직하게는 약 0.9 내지 약 4.0, 가장 바람직하게는 1.2 내지 2.5 범위의 입자 크기 상대 퍼짐도(spread)의 측정 값을 갖는 입자를 포함한다. 바람직하게는, 고체 TPA 생성물은 본질적으로, 약 0.25 m^2/g 미만, 보다 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.2 m^2/g , 가장 바람직하게는 0.01 m^2/g 내지 0.18 m^2/g 의 범위의 평균 BET 표면적을 갖는 입자를 포함한다.

[0202] 본 발명에서 구현된 매우 낮은 기체 및 총 혼합력으로 인해, 고체 입자 크기 분포, 슬러리 중의 고체 분율 및 액체 매질 조성, 온도 및 압력의 조합이 다음의 침강 속도 범위를 제공하도록 선택되는 것이 바람직하다. 분해기 구역을 떠나는 PTA 입자의 평균 $D(4,3)$ 입자 크기의 방해되지 않는 침강 속도는 시간당 약 120, 100, 80 미터 미만인 것이 바람직하다. 물리적 측정 대신에, 적합한 크기의 분리된 개별 입자를 사용하는 실제 공정 조건에서, 이 방해되지 않는 침강 속도는 당업계에 공지된 바와 같이 가정된 구형 입자 형태의 스토크스 법칙(Stokes Law)을 사용하여 계산될 수 있다. 또한, 분해기 구역을 떠나는 PTA 입자의 슬러리의 방해된 침강 속도는 시간당 약 30미터, 20미터, 10미터 미만인 것이 바람직하다. 물리적 측정 대신에, 실제 공정 조건에서, 이러한 방해된 침강 속도는, 평균 $D(4,3)$ 입자 크기의 상기 계산된 스토크스 법칙 말단 유속 침강 속도와 슬러리 농도 보정 계수를 곱하여 계산할 수 있는데, 이는 종종, 리차드슨(Richardson)과 자키(Zaki) 방법으로 지칭되며, 여기서 애플

론(ε)은 슬러리에서의 액체 체적 분율이다 :

[0203] 방해된 침강 속도 = 스톡스 법칙 속도 * ε^2 * $\varepsilon^{2.65}$

[0204] 최상부 구역의 정상부에 있는 배기 기체 배출구에는 산소 함량을 측정하기 위한 산소 모니터링 시스템이 장착될 수 있다. 배기 기체 배출구는 배기 기체를 응축기 시스템으로 전달하여, 증발된 용매 및 존재하는 다른 휘발성 유기 물질을 회수하거나 배기 기체를 1차 산화 시스템으로 재순환시킬 수 있다.

[0205] 본 발명에 따른 기포탑 분해기는 최상부 구역 아래에 1 내지 5 개의 하부 2차 구역을 가질 수 있다. 칼럼의 총 높이는 16미터 내지 40미터, 바람직하게는 20미터 내지 30미터, 가장 바람직하게는 22미터 내지 28미터일 수 있다. 칼럼의 직경은 1.0미터 내지 8.0미터, 바람직하게는 2.0미터 내지 6.0미터, 가장 바람직하게는 약 3.0미터 내지 5.0미터일 수 있다.

[0206] 최상부 구역의 수직 길이는 4미터 내지 12미터, 바람직하게는 6미터 내지 10미터, 가장 바람직하게는 약 8미터일 수 있다. 하부 분해 구역의 수직 길이는 2미터 내지 6미터가 될 수 있으며, 실제 설계는 하부 구역의 최대 플러그 유동 특성을 기반으로 한다.

[0207] 각 구역은 동일한 직경을 갖거나 특별한 설계 매개 변수에 따라 직경이 구역마다 다를 수 있다. 예를 들어, 도 3에 도시된 바와 같이, 최상부 분해 구역의 직경은 하부 구역의 직경보다 클 수 있다. 구역의 수는 칼럼에 배치된 배플의 수에 의해 결정된다. 어느 구역에도 기계식 교반 장치가 필요하지 않다. 상기 배플의 구조는 방법 실시양태의 설명에서 이전에 제공되었다.

[0208] 본 발명의 단일 BCR 실시양태에 따른 개략적인 PTA 제조 시스템이 도 1에 도시되어있다. 생산 유동 스트림에 따르면, 1차 BCR 산화 유닛 및 2차 BCR 산화 유닛을 포함하는 1차 산화 시스템으로부터 수득된 CTA 슬러리가, 수평 배플로 분리된 5 개의 수직으로 배열된 구역을 포함하는 BCR의 최상부 구역으로 주입된다. 제 1 구역에 대한 공기 주입 유닛의 임의적 배치는 HPA1 위치로 표시되고, HPA2 위치는 제 1 분해 구역 아래의 제 2 및 후속 분해 구역에 대한 임의적 공기 주입 유닛이다. 각각의 경우 HPA1 및 HPA2 유입구 중 하나 이상이 표시된 위치에 있을 수 있다.

[0209] 대안적으로, 또 다른 실시양태에서, 제 1 BCR 용기가 분해기 공급 슬러리를 먼저 수용하는 최상위 분해 구역에 상응하고 제 2 BCR 반응기가 상기 제 1 BCR로부터 공정 슬러리를 수용하는, 두 개 이상의 BCR 반응기가 사용될 수 있다. BCR의 자본 비용이 CSTR보다 훨씬 적기 때문에 이러한 2-칼럼 시스템은 비용 효율적이다.

[0210] 본 발명의 이 실시양태에 따르면, 순차적인 구역이 2개 이상의 기포탑으로 직렬로 분리될 수 있으며, 이때 제 1 BCR은 단일 BCR 시스템의 제 1 최상위 분해 구역에 대해 전술한 바와 같이 더 많이 대류 혼합되도록 구조화되고, 후속되는 하나 이상의 BCR은 하부의 추가 분해 구역에 대해 기술된 바와 같이 입자 슬러리의 플러그 유동-유사 통과에 보다 근접하게 접근하는 RTD를 갖도록 구조화된다. 따라서, 본 발명은 또한

[0211] 대류 유동(convention flow)을 위해 구조화된 제 1 BCR 유닛; 및

[0212] 상기 제 1 BCR 유닛에 이어 직렬로 플러그-유동(plug-flow)을 위해 구조화된 적어도 하나의 BCR 유닛

[0213] 를 포함하는 기포탑 분해 시스템을 제공하며, 이때

[0214] 상기 제 1 BCR 유닛은

[0215] 상기 탑의 하부 사분위(quadrant) 수직 위치에 있는 슬러리 유입구;

[0216] 상기 슬러리 유입구 아래의 산소 함유 기체 유입구;

[0217] 상기 탑의 저부의 슬러리 배출구;

[0218] 산소 함량 모니터가 장착된, 상기 탑 정상부의 배기기체 배출구; 및

[0219] 임의적으로, 상기 기체 유입구와 상기 슬러리 배출구 사이의 수평 배플

[0220] 을 포함하고,

[0221] 상기 적어도 하나의 제 2 BCR 유닛은

[0222] 1 내지 5개의 수평으로 분리된 구역(이때 각 구역은 임의적으로 산소 기체 유입구를 구비함);

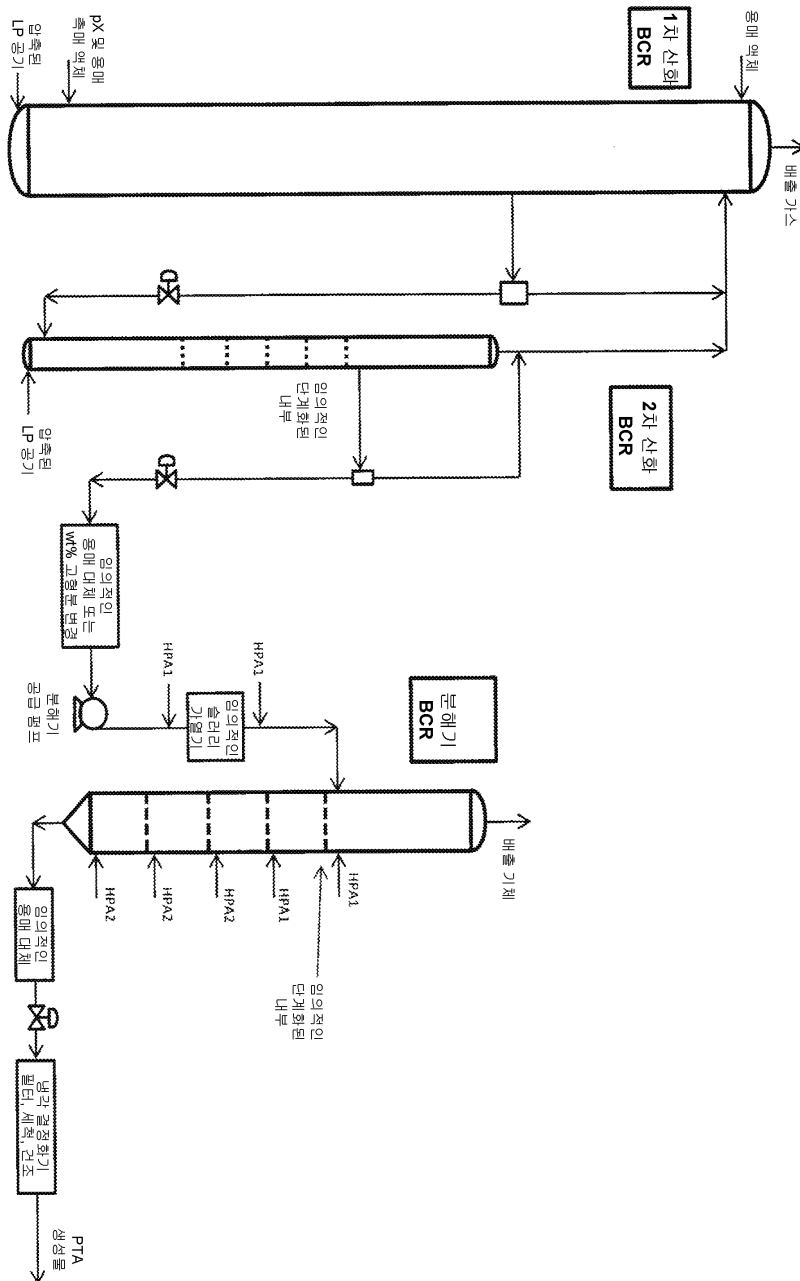
- [0223] 각 구역들 사이의 수평 배플;
- [0224] 가장 높은 구역 내의 슬러리 유입구; 및
- [0225] 상기 BCR 유닛의 저부의 슬러리 배출구
- [0226] 를 포함하고, 이때 적어도 하나의 구역에는 산소 기체 유입구가 구비된다.
- [0227] 이 실시양태에 따르면, 상기 단일 BCR 실시양태의 제 1 최상부 구역에 대한 분해기 공급물 및 산소 기체 유입구 구조 및 배열에 대한 개시가 상기 다중 BCR 실시양태의 제 1 BCR의 구조 및 배열에도 적용 가능하다. 마찬가지로, 상기 단일 BCR 시스템의 제 1 최상부 구역 바로 아래의 제 2 또는 그 이상의 구역에 대한 구조 및 배열의 개시가 상기 다중 BCR 시스템의 제 2 및 후속하는 BCR에 적용 가능하다.
- [0228] 추가의 실시양태에서, 적어도 2개의 BCR 유닛을 갖는 기포탑 분해 시스템은 기계적 교반이 없다. 제 1 유닛은, 높이가 8미터 이상이고 H/D 비가 4 이하이고, 바람직하게는 H/D 비가 3 이하이며, 가장 바람직하게는 H/D 비가 약 2인 대류 유동을 최적화하도록 구조화된다.
- [0229] 제 1 BCR 유닛은, 상향 기포 유동의 중심 코어가 외측의 하향 유동 환형 영역과 반대작용으로 균형을 이루는 대류 유동을 갖도록 설계된다. CTA 슬러리의 유입구는, 산소 함량이 감소되는 상기 외측 하향 유동 영역 내로 돌출되지 않으면서 중심 코어 내으로 슬러리가 신속하게 분산되도록 설계된다. 슬러리 입구는 BCR의 하부 4분위 지점에서 슬러리 유입구와 슬러리 배출구(BCR의 저부에 있음) 사이에 위치한 공기 스파저의 약 1 내지 2미터 위에 위치될 수 있다. 전술한 바와 같이, 이러한 위치 설정은, 입자가 슬러리 배출구로 하향 이동하기 전에 산소와의 상호 작용이 가장 큰 중심 코어 영역에서 입자 유동을 상향으로 최대화하도록 설계된 것이다.
- [0230] 상기 스파저는 기포 유동을 효과적으로 제공하기 위해 별 또는 바퀴살 구조로 구성될 수 있다. 구멍 크기, 간격, 각도 등과 관련된 스파저 시스템의 구성은 통상적으로 공지되어 있으며, 상업적으로 설계되고 얻어질 수 있다.
- [0231] 공기 스파저 시스템에는, 스팀 및/또는 고압(HP) 산 세척제가 공기와 혼합되어 스파저를 통과하여 스파저의 고체 오염을 방지하는 "플러시 시스템"이 장착될 수 있다.
- [0232] BCR 장치 정상부의 배기 기체 배출구에는 산소 함량을 측정하기 위한 산소 모니터링 시스템이 장착될 수 있다. 배기 기체 배출구는 배기 기체를 응축기 시스템으로 전달하여 증발된 용매 및 존재하는 다른 휘발성 유기 물질을 회수하거나 배기 기체를 1차 산화 시스템으로 재순환시킬 수 있다.
- [0233] 상술한 바와 같은 배플이 상기 공기 스파저 및 슬러리 배출구 아래에 위치할 수 있다.
- [0234] 슬러리 배출구는 이송 라인을 통해 제 2 BCR 유닛의 최상부 영역에 연결되며, 임의적으로 이송 펌프 유닛을 구비한다. 전술한 바와 같이, 제 2 BCR 유닛은 플러그 유동을 위해 설계되고, 전술한 바와 같이 배플로 구별되는 1 내지 5 개의 수평 분리된 구역을 가질 수 있다. 제 2 BCR 유닛의 적어도 하나의 구역에는 공기 유입구가 설치되고, 임의적으로 서로 다른 구역에는 공기 스파저가 독립적으로 설치될 수 있다. 제 2 BCR 유닛의 총 높이는 16미터 내지 40미터, 바람직하게는 20미터 내지 30미터, 가장 바람직하게는 22미터 내지 28미터일 수 있다. 상기 탑의 직경은 1.0미터 내지 8.0미터, 바람직하게는 2.0미터 내지 6.0미터, 가장 바람직하게는 약 3.0미터 내지 5.0미터일 수 있다.
- [0235] 개별 플러그 유동 영역의 수직 길이는 2미터 내지 6미터일 수 있으며 실제 설계는 영역에서 최적의 플러그 유동 특성을 기반으로 할 것이다.
- [0236] 각 구역은 동일한 직경을 갖거나 특별한 설계 매개 변수에 따라 직경이 구역마다 다를 수 있다. 구역의 수는 칼럼에 배치된 배플의 수에 의해 결정된다. 어느 구역에도 기계식 교반 장치가 필요하지 않다. 그러나, 본 발명에 따라 개조된 시스템에서, 기계적 교반이 존재할 수도 있다.
- [0237] 본 발명의 실시양태에 따른 2개의 BCR 분해 시스템의 개략도가 도 2에 도시되어 있다. 이 도면에서는 도 1에 도시된 바와 같은 1차 산화 시스템이 반복되지 않는다. 도 1에서와 같이, 제 1 구역 BCR에 대한 공기 주입 유닛의 임의적인 배치는 HPA1 위치에 의해 나타내고, HPA2 위치는 제 2 및 후속 BCR 분해 구역에 대한 공기 주입 유닛에 대한 임의적인 배치 위치이다. 각각의 경우 HPA1 및 HPA2 유입구 중 하나 이상이 표시된 위치에 존재한다.
- [0238] 전술한 바와 같이, CTA 슬러리는 BCR에 들어가기 전에 열 교환 유닛에서 가열되거나 BCR 내에서 가열될 수 있다.

[0239]

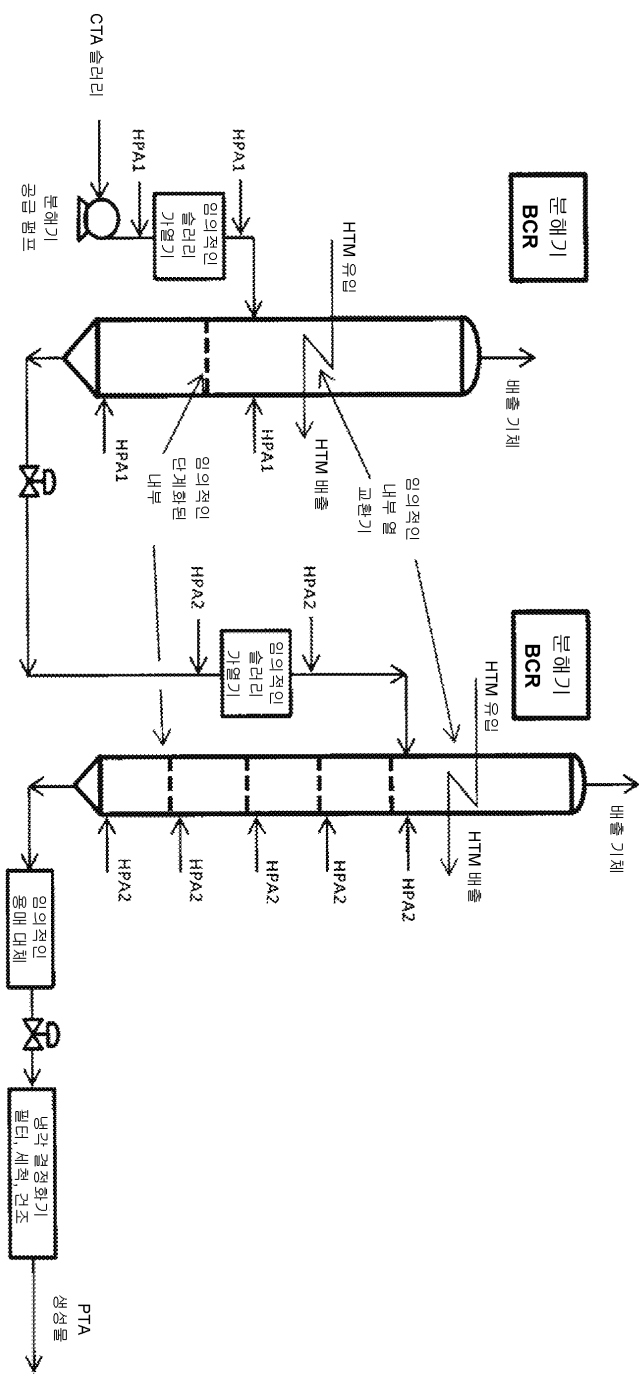
본 발명의 추가적인 장점 및 다른 특징은 전술한 설명의 검토시 당업자에게 자명하거나 본 발명의 실시로부터 알게 될 수 있다. 본 발명의 이점은 첨부된 청구 범위에서 특히 지적한 바와 같이 실현 및 획득될 수 있다. 실현될 수 있는 바와 같이, 본 발명은 다른 및 상이한 실시양태가 가능하고, 그 몇몇 세부 사항은 본 발명의 요지를 벗어나지 않고도 수정될 수 있다.

도면

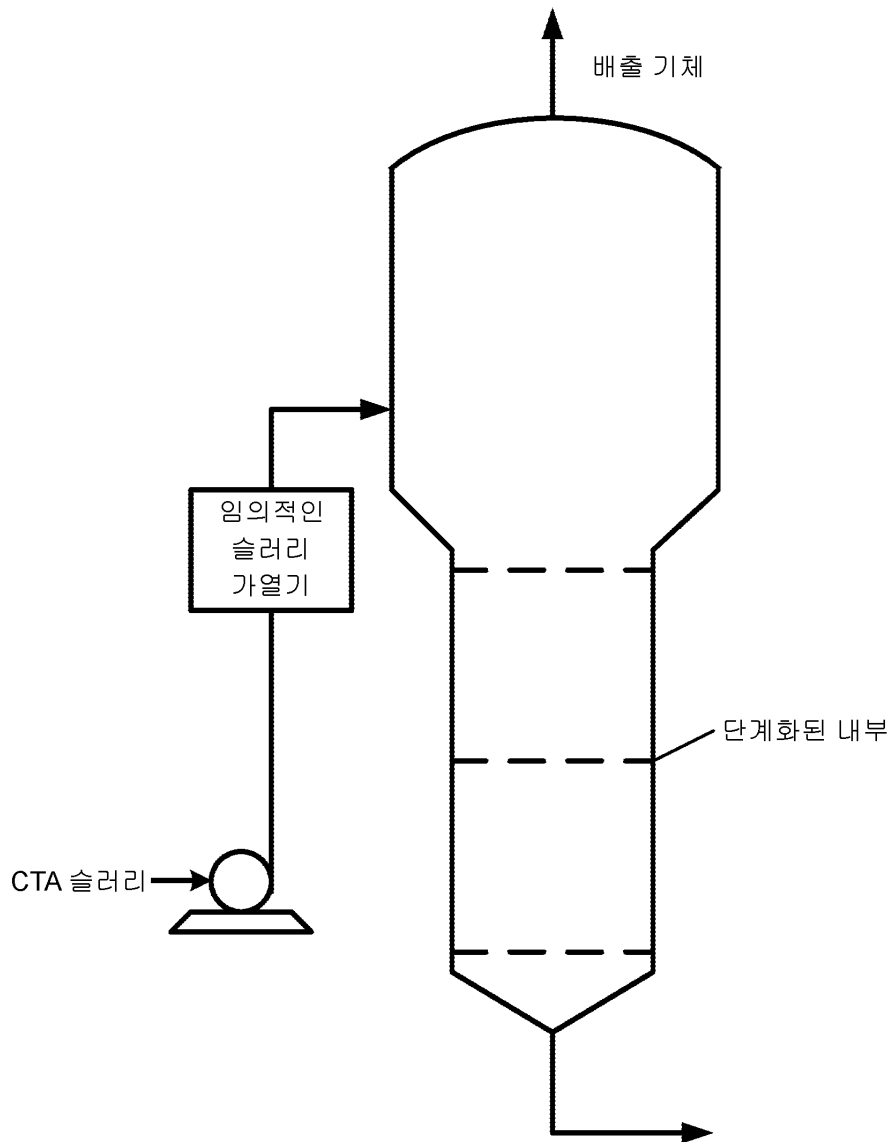
도면1



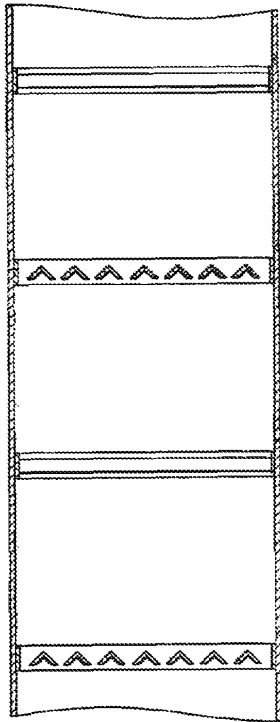
도면2



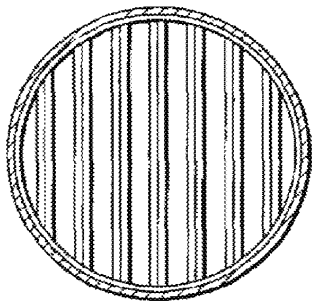
도면3



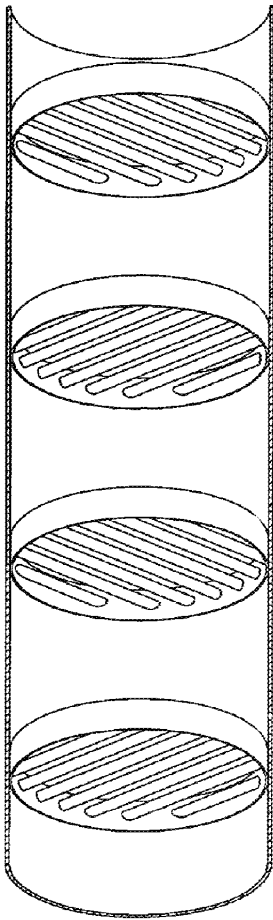
도면4a



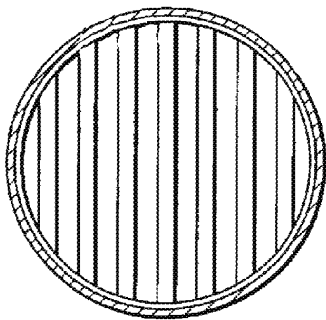
도면4b



도면5a



도면5b



도면6

