



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101010279 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 13

(21) 申请号 200580029476. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 08. 29

C07C 51/265 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/606, 739 2004. 09. 02 US

CN 1150944 A, 1997. 06. 04, 全文.

60/631, 494 2004. 11. 29 US

审查员 胡杨

11/154, 478 2005. 06. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 03. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/030854 2005. 08. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02006/028815 EN 2006. 03. 16

(73) 专利权人 奇派特石化有限公司

地址 墨西哥新莱昂州

(72) 发明人 A · G · 万德斯 G · G · 拉瓦

C · E · 小萨姆纳 B · W · 达文波特

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

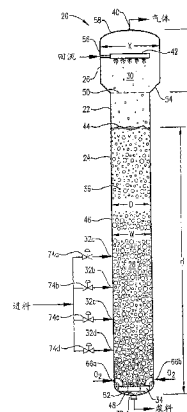
权利要求书 2 页 说明书 59 页 附图 21 页

(54) 发明名称

优化的液相氧化

(57) 摘要

本发明公开了用于更有效和更经济地进行可氧化的化合物的液相氧化的优化方法和装置。该液相氧化在鼓泡塔反应器中进行, 该反应器在相对低的温度下提供了高效的反应。当氧化的化合物为对 - 二甲苯且氧化反应的产物为粗制对苯二甲酸 (CTA) 时, 该 CTA 产物可以通过相对于如果采用常规高温氧化方法来形成 CTA 时可以采用的技术更经济的技术来纯化和分离。



1. 一种包括：(a) 将含有分子氧的氧化剂物流引入到氧化反应器的反应区中，其中所述反应区具有最大宽度 D，其中大部分分子氧被引入到所述反应区的底部的 $0.25D$ 之内和 (b) 在容纳在所述反应区中的多相反应介质的液相中氧化对 - 二甲苯，由此形成粗制对苯二甲酸和苯甲酸的方法，其中所述氧化的进行方式使得所述粗制对苯二甲酸的形成速率和苯甲酸的净生成速率之重量比为至少 $700 : 1$ ，其中所述反应介质的至少一部分在所述氧化反应器中进行搅拌，其中小于 40% 的所述氧化反应器中的全部所述搅拌通过机械搅拌来提供。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述粗制对苯二甲酸的形成速率和苯甲酸的净生成速率之重量比为至少 $1100 : 1$ 。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述粗制对苯二甲酸的形成速率和苯甲酸的净生成速率之重量比为至少 $4000 : 1$ 。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述氧化导致形成自生成的苯甲酸，其中所述自生成的苯甲酸是由对 - 二甲苯形成的苯甲酸，其中所述氧化的进行方式使得所述粗制对苯二甲酸的形成速率和所述自生成的苯甲酸的净形成速率之重量比为至少 $500 : 1$ 。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述反应介质包括第一独立的 20% 连续体积和第二独立的 20% 连续体积，所述第一独立的 20% 连续体积具有第一氧空时速率并且所述第二独立的 20% 连续体积具有第二氧空时速率，其中所述第一氧空时速率和所述第二氧空时速率之比为至少 $1.5 : 1$ 。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述初始氧化反应器是鼓泡塔反应器。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述反应介质具有最大高度 H、最大宽度 W、和至少 $3 : 1$ 的 H : W 比值。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述 H : W 之比是 $8 : 1$ - $20 : 1$ 。

9. 权利要求 7 的方法，其中所述方法进一步包括将含有所述对 - 二甲苯的主要为液相的进料物流引入所述反应区。

10. 权利要求 9 的方法，其中至少部分所述进料物流以至少 2 米 / 秒的入口表观速度进入所述反应区。

11. 权利要求 9 的方法，其中所述进料物流经由多个进料开口引入所述反应区，其中至少两个所述进料开口互相垂直间距至少 $0.5W$ 。

12. 权利要求 9 的方法，其中至少部分所述反应区由所述反应器的一个或多个直立侧壁限定，其中至少 25 重量%的所述对 - 二甲苯和至少 25 重量%的所述分子氧在与所述直立侧壁向内间隔至少 $0.05W$ 的一个或多个位置进入所述反应区。

13. 权利要求 9 的方法，其中至少 30 重量%的所述对 - 二甲苯进入最低位置的 $1.5W$ 之内的所述反应区，所述最低位置是所述分子氧进入所述反应区的位置。

14. 权利要求 1 的方法，其中所述氧化导致至少 10 重量%的所述对 - 二甲苯在所述反应介质中形成固体。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述氧化在包含钴的催化剂系统的存在下进行。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述催化剂系统进一步包含溴和锰。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述方法进一步包括将至少部分所述粗制对苯二甲酸在次级氧化反应器中进行氧化。

18. 权利要求 17 的方法,其中在所述次级氧化反应器中进行的所述氧化的平均温度比在所述初始氧化反应器中进行所述氧化的平均温度高至少 10℃。

19. 权利要求 17 的方法,其中在所述次级氧化反应器中进行的所述氧化的平均温度比在所述初始氧化反应器中的平均温度高 20℃ -80℃,其中在所述初始氧化反应器中的所述氧化在 140℃ -180℃的平均温度下进行,其中在所述次级氧化反应器中的所述氧化在 180℃ -220℃的平均温度下进行。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化导致在所述反应介质中形成所述粗制对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述粗制对苯二甲酸颗粒的代表性试样具有一个或多个下列特征:

- (i) 含有少于 12ppmw 的 4,4- 二羧基茈,
- (ii) 含有少于 800ppmw 的间苯二甲酸,
- (iii) 含有少于 100ppmw 的 2,6- 二羧基茈酮,
- (iv) 在 340 纳米处的百分比透射率大于 25。

21. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化导致在所述反应介质中形成所述粗制对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述粗制对苯二甲酸颗粒的代表性试样当进行本文定义的定时溶解测试时在 1 分钟之内溶解成在 THF 中至少 500ppm 的浓度。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化导致在所述反应介质中形成所述粗制对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述粗制对苯二甲酸颗粒的代表性试样具有大于 0.5min^{-1} 的时间常数“C”,其由以下定义的定时溶解模型测定:

$S = A+B*(1-\exp(-C*t))$, 其中

t = 以分钟为单位的时间;

S = 溶解度,单位为 THF 中 ppm,在时间 t 时;

exp = 基于 2 的自然对数的指数函数;

A, B = 以 THF 中 ppm 为单位的回归常数,其中 A 主要涉及在极短时间时较小颗粒的快速溶解,且其中 A+B 之和主要涉及特定测试周期端点附近溶解的总量;和 C = 以分钟倒数为单位的回归时间常数。

23. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化导致在所述反应介质中形成所述粗制对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述粗制对苯二甲酸颗粒的代表性试样具有大于 0.6 平方米 / 克的平均 BET 表面积。

24. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化导致在所述反应介质中形成所述粗制对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述粗制对苯二甲酸颗粒的所述代表性试样具有 20-150 微米的平均颗粒尺寸。

25. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化导致在所述反应介质中形成所述粗制对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述粗制对苯二甲酸颗粒的代表性试样具有 30-150 微米的全部试样体积的 90% 比其小的颗粒尺寸。

26. 权利要求 1 的方法,其中所述反应介质的整体容积具有至少 0.4 的气体滞留量,基于时间平均和体积平均基础。

优化的液相氧化

发明领域

[0001] 本发明一般地涉及一种芳族化合物的液相催化氧化方法。本发明的一方面涉及二烷基芳族化合物（例如对-二甲苯）的部分氧化来制备粗制芳族二羧酸（例如粗制对苯二甲酸），粗制芳族二羧酸随后可以进行纯化和分离。本发明的另一方面涉及提供更有效和更经济的液相氧化方法的改进型鼓泡塔反应器。

[0002] 发明背景

[0003] 各种现有商业方法中采用液相氧化反应。例如，液相氧化目前经常用于醛氧化为酸（例如丙醛氧化为丙酸），环己烷氧化为己二酸，和烷基芳烃氧化为醇、酸或二酸。在后一类（烷基芳烃的氧化）中特别重要的商业氧化工艺为对-二甲苯液相催化部分氧化为对苯二甲酸。对苯二甲酸是一种具有多种应用的重要化合物。对苯二甲酸的主要用途为生产聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的进料。PET 为一种在全球范围内大量用于生产诸如瓶子、纤维和包装的产品的公知塑料。

[0004] 在典型的液相氧化方法中，包括对-二甲苯部分氧化为对苯二甲酸，将液相进料物流和气相氧化剂物流引入反应器并且在反应器中形成多相反应介质。引入反应器的液相进料物流含有至少一种可氧化的有机化合物（例如对-二甲苯），同时气相氧化剂物流含有分子氧。至少一部分引入反应器的分子氧作为气体溶解到反应介质的液相中，由此提供液相反应可获得的氧。如果多相反应介质的液相含有不足浓度的分子氧（例如，如果一部分反应介质为“缺氧的”）时，不期望的副反应可以产生杂质和 / 或预期的反应的速率方面可被延迟。如果反应介质的液相含有太少可氧化的化合物时，反应速率可能慢得不合需要。另外，如果反应介质的液相含有过高浓度的可氧化的化合物时，额外的不期望的副反应可以产生杂质。

[0005] 传统的液相氧化反应器装配有用于混合其中所含的多相反应介质的搅拌设备。提供反应介质的搅拌是为了促进分子氧溶解到反应介质的液相中，在反应介质的液相中保持浓度相对均匀的溶解氧，和在反应介质的液相中保持浓度相对均匀的可氧化的有机化合物。

[0006] 进行液相氧化的反应介质的搅拌经常通过容器中的机械搅拌设备来提供，例如连续搅拌槽反应器（CSTR）。虽然 CSTR 可提供反应介质的彻底搅拌，但是 CSTR 存在许多缺陷。例如，CSTR 由于它们需要昂贵的电动机、流体密封型轴承和传动轴、和 / 或复杂的搅拌机理而具有相对高的投资成本。另外，传统 CSTR 的旋转和 / 或摆动机械元件需要定期维护。与该维护相关联的劳动力和停车时间增加了 CSTR 的操作成本。但是，即使进行定期维护，CSTR 中采用的机械搅拌系统也容易出现机械故障，并且经过相对短的时间可能需要更换。

[0007] 鼓泡塔反应器提供了 CSTR 和其它机械搅拌型氧化反应器的一种有吸引力的替换方式。鼓泡塔反应器提供了反应介质的搅拌，不需要昂贵和不可靠的机械设备。鼓泡塔反应器通常包括其中含有反应介质的伸长的立式反应区。反应区中反应介质的搅拌主要通过上升穿过反应介质液相的气泡本身的浮力来提供。相对于机械搅拌型反应器来说，这种在鼓泡塔反应器中提供的自身浮力搅拌降低了投资和维护成本。另外，与鼓泡塔反应器相关

的,基本上不存在移动的机械部件提供了相对于机械搅拌型反应器更加不容易出现机械故障的氧化系统。

[0008] 当在传统氧化反应器(CSTR 或鼓泡塔)中进行对-二甲苯的液相部分氧化时,从反应器中排出的产物通常为含有粗制对苯二甲酸(CTA)和母液的浆料。CTA 含有相对高浓度的杂质(例如 4-羧基苯甲醛、对-甲苯甲酸、茚酮、和其它发色体),使得其不适宜作为生产 PET 的进料。由此,通常将传统氧化反应器中生成的 CTA 进行纯化工艺,将 CTA 转化为适用于生产 PET 的纯化对苯二甲酸(PTA)。

[0009] 一种用于将 CTA 转化为 PTA 的典型纯化方法,包括下列步骤:(1) 用水置换含有 CTA 的浆料的母液,(2) 加热 CTA/水浆料,以将 CTA 溶解于水中,(3) 催化氢化 CTA/水溶液,由此将杂质转化为更期望的和/或容易分离的化合物,(4) 通过多级结晶步骤从氢化的溶液中沉淀获得的 PTA,和(5) 从剩余液体中分离结晶的 PTA。虽然有效,但是这类传统纯化方法可能是非常昂贵的。导致传统 CTA 纯化方法的高成本的各种因素包括:例如,促进 CTA 溶解于水所需的热能,氢化所需的催化剂,氢化所需的氢气流,由于一些对苯二甲酸的氢化而导致的产率(yield)损失,和多级结晶所需的多个容器。由此,期望提供可以无需热量促进的溶解于水、氢化和/或多级结晶就可以纯化的 CTA 产物。

[0010] 发明目的

[0011] 由此,本发明的目的是,提供一种更有效的和更经济的液相氧化反应器和方法。

[0012] 本发明的另一目的是,提供一种用于对-二甲苯液相催化部分氧化为对苯二甲酸的、更有效的和更经济的反应器和方法。

[0013] 本发明的仍另一目的是,提供一种鼓泡塔反应器,其促进杂质形成较少的改进的液相氧化反应。

[0014] 本发明的仍另一目的是,提供一种用于制备纯对苯二甲酸(PTA)的、更有效的和更经济的系统,其通过液相氧化对-二甲苯制得粗制对苯二甲酸(CTA)并且随后将 CTA 纯化为 PTA。

[0015] 本发明的另一目的是,提供一种用于氧化对-二甲苯和生产 CTA 产品的鼓泡塔反应器,其能够无需加热促进 CTA 溶解于水、氢化溶解的 CTA、和/或多步结晶氢化的 PTA 来进行纯化。

[0016] 应当指出的是,如所附权利要求所限定的本发明的范围,并非局限于能够实现所有上述目的的方法或设备。而是,所要求的本发明的范围可以包含未实现全部或任意上述目的的多种系统。在阅读下列详细说明和附图的基础上,本发明的其它目的和优点对于本领域技术人员来说将是容易显而易见的。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明的一个实施方案涉及包括下列步骤的方法:(a) 将含有分子氧的氧化剂物流引入到氧化反应器的反应区中,其中所述反应区具有最大宽度(D),其中大部分分子氧被引入到所述反应区的底部的 $0.25D$ 之内;和(b) 在反应区中所含的多相反应介质的液相中氧化对-二甲苯,由此形成粗制对苯二甲酸和苯甲酸,其中所述氧化的进行方式使得粗制对苯二甲酸的形成速率和苯甲酸的净生成速率之比是至少大约 700 : 1(重量)。

[0019] 本发明的另一实施方案涉及包括下列步骤的方法:(a) 将含有分子氧的氧化剂物流引入到氧化反应器的反应区中,其中所述反应区具有最大宽度(D),其中大部分分子氧被

引入到所述反应区的底部的 $0.25D$ 之内 ; 和 (b) 在多相反应介质的液相中氧化一种或多种二甲苯, 由此形成粗制对苯二甲酸和自生成的苯甲酸, 其中所述自生成的苯甲酸是由二甲苯类形成的苯甲酸, 其中所述氧化的进行方式使得当反应介质的液相中苯甲酸的浓度小于 500ppmw 时, 测量的粗制对苯二甲酸的形成速率和自生成苯甲酸的形成速率之比是至少大约 $500 : 1$ (重量)。

[0020] 本发明的另一实施方案涉及包括下列步骤的方法 : (a) 将含有分子氧的氧化剂物流引入到鼓泡塔反应器的反应区中, 其中所述反应区具有最大宽度 (D), 其中大部分分子氧被引入到所述反应区的底部的 $0.25D$ 之内 ; (b) 在鼓泡塔反应器中所含的多相反应介质的液相中氧化对 - 二甲苯, 由此形成粗制对苯二甲酸和苯甲酸, 其中所述氧化的进行方式使得粗制对苯二甲酸的形成速率和苯甲酸的净生成速率之比是至少大约 $700 : 1$ (重量) ; 和 (c) 在次级氧化反应器中氧化至少部分粗制对苯二甲酸, 由此形成更纯的对苯二甲酸。

附图说明

[0021] 下面参照附图详细描述本发明的优选实施方案, 其中 :

[0022] 图 1 为依据本发明一种实施方案构造的氧化反应器的侧视图, 特别地描述了将进料、氧化剂、和回流物流引入反应器, 反应器中存在多相反应介质, 和分别从反应器顶部和底部取出气体和浆料 ;

[0023] 图 2 为沿着图 3 中线 2-2 获得的鼓泡塔反应器底部的放大的剖面侧视图, 特别地描述了用于将氧化剂物流引入反应器的氧化剂喷雾器的位置和构造 ;

[0024] 图 3 为图 2 氧化剂喷雾器的俯视图, 特别地描述了氧化剂喷雾器顶部的氧化剂开口 ;

[0025] 图 4 为图 2 氧化剂喷雾器的仰视图, 特别地描述了氧化剂喷雾器底部的氧化剂开口 ;

[0026] 图 5 为沿着图 3 中线 5-5 获得的氧化剂喷雾器的剖面侧视图, 特别地描述了氧化剂喷雾器顶部和底部中氧化剂开口的朝向 ;

[0027] 图 6 为鼓泡塔反应器底部的放大的侧视图, 特别地描述了用于在多个纵向间隔的位置将进料物流引入反应器的系统 ;

[0028] 图 7 为沿着图 6 中线 7-7 获得的剖面俯视图, 特别地描述了图 6 中所示的进料引入系统如何将进料物流分布于优选的放射状进料区 (FZ) 和一个以上的方位象限 (Q1、Q2、Q3、Q4) 中 ;

[0029] 图 8 为类似于图 7 的剖面俯视图, 但是描述了用于将进料物流进料到反应器中的替换方式, 采用各自具有多个小进料口的卡口管 ;

[0030] 图 9 为替换系统的等视轴图, 该系统用于在多个纵向间隔的位置将进料物流引入反应区, 无需多个容器贯穿 (penetration), 特别地描述了进料分布系统可以至少部分地支撑在氧化剂喷雾器上 ;

[0031] 图 10 为图 9 中所示单贯穿进料分布系统和氧化剂喷雾器的侧视图 ;

[0032] 图 11 为沿着图 10 中线 11-11 获得的剖面俯视图, 且进一步描述了支撑在氧化剂喷雾器上的单贯穿进料分布系统 ;

[0033] 图 12 为替换的氧化剂喷雾器的等视轴图, 其全部氧化剂开口位于环形元件的底

部中；

[0034] 图 13 为图 12 的替换的氧化剂喷雾器的俯视图；

[0035] 图 14 为图 12 的替换的氧化剂喷雾器的仰视图，特别地描述了用于将氧化剂流引入反应区的底部开口的位置；

[0036] 图 15 为沿着图 13 中的线 15-15 获得的氧化剂喷雾器的剖面侧视图，特别地描述了较低氧化剂开口的朝向；

[0037] 图 16 为鼓泡塔反应器的侧视图，其在靠近反应器底部出口的位置装有内部脱气容器；

[0038] 图 17 为沿着图 18 中的线 17-17 获得的、图 16 鼓泡塔反应器的较低部分的放大的剖面侧视图，特别地描述了位于鼓泡塔反应器底部出口处的内部脱气容器的构造；

[0039] 图 18 为沿着图 16 中的线 18-18 获得的剖面俯视图，特别地描述了布置在脱气容器中的防涡器；

[0040] 图 19 为装配有外部脱气容器的鼓泡塔反应器的侧视图，并且描述了其中一部分离开脱气容器底部的脱气浆料可用于冲洗连接于反应器底部的消除库存 (de-inventorying) 管线的方式；

[0041] 图 20 为鼓泡塔反应器的侧视图，该反应器装配有用于使从反应器中高位侧位置取出的反应介质的气相脱离的混合内部 / 外部脱气容器；

[0042] 图 21 为鼓泡塔反应器的侧视图，该反应器在靠近反应器底部的位置装有替换的混合型脱气容器；

[0043] 图 22 为图 21 鼓泡塔反应器的较低部分的放大剖面侧视图，特别地描述了替换的氧化剂喷雾器的使用，该喷雾器采用了接收经由反应器底盘的氧化剂物流的入口导管；

[0044] 图 23 为类似于图 22 的放大的剖面侧视图，特别地描述了用于将氧化剂物流引入反应器的替换方式，其通过反应器下盘中的多个开口，并且任选地采用冲击板以在反应器中更均匀地分布氧化剂物流；

[0045] 图 24 为采用了内部流动导管的鼓泡塔反应器的侧视图，由此通过将一部分反应介质从反应器上部再循环到反应器下部来帮助改进可氧化的化合物的分散；

[0046] 图 25 为采用了外部流动导管的鼓泡塔反应器的侧视图，由此通过将一部分反应介质从反应器上部再循环到反应器下部来帮助改进可氧化的化合物的分散；

[0047] 图 26 为可以用于改进氧化反应器中可氧化的化合物的分散的水平喷射器的剖面侧视图，特别地描述了使用引入的液体进料将反应介质吸到喷射器中的并且将进料和反应介质的混合物高速排放到反应区中的喷射器；

[0048] 图 27 为可以用于改进氧化反应器中可氧化的化合物的分散的垂直喷射器的剖面侧视图，特别地描述了喷射器，该喷射器结合了液体进料和入口气体并且使用结合的两相流体将反应介质吸入喷射器中，和将液体进料、入口气体和反应介质的混合物高速排放到反应区中；

[0049] 图 28 为含有多相反应介质的鼓泡塔反应器的侧视图，特别地描述了理论上将反应介质分割为 30 个等体积的水平分层，由此在反应介质中量化一定的梯度；

[0050] 图 29 为含有多相反应介质的鼓泡塔反应器的侧视图，特别地描述了第一和第二离散的 20% 连续体积的反应介质，其具有基本上不同的氧浓度和 / 或耗氧速率；

[0051] 图 30 为两个层叠反应容器的侧视图,具有或者不具有任选的机械搅拌,含有多相反应介质,特别地描述了含有离散的 20%连续体积的反应介质的容器,该反应介质具有基本上不同的氧浓度和 / 或耗氧速率;

[0052] 图 31 为三个并排反应容器的侧视图,具有或者不具有任选的机械搅拌,含有多相反应介质,特别地描述了含有离散的 20%连续体积的反应介质的容器,该反应介质具有基本上不同的氧浓度和 / 或耗氧速率;

[0053] 图 32A 和 32B 为依据本发明一种实施方案生产的粗制对苯二甲酸 (CTA) 颗粒的放大图,特别地描述了每个 CTA 颗粒为由多个松散结合的 CTA 亚 - 颗粒组成的低密度、高表面积颗粒;

[0054] 图 33A 和 33B 为传统生产的 CTA 的放大图,特别地描述了传统的 CTA 颗粒比图 32A 和 32B 的本发明 CTA 颗粒的颗粒尺寸更大、密度更低、和表面积更小;

[0055] 图 34 为用于制备纯化的对苯二甲酸 (PTA) 的现有技术方法的简化工艺流程图;和

[0056] 图 35 为依据本发明的一种实施方法来制备 PTA 的方法的简化工艺流程图。

[0057] 详细说明

[0058] 本发明的一种实施方案涉及可氧化的化合物的液相部分氧化。该氧化优选地在一个或多个搅拌反应器中所含的多相反应介质的液相中进行。适宜的搅拌反应器包括,例如,气泡搅拌型反应器(例如鼓泡塔反应器)、机械搅拌型反应器(例如连续搅拌槽反应器)、和流动搅拌型反应器(例如射流反应器)。在本发明的一种实施方案中,该液相氧化在单一的鼓泡塔反应器中进行。

[0059] 如本文中所使用的那样,术语“鼓泡塔反应器”表示用于促进多相反应介质中化学反应的反应器,其中反应介质的搅拌主要通过气泡从反应介质中向上运动来提供。如本文中所使用的那样,术语“搅拌”表示消耗到反应介质中的导致流体流动和 / 或混合的做功。如本文中所使用的那样,术语“大部分 (majority)”、“主要地 (primarily)”和“主要为 (predominately)”表示大于 50%。如本文中所使用的那样,术语“机械搅拌”应表示通过刚性或柔性元件相对于反应介质或者在其中的物理运动而导致的反应介质的搅拌。例如,机械搅拌可以通过位于反应介质中的内部搅拌器、桨、振动器、或声学隔膜 (acoustical diaphragm) 的旋转、摆动和 / 或振动来提供。如本文中所使用的那样,术语“流动搅拌”表示反应介质中一种或多种流体的高速注射和 / 或再循环而导致的反应介质的搅拌。例如,流动搅拌可以通过喷嘴、射流器和 / 或喷射器来提供。

[0060] 在本发明的优选实施方案中,氧化期间小于约 40%的鼓泡塔反应器中的反应介质的搅拌通过机械和 / 或流动搅拌来提供,更优选地小于约 20%的搅拌通过机械和 / 或流动搅拌来提供,最优选地小于 5%的搅拌通过机械和 / 或流动搅拌来提供。优选地,氧化期间赋予多相反应介质的机械和 / 或流动搅拌的量小于约 3 千瓦 / 立方米反应介质,更优选地小于约 2 千瓦 / 立方米,和最优选地小于 1 千瓦 / 立方米。

[0061] 现在参照图 1,描述优选的鼓泡塔反应器 20,其包括具有反应段 24 和脱离段 26 的容器壳体 22。反应段 24 限定内部反应区 28,同时脱离段 26 限定内部脱离区 30。通过进料入口 32a、b、c、d 将主要为液相的进料物流引入反应区 28。通过位于反应区 28 下部中的氧化剂喷雾器 34 将主要为气相的氧化剂物流引入反应区 28。液相进料物流和气相氧化剂物流在反应区 28 中共同地形成多相反应介质 36。多相反应介质 36 包含液相和气相。更优选

地,多相反应介质 36 包含具有固相、液相和气相组分的三相介质。反应介质 36 的固相组分优选地由于在反应介质 36 的液相中进行的氧化反应的作用而沉淀在反应区 28 中。鼓泡塔反应器 20 包括位于反应区 28 底部附近的浆料出口 38 和处于脱离区 30 顶部附近的气体出口 40。包含反应介质 36 的液相和固相组分的浆料流出物通过浆料出口 38 从反应区 28 中取出,同时主要为气态的流出物通过气体出口 40 从脱离区 30 中取出。

[0062] 通过进料入口 32a、b、c、d 引入鼓泡塔反应器 20 的液相进料物流优选地包含可氧化的化合物、溶剂和催化剂系统。

[0063] 存在于液相进料物流中的可氧化的化合物优选地包含至少一个烃基。更优选地,该可氧化的化合物为芳族化合物。仍更优选地,该可氧化的化合物为具有至少一个连接的烃基或者至少一个连接的取代的烃基或者至少一个连接的杂原子或者至少一个连接的羧酸官能团 ($-\text{COOH}$) 的芳族化合物。甚至更优选地,该可氧化的化合物为具有至少一个连接的烃基或者至少一个连接的取代的烃基的芳族化合物,其中每个连接的基团包含 1-5 个碳原子。仍更优选地,可氧化的化合物为具有正好两个连接的基团的芳族化合物,其中每个连接的基团包含正好一个碳原子且由甲基和 / 或取代的甲基和 / 或至多一个羧酸基团组成。甚至更优选地,可氧化的化合物为对 - 二甲苯、间 - 二甲苯、对 - 甲苯甲醛、间 - 甲苯甲醛、对 - 甲苯甲酸、间 - 甲苯甲酸、和 / 或乙醛。最优选地,可氧化的化合物为对 - 二甲苯。

[0064] 本文中所定义的“烃基”为仅仅键合于氢原子或其它碳原子的至少一个碳原子。本文中所定义的“取代的烃基”为键合于至少一个杂原子和至少一个氢原子的至少一个碳原子。本文中所定义的“杂原子”为碳和氢原子之外的所有原子。本文中所定义的芳族化合物包括芳环,优选地具有至少 6 个碳原子,甚至更优选地仅具有作为环部分的碳原子。该芳环的适宜实例包括但并不限于苯、联苯、三联苯、萘和其它碳基稠合芳环。

[0065] 可氧化的化合物的适宜实例包括脂肪族烃 (例如烷烃、支化烷烃、环烷烃、脂肪族链烯烃、支化链烯烃和环烯烃);脂肪族醛 (例如乙醛、丙醛、异丁醛和正丁醛);脂肪族醇 (例如乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇和异丁醇);脂肪族酮 (例如二甲基酮、乙基甲基酮、二乙基酮和异丙基甲基酮);脂肪族酯 (例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯);脂肪族过氧化物、过酸和氢过氧化物 (例如叔丁基氢过氧化物、过乙酸和二叔丁基氢过氧化物);具有为上述脂肪族物质和其它杂原子的组合的基团的脂肪族化合物 (例如包含一种或多种烃、醛、醇、酮、酯、过氧化物、过酸和 / 或氢过氧化物的分子片段与钠、溴、钴、锰和锆的组合的脂肪族化合物);具有一个或多个连接的烃基的各种苯环、萘环、联苯、三联苯和其它芳族基团 (例如甲苯、乙苯、异丙苯、正丙苯、新戊基苯、对 - 二甲苯、间 - 二甲苯、邻 - 二甲苯、三甲苯的所有异构体、四甲苯的所有异构体、五甲苯、六甲苯、乙基 - 甲基苯的所有异构体、二乙苯的所有异构体、乙基 - 二甲基苯的所有异构体、二甲基萘的所有异构体、乙基 - 甲基萘的所有异构体、二乙基萘的所有异构体、二甲基联苯的所有异构体、乙基 - 甲基联苯的所有异构体、二乙基联苯的所有异构体、苊且具有一个或多个连接的烃基、芴且具有一个或多个连接的烃基、蒽且具有一个或多个连接的烃基和二苯基乙烷且具有一个或多个连接的烃基);具有一个或多个连接的烃基和 / 或一个或多个连接的杂原子的各种苯环、萘环、联苯、三联苯和其它芳族基团,其可以连接于其它原子或者原子的基团 (例如,苯酚、甲基苯酚的所有异构体、二甲基苯酚的所有异构体、萘酚的所有异构体、苄基甲基醚、溴代苯酚的所有异构体、溴代苯、包括 α - 溴代甲苯的溴代甲苯的所有异构体、二溴代苯、环烷酸钴

和溴代联苯的所有异构体);具有一个或多个连接的烃基和 / 或一个或多个连接的杂原子和 / 或一个或多个连接的取代的烃基的各种苯环、萘环、联苯、三联苯和其它芳族基团(例如苯甲醛、溴代苯甲醛的所有异构体、溴化甲苯甲醛的所有异构体(包括 α - 溴代甲苯甲醛的所有异构体)、羟基苯甲醛的所有异构体、溴代 - 羟基苯甲醛的所有异构体、苯二甲醛(dicarboxaldehyde)的所有异构体、苯三甲醛(tricarboxaldehyde)的所有异构体、对 - 甲苯甲醛、间 - 甲苯甲醛、邻 - 甲苯甲醛、甲苯二甲醛的所有异构体、甲苯三甲醛的所有异构体、甲苯四甲基醛(tetracarboxaldehyde)的所有异构体、二甲基苯二甲醛的所有异构体、二甲基苯三甲醛的所有异构体、二甲基苯四甲基醛的所有异构体、三甲基苯三甲醛的所有异构体、乙基甲苯甲醛的所有异构体、三甲基苯二甲醛的所有异构体、四甲基苯二甲醛、羟基甲基 - 苯、羟基甲基 - 甲苯的所有异构体、羟基甲基 - 溴代甲苯的所有异构体、羟基甲基 - 甲苯甲醛的所有异构体、羟基甲基 - 溴代甲苯甲醛的所有异构体、苄基氢过氧化物、苯甲酰基氢过氧化物、甲基苯甲基 - 氢过氧化物的所有异构体和甲基苯酚甲基 - 氢过氧化物的所有异构体);具有一个或多个连接的选择的基团的各各种苯环、萘环、联苯、三联苯和其它芳族基团,所述选择的基团是指烃基和 / 或连接的杂原子和 / 或取代的烃基和 / 或羧酸基团和 / 或过氧酸基团(例如苯甲酸、对 - 甲苯甲酸、间 - 甲苯甲酸、邻 - 甲苯甲酸、乙基苯甲酸的所有异构体、丙基苯甲酸的所有异构体、丁基苯甲酸的所有异构体、戊基苯甲酸的所有异构体、二甲基苯甲酸的所有异构体、乙基甲基苯甲酸的所有异构体、三甲基苯甲酸的所有异构体、四甲基苯甲酸的所有异构体、五甲基苯甲酸、二乙基苯甲酸的所有异构体、苯二羧酸的所有异构体、苯三羧酸的所有异构体、甲基苯二羧酸的所有异构体、二甲基苯二羧酸的所有异构体、甲基苯三羧酸的所有异构体、溴代苯甲酸的所有异构体、二溴代苯甲酸的所有异构体、包括 α - 溴代甲苯甲酸的溴代甲苯甲酸的所有异构体、甲基苯乙酸、羟基苯甲酸的所有异构体、羟基甲基 - 苯甲酸的所有异构体、羟基甲苯甲酸的所有异构体、羟基甲基 - 苯甲酸的所有异构体、羟基甲基 - 苯二羧酸的所有异构体、羟基溴代苯甲酸的所有异构体、羟基溴代甲苯甲酸的所有异构体、羟基甲基 - 溴代苯甲酸的所有异构体、羧基苯甲醛的所有异构体、二羧基苯甲醛的所有异构体、过苯甲酸、过氧羟基甲基 - 苯甲酸的所有异构体、过氧羟基甲基 - 羟基苯甲酸的所有异构体、过氧羟基羰基 - 苯甲酸的所有异构体、过氧羟基羰基 - 甲苯的所有异构体、甲基联苯羧酸的所有异构体、二甲基联苯羧酸的所有异构体、甲基联苯二羧酸的所有异构体、联苯三羧酸的所有异构体、具有一个或多个连接的选择的基团的茛的所有异构体、具有一个或多个连接的选择的基团的芴的所有异构体、具有一个或多个连接的选择的基团的蒽的所有异构体、苯偶酰、具有一个或多个连接的选择的基团的苯偶酰的所有异构体、二苯甲酮、具有一个或多个连接的选择的基团的二苯甲酮的所有异构体、葱醌、具有一个或多个连接的选择的基团的葱醌的所有异构体、具有一个或多个连接的选择的基团的二苯基乙烷的所有异构体、苯并香豆素和具有一个或多个连接的选择的基团的苯并香豆素的所有异构体)。

[0066] 如果液相进料物流中存在的可氧化的化合物为常规固体化合物（即，在标准温度和压力下为固体），优选该可氧化的化合物当引入到反应区 28 中时基本上溶解于溶剂中。优选该可氧化的化合物在大气压下的沸点至少为约 50℃。更优选地，该可氧化的化合物的沸点为约 80-约 400℃，并且最优选地为 125-155℃。液相进料中存在的可氧化的化合物的量优选为约 2-约 40wt%，更优选为约 4-约 20wt%，最优选为 6-15wt%。

[0067] 现在要注意的是,液相进料中存在的可氧化的化合物可以包含两种或者多种不同的可氧化的化学品的组合。这些两种或多种不同的化学材料可以在液相进料物流中混合进料或者可以在多个进料物流中分别进料。例如,可以通过单一的入口或多个独立的入口将包含对-二甲苯、间-二甲苯、对-甲苯甲醛、对-甲苯甲酸和乙醛的可氧化的化合物进料到反应器中。

[0068] 液相进料物流中存在的溶剂优选地包含酸组分和水组分。优选地,液相进料物流中存在的溶剂的浓度范围为约 60-约 98wt%,更优选为约 80-约 96wt%,最优选为 85-94wt%。该溶剂的酸组分优选主要地为具有 1-6 个碳原子、更优选 2 个碳原子的有机低分子量单羧酸。最优选地,该溶剂的酸组分主要地为乙酸。优选地,酸组分至少占该溶剂的约 75wt%,更优选至少占该溶剂的约 80wt%,最优选占该溶剂的 85-98wt%,余量主要地为水。引入鼓泡塔反应器 20 中的溶剂可以包括少量杂质,例如对-甲苯甲醛(para-tolualdehyde)、对苯二甲醛、4-羧基苯甲醛(4-CBA)、苯甲酸、对-甲苯甲酸、对-甲苯甲醛(para-toluicaldehyde)、 α -溴-对-甲苯甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、多芳烃和/或悬浮颗粒。优选地,引入鼓泡塔反应器 20 中的溶剂中的杂质总量小于约 3wt%。

[0069] 液相进料物流中存在的催化剂系统优选为均质的、液相催化剂系统,其能够促进可氧化的化合物的氧化(包括部分氧化)。更优选地,该催化剂系统包括至少一种多价过渡金属。仍更优选地,该多价过渡金属包括钴。甚至更优选地,该催化剂系统包括钴和溴。最优选地,该催化剂系统包括钴、溴和锰。

[0070] 当催化剂系统中存在钴时,优选液相进料物流中存在的钴的量使得反应介质 36 的液相中钴的浓度保持在约 300-约 6000 份/百万(重量)(ppmw),更优选为约 700-约 4200ppmw,最优选为 1200-3000ppmw。当催化剂系统中存在溴时,优选液相进料物流中存在的溴的量使得反应介质 36 的液相中溴的浓度保持在约 300-约 5000ppmw,更优选为约 600-约 4000ppmw,最优选为 900-3000ppmw。当催化剂系统中存在锰时,优选液相进料物流中存在的锰的量使得反应介质 36 的液相中锰的浓度保持在约 20-约 1000ppmw,更优选为约 40-约 500ppmw,最优选为 50-200ppmw。

[0071] 上面提供的、反应介质 36 的液相中钴、溴和/或锰的浓度是基于时间平均和体积平均表示的。本文中所使用的术语“时间平均”应表示在至少 100 秒的连续时间内同等进行的至少 10 次测量的平均。本文中所使用的术语“体积平均”应表示在整个一定体积内在均匀的三维间距处进行的至少 10 次测量的平均。

[0072] 引入反应区 28 中的催化剂系统中钴与溴的重量比(Co : Br)优选为约 0.25 : 1-约 4 : 1,更优选为约 0.5 : 1-约 3 : 1,最优选为 0.75 : 1-2 : 1。引入反应区 28 中的催化剂系统中钴与锰的重量比(Co : Mn)优选为约 0.3 : 1-约 40 : 1,更优选为约 5 : 1-约 30 : 1,最优选为 10 : 1-25 : 1。

[0073] 引入鼓泡塔反应器 20 中的液相进料物流可以包括少量杂质,例如甲苯、乙苯、对-甲苯甲醛、对苯二甲醛、4-羧基苯甲醛(4-CBA)、苯甲酸、对-甲苯甲酸、对-甲苯甲醛、 α -溴-对-甲苯甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、多芳烃和/或悬浮颗粒。当鼓泡塔反应器 20 用于生产对苯二甲酸时,间-二甲苯和邻-二甲苯也被认为是杂质。优选地,引入鼓泡塔反应器 20 中的液相进料物流中的杂质总量小于约 3wt%。

[0074] 虽然图 1 描述了这样的实施方案：其中可氧化的化合物、溶剂和催化剂系统混合在一起并作为单一的进料物流引入鼓泡塔反应器 20 中，但是在本发明的备选实施方案中，可氧化的化合物、溶剂和催化剂可以分别被引入鼓泡塔反应器 20 中。例如，可以通过与溶剂和催化剂入口分开的入口将纯的对 - 二甲苯物流进料到鼓泡塔反应器 20 中。

[0075] 通过氧化剂喷雾器 34 引入鼓泡塔反应器 20 的、主要为气相的氧化剂物流包含分子氧 (O_2)。优选地，该氧化剂物流包含约 5- 约 40mol% 的分子氧、更优选约 15- 约 30mol% 的分子氧、最优选 18-24mol% 的分子氧。优选该氧化剂物流的余量主要地由对氧化呈惰性的一种或多种气体（如氮气）组成。更优选地，该氧化剂物流基本上由分子氧和氮气组成。最优选地，该氧化剂物流为干燥空气，其包含约 21mol% 的分子氧和约 78- 约 81mol% 的氮气。在本发明的备选实施方案中，该氧化剂物流可以包含基本上纯净的氧。

[0076] 再次参照图 1，鼓泡塔反应器 20 优选地装配有位于反应介质 36 的上表面 44 之上的回流分布器 42。回流分布器 42 可以经操作以通过本领域公知的任意微滴形成方式将主要为液相的回流物流微滴引入脱离区 30。更优选地，回流分布器 42 形成朝下指向反应介质 36 的上表面 44 的微滴喷雾。优选地，这种微滴的向下喷雾作用 (affect)（即接合 (engage) 和影响 (influence)）脱离区 30 的最大水平横截面积的至少约 50%。更优选地，该微滴喷雾作用脱离区 30 的最大水平横截面积的至少约 75%。最优选地，该微滴喷雾作用脱离区 30 的最大水平横截面积的至少约 90%。这种向下的液体回流喷雾可以有助于防止在反应介质 36 的上表面 44 处或之上起泡，并且也可以有助于在流向气体出口 40 的向上运动的气体中夹带的任意液体或浆料微滴的脱离。另外，该液体回流可以用于降低存在于通过气体出口 40 从脱离区 30 中取出的气态流出物中的颗粒和可能沉淀的化合物（例如溶解的苯甲酸、对 - 甲苯甲酸、4-CBA、对苯二甲酸和催化剂金属盐）的量。另外，回流微滴引入脱离区 30 可以通过蒸馏作用用于调节通过气体出口 40 取出的气态流出物的组成。

[0077] 通过回流分布器 42 引入鼓泡塔反应器 20 的液体回流物流优选地大约具有与通过进料入口 32a、b、c、d 引入鼓泡塔反应器 20 的液相进料物流的溶剂组分相同的组成。由此，优选地，液体回流物流包含酸组分和水。回流物流的酸组分优选为具有 1-6 个碳原子、更优选 2 个碳原子的低分子量有机单羧酸。最优选地，该回流物流的酸组分为乙酸。优选地，该酸组分占该回流物流的至少约 75wt%，更优选占该回流物流的至少约 80wt%，最优选占该回流物流的 85-98wt%，余量为水。由于该回流物流通常具有与液相进料物流中的溶剂基本相同的组成，所以当本说明书提到引入反应器的“全部溶剂”时，该“全部溶剂”应包括该回流物流和该进料物流的溶剂部分二者。

[0078] 在鼓泡塔反应器 20 中的液相氧化期间，优选将进料、氧化剂和回流物流基本上连续地引入反应区 28，同时将气体和浆料流出物流基本上连续地从反应区 28 中取出。本文中所使用的术语“基本上连续地”应表示为被小于 10 分钟间隔的至少 10 小时的周期。氧化期间，优选地，以至少约 8000kg/ 小时、更优选约 13000- 约 80000kg/ 小时、仍更优选约 18000- 约 50000kg/ 小时、最优选 22000-30000kg/ 小时的速率将可氧化的化合物（例如对 - 二甲苯）基本上连续地引入反应区 28。虽然，通常优选地，进入的进料、氧化剂和回流物流的流速基本上是稳定的，但是现在要注意的是，本发明的一种实施方案考虑了脉冲调制所述进入的进料、氧化剂和 / 或回流物流，由此改进混合和传质。当以脉冲输送方式引入进入的进料、氧化剂和 / 或回流物流时，优选地它们的流速在本文中所述的稳态流速的约

0- 约 500%之内、更优选在本文中所述的稳态流速的约 30- 约 200%之内、最优选在本文中所述的稳态流速的 80-120%之内变化。

[0079] 鼓泡塔氧化反应器 20 中的平均空时速率 (STR) 定义为每单位时间每单位体积反应介质 36 进料的可氧化的化合物的质量 (例如每立方米每小时进料的对 - 二甲苯的千克数)。在常规用法中,通常在计算 STR 之前,从进料物流中可氧化的化合物的量中减去未转化为产物的可氧化的化合物的量。但是,对于本文中很多优选的可氧化的化合物 (例如对 - 二甲苯) 来说,转化率和产率通常较高,而适当地如上所述定义本文中的术语。特别地,出于投资成本和运行库存的考虑,通常优选以高 STR 进行反应。但是,在逐渐增高的 STR 下进行反应可能影响部分氧化的质量或产率。当可氧化的化合物 (例如时 - 二甲苯) 的 STR 为约 25kg/ 立方米 / 小时 - 约 400kg/ 立方米 / 小时、更优选约 30kg/ 立方米 / 小时 - 约 250kg/ 立方米 / 小时、仍更优选约 35kg/ 立方米 / 小时 - 约 150kg/ 立方米 / 小时、最优选 40kg/ 立方米 / 小时 - 100kg/ 立方米 / 小时,鼓泡塔反应器 20 是特别有用的。

[0080] 鼓泡塔氧化反应器 20 中的氧 -STR 定义为每单位时间每单位体积反应介质 36 消耗的分子氧的重量 (例如每立方米每小时消耗的分子氧的千克数)。特别地,出于投资成本和溶剂的氧化消耗的考虑,通常优选以高氧 -STR 进行反应。但是,在逐渐增高的氧 -STR 下进行反应最终降低部分氧化的质量或产率。不受理论限制,似乎这点可能与分子氧从气相到在界面区域的液体和由此进入到主体液体的传递速率相关。过高的氧 -STR 可能导致反应介质的主体液相中溶解的氧含量过低。

[0081] 全程的平均氧 -STR 在本文中定义为每单位时间在反应介质 36 的全部体积中消耗的所有氧的重量 (例如每立方米每小时消耗的分子氧的千克数)。当全程的平均氧 -STR 为约 25kg/ 立方米 / 小时 - 约 400kg/ 立方米 / 小时、更优选约 30kg/ 立方米 / 小时 - 约 250kg/ 立方米 / 小时、仍更优选约 35kg/ 立方米 / 小时 - 约 150kg/ 立方米 / 小时、最优选 40kg/ 立方米 / 小时 - 100kg/ 立方米 / 小时,鼓泡塔反应器 20 是特别有用的。

[0082] 在鼓泡塔反应器 20 中的氧化期间,优选地将全部溶剂 (来自进料和回流物流二者) 的质量流速与进入反应区 28 的可氧化的化合物的质量流速的比值保持在约 2 : 1- 约 50 : 1,更优选约 5 : 1- 约 40 : 1,最优选 7.5 : 1- 25 : 1。优选地,作为进料物流 - 部分引入的溶剂的质量流速与作为回流物流一部分引入的溶剂的质量流速的比值保持在约 0.5 : 1- 无论什么时候都无回流物流流动,更优选约 0.5 : 1- 约 4 : 1,仍更优选约 1 : 1- 约 2 : 1,最优选 1.25 : 1- 1.5 : 1。

[0083] 在鼓泡塔反应器 20 中的液相氧化期间,优选地引入鼓泡塔反应器 20 的氧化剂物流的用量提供稍微超过所需化学计量氧的分子氧。对于特定可氧化的化合物的最佳结果来说所需的过量分子氧的量影响了该液相氧化的整体经济性。在鼓泡塔反应器 20 中的液相氧化期间,优选氧化剂物流的质量流速与进入反应器 20 的可氧化的有机化合物 (例如对 - 二甲苯) 的质量流速的比值保持在约 0.5 : 1- 约 20 : 1,更优选约 1 : 1- 约 10 : 1,最优选 2 : 1- 6 : 1。

[0084] 再次参照图 1,引入鼓泡塔反应器 20 的进料、氧化剂和回流物流一起形成至少一部分多相反应介质 36。反应介质 36 优选为包含固相、液相和气相的三相介质。如上所述,可氧化的化合物 (例如对 - 二甲苯) 的氧化主要在反应介质 36 的液相中进行。由此,反应介质 36 的液相包含溶解的氧和可氧化的化合物。鼓泡塔反应器 20 中发生的氧化反应的

放热特性导致一部分通过进料入口 32a、b、c、d 引入的溶剂（例如乙酸和水）沸腾 / 气化。由此，反应器 20 中反应介质 36 的气相主要地由气化的溶剂和未溶解的、未反应部分的氧化剂物流形成。一些现有技术的氧化反应器采用了换热管 / 散热片来加热或冷却反应介质。但是，这种热交换结构在本发明反应器和本文中所述的方法中可能是不期望的。由此，优选地，鼓泡塔反应器 20 基本上不包括接触反应介质 36 的且显示时间平均热通量大于 30000 瓦 / 平方米的表面。

[0085] 反应介质 36 的液相中溶解的氧的浓度为从气相传质的速率与液相内反应消耗速率之间的动态平衡（即，其并非仅由供给的气相中分子氧的分压来设定，但是这是溶解的氧的供给速率中的一种因素并且其的确影响了溶解氧的浓度上限）。溶解氧的量局部变化，靠近气泡界面处较高。通常，溶解氧的量取决于反应介质 36 的不同区域中供给与需求因素的平衡。瞬时地，溶解氧的量取决于相对于化学品消耗速率的气体 and 液体混合的均匀性。在设计以适当地在反应介质 36 的液相中使溶解氧的供给与需求匹配时，优选使反应介质 36 的液相中时间平均和体积平均的氧浓度保持高于约 1ppm 摩尔，更优选约 4- 约 1000ppm 摩尔，仍更优选约 8- 约 500ppm 摩尔，最优选 12-120ppm 摩尔。

[0086] 鼓泡塔反应器 20 中进行的液相氧化反应优选地为形成固体的沉淀反应。更优选地，鼓泡塔反应器 20 中进行的液相氧化导致至少约 10wt% 的引入反应区 28 的可氧化的化合物（例如对 - 二甲苯）在反应介质 36 中形成固体化合物（例如粗制对苯二甲酸颗粒）。仍更优选地，该液相氧化导致至少约 50wt% 的可氧化的化合物在反应介质 36 中形成固体化合物。最优选地，该液相氧化导致至少 90wt% 的可氧化的化合物在反应介质 36 中形成固体化合物。优选地，反应介质 36 中固体的总量大于约 3wt%，基于时间平均和体积平均。更优选地，保持反应介质 36 中固体的总量为约 5- 约 40wt%，仍更优选约 10- 约 35wt%，最优选为 15-30wt%。优选地鼓泡塔反应器 20 中生成的氧化产物（例如对苯二甲酸）的绝大部分 (substantial portion) 以固体形式存在于反应介质 36 中，相对地剩余部分溶解于反应介质 36 的液相中。存在于反应介质 36 中的固相氧化产物的量优选地为反应介质 36 中全部氧化产物（固相和液相）的至少约 25wt%，更优选为反应介质 36 中全部氧化产物的至少约 75wt%，最优选为反应介质 36 中全部氧化产物的至少 95wt%。上述对于反应介质 36 中固体量所提供的数值范围应用于在基本上连续的时间段内鼓泡塔 20 的基本上稳态的操作，并不应用于鼓泡塔反应器 20 的启动、停车或次最佳的操作。反应介质 36 中的固体量通过重量分析法来测量。在该重量分析法中，从反应介质中取出代表性部分的浆料并称重。在有效地保持存在于反应介质中的全部固 - 液分配的条件下，通过沉降或过滤将自由液体从固体部分中有效地除去，不损失沉淀的固体且使小于约 10% 的初始液体物质与固体部分一起剩余。将固体上剩余的液体有效地蒸发至干，不使固体升华。将剩余部分的固体称重。固体部分的重量与浆料的原始部分的重量之比为固体的分数，通常以百分比表示。

[0087] 鼓泡塔反应器 20 中进行的沉淀反应可能导致一些接触反应介质 36 的刚性结构表面上的结垢（即固体聚集）。由此，在本发明的一种实施方案中，优选地，鼓泡塔反应器 20 基本上在反应区 28 内不包含内部热交换、搅拌或折流 (baffling) 结构，因为这些结构将容易结垢。如果反应区 28 中存在内部结构时，期望避免具有包括大量向上朝向的平面表面区域的外表面的内部结构，因为这些向上朝向的平面表面特别容易结垢。由此，如果反应区 28 内存在任何内部结构时，优选地小于约 20% 的该内部结构全部向上朝向的暴露的外表面区

域由基本上平面的表面形成,该表面倾斜于水平面小于约 15 度。

[0088] 再次参照图 1,鼓泡塔反应器 20 的物理结构有助于提供可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的优化氧化,生成最少的杂质。优选地,容器壳体 22 的细长的反应段 24 包括基本上圆柱形主体 46 和底盖 48。反应区 28 的上端由跨越圆柱形主体 46 的顶部延伸的水平面 50 限定。反应区 28 的下端 52 由底盖 48 的最低内表面限定。通常,反应区 28 的下端 52 位于靠近用于浆料出口 38 的开口。由此,鼓泡塔反应器 20 内所限定的伸长的反应区 28 具有沿着圆柱形主体 46 伸长的轴向、从反应区 28 的顶端 50 到下端 52 测量的最大长度“L”。反应区 28 的长度“L”优选为约 10-约 100m,更优选约 20-约 75m,最优选 25-50m。反应区 28 具有通常等于圆柱形主体 46 的最大内径的最大直径(宽度)“D”。反应区 28 的最大直径“D”优选为约 1-约 12m,更优选约 2-约 10m,仍更优选约 3.1-约 9m,最优选 4-8m。在本发明的优选实施方案中,反应区 28 的长径比“L : D”比值为约 6 : 1-约 30 : 1。仍更优选地,反应区 28 的 L : D 比值为约 8 : 1-约 20 : 1。最优选地,反应区 28 的 L : D 比值为 9 : 1-15 : 1。

[0089] 如上所讨论的那样,鼓泡塔反应器 20 的反应区 28 接收多相反应介质 36。反应介质 36 具有与反应区 28 的下端 52 重合的底端和位于上表面 44 处的顶端。沿着水平面限定反应介质 36 的上表面 44,该水平面在其中反应区 28 的内含物从气相连续状态转变为液相连续态的垂直位置横截反应区 28。上表面 44 优选地位于其中反应区 28 的内含物的薄水平片段的局部时间平均气体滞留量为 0.9 的垂直位置。

[0090] 反应介质 36 具有在其上端与下端之间测量的最大高度“H”。反应介质 36 的最大宽度“W”通常等于圆柱形主体 46 的最大直径“D”。在鼓泡塔反应器 20 中的液相氧化期间,优选地使 H 保持在 L 的约 60-约 120%,更优选 L 的约 80-约 110%,最优选 L 的 85-100%。在本发明的优选实施方案中,反应介质 36 的高宽比“H : W”比值大于约 3 : 1。更优选地,反应介质 36 的 H : W 比值为约 7 : 1-约 25 : 1。仍更优选地,反应介质 36 的 H : W 比值为约 8 : 1-约 20 : 1。最优选地,反应介质 36 的 H : W 比值为 9 : 1-15 : 1。在本发明的一种实施方案中, $L = H$ 和 $D = W$,使得本文中对于 L 和 D 提供的各种尺寸或比值也适用于 H 和 W,反之亦然。

[0091] 根据本发明实施方案提供的相对高的 L : D 和 H : W 比值可以有助于本发明系统的几种重要优点。如下进一步详细讨论的那样,已发现,较高的 L : D 和 H : W 比值,以及一些下面所讨论的其它特征,可以促进反应介质 36 中分子氧和/或可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的有益的垂直浓度梯度。与优选到处浓度相对均一的良好混合的反应介质的传统知识相反,已发现,氧和/或可氧化的化合物浓度的垂直分段促进了更有效的和更经济的氧化反应。使靠近反应介质 36 顶部的氧和可氧化的化合物浓度最小化,可以有助于避免通过上部气体出口 40 的未反应氧和未反应可氧化的化合物的损失。但是,如果整个反应介质 36 内可氧化的化合物和未反应氧的浓度较低时,那么氧化的速率和/或选择性就被降低。由此,优选地,靠近反应介质 36 底部的分子氧和/或可氧化的化合物的浓度大大高于靠近反应介质 36 顶部的浓度。

[0092] 另外,高 L : D 和 H : W 比值导致反应介质 36 底部的压力大大高于反应介质 36 顶部的压力。这种垂直压力梯度源于反应介质 36 的高度和密度。这种垂直压力梯度的一种优点在于,相对于在其他情况下在浅薄反应器中在相当的温度和塔顶压力下可以实现的

氧溶解度和传质,容器底部升高的压力推动了更大的氧溶解度和传质。由此,可以在低于更浅薄容器中所需的温度下进行该氧化反应。当鼓泡塔反应器 20 用于对 - 二甲苯部分氧化为粗制对苯二甲酸 (CTA) 时,在具有相同或更好的氧传质速率下在较低反应温度下操作的能力具有许多优点。例如,对 - 二甲苯低温氧化降低了反应期间燃烧的溶剂的量。如下进一步详细讨论的那样,低温氧化也有利于形成小的、高表面积、松散结合的、容易溶解的 CTA 颗粒,相对于通过传统高温氧化方法制得的大的、低表面积、致密 CTA 颗粒来说,可以对其进行更经济的纯化技术。

[0093] 在反应器 20 中的氧化期间,优选地,保持反应介质 36 的时间平均和体积平均温度范围为约 125- 约 200℃,更优选约 140- 约 180℃,最优选 150-170℃。反应介质 36 之上的塔顶压力优选保持为约 1- 约 20bar 表压 (barg),更优选约 2- 约 12barg,最优选 4-8barg。优选地,反应介质 36 顶部和反应介质 36 底部之间的压差为约 0.4- 约 5bar,更优选压差为约 0.7- 约 3bar,最优选压差为 1-2bar。虽然通常优选将反应介质 36 之上的塔顶压力保持在相对恒定的数值,但是本发明的一种实施方案包括脉冲调节塔顶压力,由此促进反应介质 36 中改进的混合和 / 或传质。当脉冲调节塔顶压力时,优选地脉冲压力为本文中所述的稳态塔顶压力的约 60- 约 140%,更优选为本文中所述的稳态塔顶压力的约 85- 约 115%,最优选为本文中所述的稳态塔顶压力的 95-105%。

[0094] 反应区 28 的高 L : D 比值的另一优点在于,其可以有助于反应介质 36 的平均表观速度的增加。本文中对于反应介质 36 所使用的术语“表观速度”和“表观气体速度”表示反应器中某一高处的反应介质 36 的气相的体积流速除以该高度处的反应器的水平横截面积。由高 L : D 比值的反应区 28 提供的升高的表观速度可以促进局部混合和增加反应介质 36 的气体滞留量。在反应介质 36 的四分之一高度、半高度和 / 或四分之三高度处,反应介质 36 的时间平均表观速度优选地大于约 0.3 米 / 秒,更优选地为约 0.8- 约 5 米 / 秒,仍更优选地为约 0.9- 约 4 米 / 秒,最优选地为 1-3 米 / 秒。

[0095] 再次参照图 1,鼓泡塔反应器 20 的脱离段 26 仅仅为直接位于反应段 24 之上的容器壳体 22 的加宽部分。当气相上升到反应介质 36 的上表面 44 之上且到达气体出口 40 时,脱离段 26 降低了鼓泡塔 20 中向上流动的气相的速度。气相向上速度的这种降低有助于促进在向上流动的气相中夹带的液体和 / 或固体的除去,并且由此降低了反应介质 36 的液相中存在的一些组分的不期望的损失。

[0096] 脱离段 26 优选地包括常规截头圆锥体过渡壁 54、常规圆柱形宽侧壁 56 和顶盖 58。过渡壁 54 的窄下端连接于反应段 24 的圆柱形主体 46 的顶部。过渡壁 54 的宽上端连接于宽侧壁 56 的底部。优选地,过渡壁 54 以相对于垂直方向约 10- 约 70 度的角度、更优选相对于垂直方向约 15- 约 50 度的角度、最优选相对于垂直方向 15-45 度的角度从其窄下端向上和向外延伸。宽侧壁 56 具有最大直径“X”,其通常大于反应段 24 的最大直径“D”,尽管当反应段 24 的上部直径小于反应段 24 的总最大直径时,那么 X 可以实际上小于 D。在本发明的优选实施方案中,宽侧壁 56 的直径与反应段 24 的最大直径的比值“X : D”为约 0.8 : 1- 约 4 : 1,最优选为 1.1 : 1-2 : 1。顶盖 58 连接于宽侧壁 56 的顶部。顶盖 58 优选地为常规椭圆形头部元件,其限定容许气体通过气体出口 40 溢出脱离区 30 的中心开口。或者,顶盖 58 可以是各种形状,包括圆锥形。脱离区 30 具有从反应区 28 顶部 50 到脱离区 30 最上部测量的最大高度“Y”。反应区 28 的长度与脱离区 30 的高度的比值“L : Y”

优选的为约 2 : 1- 约 24 : 1, 更优选约 3 : 1- 约 20 : 1, 最优选 4 : 1-16 : 1。

[0097] 现在参照图 1-5, 现在将更详细地讨论氧化剂喷雾器 34 的位置和结构。图 2 和 3 显示, 氧化剂喷雾器 34 可以包括环形元件 60、横向元件 (cross-member) 62 和一对氧化剂进入导管 64a、b。便利地, 这些氧化剂进入导管 64a、b 可以在环形元件 60 之上的高度处进入容器并且随后转为向下, 如图 2 和 3 中所示。或者, 氧化剂进入导管 64a、b 可以在环形元件 60 之下或者在与环形元件 60 近似相同的水平面上进入容器。每个氧化剂进入导管 64a、b 包括连接于在容器壳体 22 中形成的各自氧化剂入口 66a、b 的第一端和流体连接于环形元件 60 的第二端。环形元件 60 优选地由导管、更优选多个直的导管段、最优选多个直的管道段形成, 其刚性地彼此相连, 由此形成管状多边形环。优选地, 环形元件 60 由至少 3 个直的管道段、更优选 6-10 个管道段、最优选 8 个管道段形成。由此, 当环形元件 60 由 8 个管道段形成时, 其通常具有八边形结构。横向元件 62 优选地由基本上直管道段形成, 所述直管道段流体连接于环形元件 60 的相对管道段并且在环形元件 60 的相对管道段之间成对角延伸。用于横向元件 62 的管道段优选地具有基本上与用于形成环形元件 60 的管道段相同的直径。优选地, 组成氧化剂进入导管 64a、b, 环形元件 60 和横向元件 62 的管道段具有大于约 0.1m、更优选约 0.2- 约 2m、最优选约 0.25-1m 的标称直径。可能最好如图 3 中所描述的那样, 环形元件 60 和横向元件 62 各自呈现用于将氧化剂物流向上排放到反应区 28 中的多个上部氧化剂开口 68。可能最好如图 4 中所描述的那样, 环形元件 60 和 / 或横向元件 62 可以呈现用于将氧化剂物流向下排放到反应区 28 中的一个或多个下部氧化剂开口 70。下部氧化剂开口 70 也可以用于排放可能侵入环形元件 60 和 / 或横向元件 62 中的液体和 / 或固体。为了防止固体在氧化剂喷雾器 34 内部聚集, 可以连续地或者周期性地使液体物流通过喷雾器 34, 由此冲洗出任意集聚的固体。

[0098] 再次参照图 1-4, 在鼓泡塔反应器 20 中的氧化期间, 氧化剂物流分别被推过氧化剂入口 66a、b 并推入氧化剂进入导管 64a、b。随后, 通过氧化剂进入导管 64a、b 将氧化剂物流输送到环形元件 60 中。一旦氧化剂物流进入环形元件 60, 氧化剂物流就被分布在环形元件 60 和横向元件 62 的整个内部体积中。随后氧化剂物流从氧化剂喷雾器 34 中挤出并且通过环形元件 60 和横向元件 62 的上、下部氧化剂开口 68、70 挤到反应区 28 中。

[0099] 上部氧化剂开口 68 的出口彼此侧向间隔开并且位于反应区 28 中基本上相等高度处。由此, 上部氧化剂开口 68 的出口通常沿着由氧化剂喷雾器 34 的顶部所限定的基本上水平的面定位。下部氧化剂开口 70 的出口彼此在侧向间隔开并且位于反应区 28 中基本上相等高度处。由此, 下部氧化剂开口 70 的出口通常沿着由氧化剂喷雾器 34 的底部所限定的基本上水平的面定位。

[0100] 在本发明的一种实施方案中, 氧化剂喷雾器 34 具有至少约 20 个形成于其中的上端氧化剂开口 68。更优选地, 氧化剂喷雾器 34 具有范围为约 40- 约 800 个形成于其中的上端氧化剂开口。最优选地, 氧化剂喷雾器 34 具有范围为 60-400 个形成于其中的上端氧化剂开口 68。氧化剂喷雾器 34 优选地具有至少约 1 个形成于其中的下端氧化剂开口 70。更优选地, 氧化剂喷雾器 34 具有范围为约 2- 约 40 个形成于其中的下端氧化剂开口 70。最优选地, 氧化剂喷雾器 34 具有范围为 8-20 个形成于其中的下端氧化剂开口 70。氧化剂喷雾器 34 中上端氧化剂开口 68 与下端氧化剂开口 70 的数目之比优选范围为约 2 : 1- 约 100 : 1, 更优选范围为约 5 : 1- 约 25 : 1, 且最优选范围为 8 : 1-15 : 1。基本上全部

上下端氧化剂开口 68、70 的直径优选地基本上相同,使得上下端开口 68、70 中流出的氧化剂物流的体积流速比值基本上等同于上面对于上下端氧化剂开口 68、70 的相对数目所给出的比值。

[0101] 图 5 描述了从上下端氧化剂开口 68、70 中排出氧化剂的方向。对于上端氧化剂开口 68,优选地,至少一部分上端氧化剂开口 68 以偏离垂直方向的角度“A”排出氧化剂物流。优选地,以角度“A”偏离垂直方向的上端氧化剂开口 68 的百分比为约 30-约 90%,更优选约 50-约 80%,仍更优选 60-75%,最优选约 67%。角度“A”优选为约 5-约 60 度,更优选为约 10-约 45 度,最优选为 15-30 度。对于下端氧化剂开口 70,优选地,基本上全部下端氧化剂开口 70 位于环形元件 60 和 / 或横向元件 62 的最低端部分附近。由此,可以通过下端氧化剂开口 70 容易地将可能非有意地进入氧化剂喷雾器 34 的任意液体和 / 或固体从氧化剂喷雾器 34 中排出。优选地,下端氧化剂开口 70 以基本上垂直的角度向下排出氧化剂物流。出于这种描述的目的,上端氧化剂开口可以是以通常向上的方向(即,以高于水平面的角度)排出氧化剂物流的任意开口,且下端氧化剂开口可以是以通常向下的角度(即,以低于水平面的角度)排出氧化剂物流的任意开口。

[0102] 在许多含有多相反应介质的传统鼓泡塔反应器中,基本上所有位于氧化剂喷雾器(或者用于将氧化剂物流引入反应区的其它机构)下面的反应介质具有非常低的气体滞留量值。如本领域中公知的那样,“气体滞留量”只是气态下多相介质的体积分数。介质中低气体滞留量的区域也可以称为“未充气的”区域。在多种常规浆料鼓泡塔反应器中,反应介质全部体积的绝大部分位于氧化剂喷雾器(或者用于将氧化剂物流引入反应区的其它机构)之下。由此,存在于传统鼓泡塔反应器底部的绝大部分的反应介质是未充气的。

[0103] 已发现,使在鼓泡塔反应器中进行氧化的反应介质中未充气区的数量最小化可以使某类不期望的杂质生成最小化。反应介质的未充气区含有相对较少的氧化剂气泡。这种低体积的氧化剂气泡降低了溶解到反应介质的液相中可获得的分子氧的量。由此,反应介质的未充气区中液相具有较低浓度的分子氧。这些反应介质的缺氧的、未充气区倾向于促进不期望的副反应,而不是期望的氧化反应。例如,当对-二甲苯部分氧化以形成对苯二甲酸时,反应介质液相中不足的氧的可得性可能导致形成不期望的高数量的苯甲酸和偶合(coupled)芳环,特别地包括非常不期望的称为茚酮和蒽醌的显色分子。

[0104] 根据本发明的一种实施方案,在以使得具有低气体滞留量的反应介质的体积分数最小化的方式构造和操作的鼓泡塔反应器中进行液相氧化。这种未充气区的最小化可以通过理论上将反应介质的全部体积分为 2000 个均匀体积的离散水平片段来量化。除了最高和最低的水平片段之外,每个水平片段为在其侧面由反应器侧壁限制的且在其顶部和底部由虚构的水平面限制的离散体积。最高水平片段在其底部由虚构的水平面限制且在其顶部由反应介质的上表面限制。最低水平片段在其顶部由虚构的水平面限制且在其底部由容器的下端限制。一旦反应介质已理论上被分为相等体积的 2000 个离散水平片段,可以测量每个水平片段的时间平均和体积平均气体滞留量。当采用这种量化未充气区数量的方法时,优选地,时间平均和体积平均气体滞留量小于 0.1 的水平片段的数目小于 30,更优选小于 15,仍更优选小于 6,甚至更优选小于 4,最优选小于 2。优选地,气体滞留量小于 0.2 的水平片段的数目小于 80,更优选小于 40,仍更优选小于 20,甚至更优选小于 12,最优选小于 5。优选地,气体滞留量小于 0.3 的水平片段的数目小于 120,更优选小于 80,仍更优选小于 40,

甚至更优选小于 20, 最优选小于 15。

[0105] 再次参照图 1 和 2, 已发现, 在反应区 28 中将氧化剂喷雾器 34 安置较低提供了几种优点, 包括降低了反应介质 36 中未充气区的数量。假设反应介质 36 的高度“H”、反应区 28 的长度“L”和反应区 28 的最大直径“D”, 优选地, 将大部分 (即 $> 50\text{wt}\%$) 的氧化剂物流在反应区 28 下端 52 的约 $0.025H$ 、 $0.022L$ 和 / 或 $0.25D$ 之内引入反应区 28。更优选地, 将大部分氧化剂物流在反应区 28 下端 52 的约 $0.02H$ 、 $0.018L$ 和 / 或 $0.2D$ 之内引入反应区 28。最优选地, 将大部分氧化剂物流在反应区 28 下端 52 的 $0.015H$ 、 $0.013L$ 和 / 或 $0.15D$ 之内引入反应区 28。

[0106] 在图 2 中所示的实施方案中, 反应区 28 下端 52 与氧化剂喷雾器 34 的上部氧化剂开口 68 的出口之间的垂直距离“ Y_1 ”小于约 $0.25H$ 、 $0.022L$ 和 / 或 $0.25D$, 使得基本上全部氧化剂物流在反应区 28 下端 52 的约 $0.25H$ 、 $0.022L$ 和 / 或 $0.25D$ 之内进入反应区 28。更优选地, Y_1 小于约 $0.02H$ 、 $0.018L$ 和 / 或 $0.2D$ 。最优选地, Y_1 小于 $0.015H$ 、 $0.013L$ 和 / 或 $0.15D$, 但是大于 $0.005H$ 、 $0.004L$ 和 / 或 $0.06D$ 。图 2 描述了位于其中容器壳体 22 的圆柱形主体 46 的底边与容器壳体 22 的椭圆形底盖 48 的顶边结合的位置的切线 72。或者, 底盖 48 可以是任意形状, 包括圆锥形, 且切线仍然定义为圆柱形主体 46 的底边。切线 72 与氧化剂喷雾器 34 的顶部之间的垂直距离“ Y_2 ”优选地至少为约 $0.0012H$ 、 $0.001L$ 和 / 或 $0.01D$; 更优选至少为约 $0.005H$ 、 $0.004L$ 和 / 或 $0.05D$; 最优选为至少 $0.01H$ 、 $0.008L$ 和 / 或 $0.1D$ 。反应区 28 下端 52 与氧化剂喷雾器 34 的下部氧化剂开口 70 的出口之间的垂直距离“ Y_3 ”优选地小于约 $0.015H$ 、 $0.013L$ 和 / 或 $0.15D$; 更优选小于约 $0.012H$ 、 $0.01L$ 和 / 或 $0.1D$; 最优选小于 $0.01H$ 、 $0.008L$ 、和 / 或 $0.075D$, 但是大于 $0.003H$ 、 $0.002L$ 、和 / 或 $0.025D$ 。

[0107] 在本发明的优选实施方案中, 构造将氧化剂物流和进料物流排放到反应区中的开口, 使得从开口排放的氧化剂或进料物流的量 (重量) 与该开口的开口面积成正比。由此, 例如, 如果 50% 的由全部氧化剂开口限定的累积开口面积位于反应区底部的 $0.15D$ 之内, 那么 $50\text{wt}\%$ 的氧化剂物流在反应区底部的 $0.15D$ 之内进入反应区, 反之亦然。

[0108] 除了通过使反应介质 36 中未充气区 (即具有低气体滞留量的区域) 最小化提供的优点之外, 已发现, 可以通过使整个反应介质 36 的气体滞留量最大化来强化氧化。反应介质 36 优选的时间平均和体积平均气体滞留量为至少约 0.4 , 更优选为约 0.6 –约 0.9 , 最优选为 0.65 – 0.85 。几种鼓泡塔反应器 20 的物理和操作特征有助于上面所讨论的高气体滞留量。例如, 对于给定的反应器尺寸和氧化剂物流流动来说, 反应区 28 的高 $L : D$ 比值产生较低的直径, 其增加了反应介质 36 中的表观速度, 其反过来增加了气体滞留量。另外, 即使对于给定的恒定表观速度来说, 鼓泡塔的实际直径和 $L : D$ 比值公知会影响平均气体滞留量。另外, 最小化特别是反应区 28 底部中的未充气区, 有助于增加气体滞留量值。另外, 鼓泡塔反应器的塔顶压力和机械结构可以影响在高表观速度下的操作稳定性和本文中公开的气体滞留量值。

[0109] 另外, 本发明者已发现, 采用优化的塔顶压力进行操作对于获得增加的气体滞留量和增强的传质来说是重要的。似乎, 采用较低的塔顶压力操作 (根据 Henry 定律, 这降低了分子氧的溶解性) 将降低分子氧从气体到液体的传质速率。在机械搅拌型容器中, 这种情形是典型的, 因为充气程度和传质速率由搅拌器设计和塔顶压力支配。但是, 在根据本发明优选实施方案的鼓泡塔反应器中, 已发现了如何使用较低的塔顶压力来导致给定质量的

气相氧化剂物流占据更多体积,增加反应介质 36 中的表观速度并且进而增加气体滞留量和分子氧的传递速度。

[0110] 气泡聚并和破裂之间的平衡是极复杂的现象,一方面导致起泡趋势,其降低了液相的内部循环速率并且其可能需要非常、非常大的脱离区;并且另一方面导致较少的、非常大的气泡趋势,其产生较低的气体滞留量和从氧化剂物流到液相的较低传质速度。关于液相,除了别的因素之外,其组成、密度、粘度和表面张力公知以非常复杂的方式相互作用,由此即使不存在固相时也产生非常复杂的结果。例如,当对于即使简单的水-空气鼓泡塔进行报道和评价观测时,实验室研究者已发现其适用于定性“水”是自来水、蒸馏水、还是去离子水。对于液相中的复杂混合物和对于加入固相来说,复杂程度进一步提高。除了其它因素之外,个体固体颗粒的表面不规则性、固体平均尺寸、粒度分布、相对于液相的固体量和液体润湿固体表面的能力在它们与液相和氧化剂物流的相互作用中在确定将产生怎样的鼓泡行为和自然对流流型中均是重要的。

[0111] 由此,鼓泡塔反应器以本文中所公开的高表观速度和高气体滞留量有用地起作用的能力取决于例如适当地选择:(1) 反应介质的液相组成;(2) 沉淀固体的量和类型,二者都可以通过反应条件来调节;(3) 进料到反应器中的氧化剂物流的量;(4) 塔顶压力,其影响氧化剂物流的体积流动、气泡稳定性,和通过能量平衡影响反应温度;(5) 反应温度本身,其影响流体性能、沉淀固体的性能、和氧化剂物流的比容;和(6) 反应容器的几何形状和机械细节,包括 L:D 比值。

[0112] 再次参照图 1,已发现,可氧化的化合物(例如对-二甲苯)在反应介质 36 中的改进分布可以通过在多个垂直间隔的位置将液相进料物流引入反应区 28 来提供。优选地,通过至少 3 个进料口、更优选至少 4 个进料口将液相进料物流引入反应区 28。本文中所使用的术语“进料口”表示其中将液相进料物流排放到反应区 28 中以与反应介质 36 混合的开口。优选地,至少 2 个进料口彼此垂直间隔至少约 0.5D,更优选地至少约 1.5D,最优选地至少 3D。但是,优选地,最高的进料口与最低的氧化剂开口之间垂直间距不大于约 0.75H、0.65L 和 / 或 8D;更优选不大于约 0.5H、0.4L 和 / 或 5D;最优选地不大于 0.4H、0.35L 和 / 或 4D。

[0113] 虽然期望在多个垂直位置引入液相进料物流。但是也已经发现,如果大部分液相进料物流引入反应介质 36 和 / 或反应区 28 的下半部,则提供了可氧化的化合物在反应介质 36 中的改进分布。优选地,至少约 75wt% 的液相进料物流引入反应介质 36 和 / 或反应区 28 的下半部。最优选地,至少约 90wt% 的液相进料物流引入反应介质 36 和 / 或反应区 28 的下半部。另外,优选地,将至少约 30wt% 的液相进料物流在其中将氧化剂物流引入反应区 28 的最低垂直位置的约 1.5D 之内引入反应区 28。将氧化剂物流引入反应区 28 的该最低垂直位置通常在氧化剂喷雾器底部;但是,本发明的优选实施方案考虑了多种用于将氧化剂物流引入反应区 28 的备选结构。优选地,将至少约 50wt% 的液相进料在其中将氧化剂物流引入反应区 28 的最低垂直位置的约 2.5D 之内引入。优选地,将至少约 75wt% 的液相进料物流在其中将氧化剂物流引入反应区 28 的最低垂直位置的约 5D 之内引入。

[0114] 每个进料口限定通过其排出进料的开口面积。优选地,至少约 30% 的全部进料入口的累积开口面积位于其中将氧化剂物流引入反应区 28 的最低垂直位置的约 1.5D 之内。优选地,至少约 50% 的全部进料入口的累积开口面积位于其中将氧化剂物流引入反应区

28 的最低垂直位置的约 2.5D 之内。优选地,至少约 75% 的全部进料入口的累积开口面积位于其中将氧化剂物流引入反应区 28 的最低垂直位置的约 5D 之内。

[0115] 再次参照图 1,在本发明的一种实施方案中,进料入口 32a、b、c、d 仅为沿容器壳体 22 一侧的一连串垂直对准的开口。这些进料口优选地具有基本上相似的小于约 7cm 的直径,更优选为约 0.25-约 5cm,最优选为 0.4-2cm。鼓泡塔反应器 20 优选地装配有用于控制液相进料物流从每个进料口中流出的流速的系统。这种流动控制系统优选地包括用于每个各自进料入口 32a、b、c、d 的各流动控制阀 74a、b、c、d。另外,优选地,鼓泡塔反应器 20 装配有能使至少一部分液相进料物流以至少约 2m/s、更优选至少约 5m/s、仍更优选至少约 6m/s、最优选 8-20m/s 的提高了的入口表观速度被引入反应区 28 的流动控制系统。本文中所使用的术语“入口表观速度”表示进料口流出的进料物流的时间平均体积流速除以进料口的面积。优选地,将至少约 50wt% 的进料物流以提高的入口表观速度引入反应区 28。最优选地,将基本上全部进料物流以提高的入口表观速度引入反应区 28。

[0116] 现在参照图 6-7,描述用于将液相进料物流引入反应区 28 的备选系统。在该实施方案中,在四个不同的高度将进料物流引入反应区 28。每个高度装配有各自的进料分布系统 76a、b、c、d。每个进料分布系统 76 包括主进料导管 78 和歧管 80。每个歧管 80 装配有至少两个连接于各自嵌入导管 86、88 的出口 82、84,所述嵌入导管 86、88 延伸到容器壳体 22 的反应区 28 中。每个嵌入导管 86、88 呈现用于将进料物流放到反应区 28 中的各自进料口 87、89。进料口 87、89 优选地具有基本上相似的小于约 7cm 的直径,更优选为约 0.25-约 5cm,最优选为 0.4-2cm。优选地,每个进料分布系统 76a、b、c、d 的进料口 87、89 在直径方向上相对设置,使得在相反方向上将进料物流引入反应区 28。另外,优选地,相邻进料分布系统 76 的在直径方向上相对设置的进料口 86、88 彼此相对地旋转 90 度定位。操作时,液相进料物流被装入主进料导管 78 中并且随后进入歧管 80。对于通过进料口 87、89 在反应器 20 的相反侧上的同时引入来说,歧管 80 使进料物流均匀地分布。

[0117] 图 8 描述了备选结构,其中每个进料分布系统 76 装配有卡口管 (bayonet tube) 90、92,而非嵌入导管 86、88 (如图 7 中所示)。卡口管 90、92 突出到反应区 28 中并且包括多个用于将液相进料放到反应区 28 中的小进料口 94、96。优选地,卡口管 90、92 的小进料口 94、96 具有基本上相同的小于约 50mm 的直径,更优选为约 2-约 25mm,最优选为 4-15mm。

[0118] 图 9-11 描述了备选的进料分布系统 100。进料分布系统 100 在多个垂直间隔的和侧向间隔的位置引入液相进料物流,不需要多处穿透鼓泡塔反应器 20 侧壁。进料引入系统 100 通常包括单入口导管 102、集管 (header) 104、多个直立式分布管 106、横向支撑机构 108 和垂直支撑机构 110。入口导管 102 穿透容器壳体 22 主体 46 的侧壁。入口导管 102 流体地连接于集管 104。集管 104 将从入口导管 102 中接收的进料物流在直立式分布管 106 之中分布均匀。每个分布管 106 具有多个用于将进料物流排放到反应区 28 的垂直间隔的进料口 112a、b、c、d。横向支撑机构 108 连接于每个分布管 106,且抑制分布管 106 的相对横向运动。垂直支撑机构 110 优选地连接于横向支撑机构 108 和氧化剂喷雾器 34 的顶部。垂直支撑机构 110 基本上抑制反应区 28 中分布管 106 的垂直运动。优选地,进料口 112 具有基本上相同的小于约 50mm 的直径,更优选为约 2-约 25mm,最优选为 4-15mm。图 9-11 中所示进料分布系统 100 的进料口 112 的垂直间距可以基本上等同于上述关于图 1 进料分布系统所述的。

[0119] 已发现,许多鼓泡塔反应器中反应介质的流型可以容许反应介质中可氧化的化合物的不均匀的方位 (azimuthal) 分布,尤其是当可氧化的化合物主要沿着反应介质的一侧引入时。本文中所使用的术语“方位”表示围绕反应区细长的直立轴的角度或间距。本文中所使用的术语“直立”应表示在垂直的 45° 之内。在本发明的一种实施方案中,含有可氧化的化合物 (例如对-二甲苯) 的进料物流通过多个方位间隔的进料口引入反应区。这些方位间隔的进料口可以有助于预防反应介质中极高和极低可氧化的化合物浓度的区域。图 6-11 中所示的各种进料引入系统为提供了进料口的适当方位间距的系统的实例。

[0120] 再次参照图 7,为了量化液相进料物流以方位间距形式引入反应介质,理论上可以将反应介质分为四个近似相等体积的直立方位象限“ Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 ”。这些方位象限“ Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 ”由一对虚构的相交的正交垂直面“ P_1 、 P_2 ”限定,该相交的正交垂直面在反应介质的最大垂直尺度和最大径向尺度以外延伸。当反应介质含在圆柱形容容器中时,虚构的相交的垂直面 P_1 、 P_2 的相交线将近似地与圆柱体的垂直中线相一致,并且每个方位象限 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 将为高度等于反应介质高度的通常楔形的垂直体积。优选地,将绝大部分可氧化的化合物通过位于至少两个不同方位象限中的进料口排放到反应介质中。

[0121] 在本发明的优选实施方案中,将不超过约 80wt% 的可氧化的化合物通过可以位于单一方位象限中的进料口排放到反应介质中。更优选地,不超过约 60wt% 的可氧化的化合物通过可以位于单一方位象限中的进料口排放到反应介质中。最优选地,将不超过 40wt% 的可氧化的化合物通过可以位于单一方位象限中的进料口排放到反应介质中。当方位象限成方位角定位使得最大可能量的可氧化的化合物被排放到方位象限之一中时,测量可氧化的化合物的这些方位分布参数。例如,如果通过两个彼此在方位上间距 89° 的进料口将全部进料物流排放到反应介质中,为了确定四个方位象限中的方位分布,将 100wt% 的进料物流在单一方位象限中排放到反应介质中,因为方位象限可以以使得两个进料口位于单一方位象限中的方式在方位上定位。

[0122] 除了与进料口的适当方位间距相关的优点之外,也已经发现,鼓泡塔反应器中进料口的适当径向间距也可能是重要的。优选地,将绝大部分引入反应介质的可氧化的化合物通过与容器侧壁向内地径向间隔的进料口排放。这样,在本发明的一种实施方案中,绝大部分的可氧化的化合物通过位于“优选的径向进料区”的进料口进入反应区,所述优选的径向进料区从限定反应区的直立侧壁向内地间隔。

[0123] 再次参照图 7,优选的径向进料区“FZ”可以呈现理论直立的圆柱体形状,居于反应区 28 中心且具有 $0.9D$ 的外径“ D_0 ”,其中“ D ”为反应区 28 的直径。由此,在优选的径向进料区 FZ 与限定反应区 28 的侧壁内侧之间限定了厚度为 $0.05D$ 的外圆环“OA”。优选地,很少的或者无可氧化的化合物通过位于该外圆环 OA 的进料口而引入反应区 28。

[0124] 在另一种实施方案中,优选地,很少的或者无可氧化的化合物引入到反应区 28 中心。由此,如图 8 中所示。优选的径向进料区 FZ 可以呈现居于反应区 28 中心的理论直立的圆环形状,具有 $0.9D$ 的外径 D_0 ,和具有 $0.2D$ 的内径 D_1 。由此,在该实施方案中,从优选的径向进料区 FZ 的中心“切除”直径 $0.2D$ 的内圆柱 IC。优选地,很少的或者无可氧化的化合物通过位于该内圆柱 IC 的进料口而引入反应区 28。

[0125] 在本发明的优选实施方案中,绝大部分可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口而引入反应介质 36 中,无论该优选的径向进料区是否具有上述圆柱形或圆环

形。更优选地,将至少约 25wt%的可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口排放到反应介质 36 中。仍更优选地,将至少约 50wt%的可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口排放到反应介质 36 中。最优选地,将至少 75wt%的可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口排放到反应介质 36 中。

[0126] 虽然参照液相进料物流的分布描述了图 7 和 8 中所示的理论方位象限和理论优选的径向进料区,但是已发现,气相氧化剂物流的适当方位和径向分布也可以提供一些优点。由此,在本发明的一种实施方案中,上面提供的液相进料物流的方位和径向分布的描述也适用于其中将气相氧化剂物流引入反应介质 36 的方式。

[0127] 现在参照图 12-15,备选的氧化剂喷雾器 200 描述为通常包括环形元件 202 和一对氧化剂进入导管 204、206。图 12-15 的氧化剂喷雾器 200 类似于图 1-11 的氧化剂喷雾器 34,存在下列三种主要区别:(1) 氧化剂喷雾器 200 并不包括对角横向元件;(2) 环形元件 202 的上部不具有用于将氧化剂向上排出的开口;(3) 氧化剂喷雾器 200 在环形元件 202 的下部中具有更多个开口。

[0128] 可能最好如图 14 和 15 中所示的那样,氧化剂喷雾器环 202 的底部呈现多个氧化剂开口 208。优选地构造氧化剂开口 208,使得至少约 1%由氧化剂开口 208 限定的总开口面积位于环形元件 202 的中线 210(图 15)之下,其中中线 210 位于环形元件 202 体积质心高度处。更优选地,至少约 5%由全部氧化剂开口 208 限定的总开口面积位于中线 210 之下,其中至少约 2%的总开口面积由以通常向下的方向在与垂直成约 30 度之内排出氧化剂物流的开口 208 限定。仍更优选地,至少约 20%由全部氧化剂开口 208 限定的总开口面积位于中线 210 之下,其中至少约 10%的总开口面积由以通常向下的方向在与垂直成约 30 度之内排出氧化剂物流的开口 208 限定。最优选地,至少约 75%由全部氧化剂开口 208 限定的总开口面积位于中线 210 之下,其中至少约 40%的总开口面积由以通常向下的方向在与垂直成约 30 度之内排出氧化剂物流的开口 208 限定。由位于中线 210 之上的全部氧化剂开口 208 限定的总开口面积的分数的优选地小于约 75%,更优选地小于约 50%,仍更优选地小于约 25%,最优选地小于 5%。

[0129] 如图 14 和 15 中所示,氧化剂开口 208 包括向下的开口 208a 和斜的开口 208b。构造向下的开口 208a,由此以与垂直成约 30 度之内、更优选地以与垂直成约 15 度之内、最优选地以与垂直成 5 度之内的角度通常向下地排出氧化剂物流。构造斜的开口 208b,由此以与垂直成约 15-约 75 度的角度“A”、更优选地以与垂直成约 30-约 60 度的角度 A、最优选地以与垂直成 40-50 度的角度 A 通常向外且向下地排出氧化剂物流。

[0130] 优选地,基本上全部氧化剂开口 208 具有近似相同的直径。氧化剂开口 208 的直径优选地为约 2-约 300mm,更优选为约 4-约 120mm,最优选为 8-60mm。选择环形元件 202 中氧化剂开口 202 的总数以符合下面详述的低压降准则。优选地,环形元件 202 中形成的氧化剂开口 208 的总数至少为约 10,更优选地氧化剂开口 208 的总数为约 20-约 200,最优选地氧化剂开口 208 的总数为 40-100。

[0131] 虽然图 12-15 描述了非常具体的氧化剂喷雾器 200 的结构,现在要注意的是,可以采用多种氧化剂喷雾器结构来实现本文中所述的优点。例如,氧化剂喷雾器不必需要具有图 12-13 中所示的八边形环形元件结构。而是,氧化剂喷雾器可以由采用多个用于排放氧化剂物流的一定距离间隔的开口的任意流动导管结构来形成。流动导管中氧化剂开口的尺

寸、数目和排放方向优选地在上述范围之内。另外，优选地构造氧化剂喷雾器，以提供上述分子氧的方位和径向分布。

[0132] 无论氧化剂喷雾器的具体结构如何，优选地，氧化剂喷雾器以这样的方式来物理构造和操作：使得与从流动导管（一个或多个）中排出氧化剂物流，通过氧化剂开口并排放到反应区中相关联的压降最小化。该压降如下来计算，氧化剂喷雾器的氧化剂入口 66a、b 处流动导管内部氧化剂物流的时间平均静压减去反应区中在其中一半氧化剂物流在高于该垂直位置引入且一半氧化剂物流在低于该垂直位置引入的高度处的时间平均静压。在本发明的优选实施方案中，与从氧化剂喷雾器中排出氧化剂物流相关联的时间平均压降小于约 0.3 兆帕 (MPa)，更优选地小于约 0.2MPa，仍更优选地小于约 0.1MPa，最优选地小于 0.05MPa。在本文中所述的鼓泡塔反应器的优选操作条件下，氧化剂喷雾器的流动导管（一个或多个）内部氧化剂物流的压力优选地为约 0.35–约 1MPa，更优选地为约 0.45–约 0.85MPa，最优选地为 0.5–0.7MPa。

[0133] 如同较早地参照图 2-5 中所示的氧化剂喷雾器结构所提到的那样，可以期望地用液体（例如乙酸、水和 / 或对 - 二甲苯）连续地或定期地冲洗氧化剂喷雾器，由此防止氧化剂喷雾器被固体结垢。当采用这种液体冲洗时，优选地，使有效量的液体（即并不仅仅是可能自然存在于氧化剂物流中的液滴的最小量）每天至少一个一分钟以上的周期通过氧化剂喷雾器并且从氧化剂开口中流出。当从氧化剂喷雾器中连续地或定期地排出液体时，优选地，通过氧化剂喷雾器的液体的质量流速与通过氧化剂喷雾器的分子氧的质量流速的时间平均比值为约 0.05 : 1–约 30 : 1，或者为约 0.1 : 1–约 2 : 1，或者甚至为 0.2 : 1–1 : 1。

[0134] 在本发明的一种实施方案中，绝大部分的可氧化的化合物（例如对 - 二甲苯）可以通过氧化剂喷雾器引入反应区。在这种配置中，优选地，可氧化的化合物和分子氧通过氧化剂喷雾器中相同的开口从氧化剂喷雾器中排出。如上所述，可氧化的化合物通常在 STP 下为液体。由此，在这种实施方案中，可从氧化剂喷雾器中排出两相物流，其中液相包括可氧化的化合物而气相包括分子氧。然而，应当意识到，至少一部分可氧化的化合物在从氧化剂喷雾器中排出时可以处于气态。在一种实施方案中，从氧化剂喷雾器中排出的液相主要由可氧化的化合物构成。在另一种实施方案中，从氧化剂喷雾器中排出的液相具有基本上与上述进料物流相同的组成。当从氧化剂喷雾器中排出的液相具有基本上与进料物流相同的组成时，该液相可以包括以上关于进料物流组成所述的量和比值的溶剂和 / 或催化剂系统。

[0135] 在本发明的一种实施方案中，优选地，至少约 10wt% 全部引入反应区的可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入，更优选地，至少约 40wt% 可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区，最优选地，至少 80wt% 可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区。当全部或部分可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区时，优选地，至少约 10wt% 全部引入反应区的分子氧通过相同氧化剂喷雾器引入，更优选地，至少约 40wt% 可氧化的化合物通过相同氧化剂喷雾器引入反应区，最优选地，至少 80wt% 可氧化的化合物通过相同氧化剂喷雾器引入反应区。当绝大部分可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区时，优选地，在氧化剂喷雾器中设置一个或多个温度传感设备（例如热电偶）。这些温度传感器可以用于帮助确保氧化剂喷雾器中的温度不会变得危险地高。

[0136] 现在参照图 16-18, 鼓泡塔反应器 20 描述为包括设置在浆料出口 38 附近反应区 28 底部中的内部脱气容器 300。已发现, 在反应介质 36 的脱气期间形成杂质的副反应以相对高的速度发生。本文中所使用的术语“脱气”表示气相从多相反应介质中脱离。当反应介质 36 高度充气时 (> 0.3 气体滞留量 (gashold-up)), 杂质形成是最小的。当反应介质 36 高度未充气时 (< 0.01 气体滞留量), 杂质形成也是最小的。但是, 当反应介质部分充气时 ($0.01-0.3$ 气体滞留量), 不期望的副反应得到促进且生成增多的杂质。脱气容器 300 通过使部分充气状态下的反应介质 36 的体积最小化和通过使反应介质 36 脱气所花费的时间最小化而解决了这个和其它问题。基本上脱气的浆料从脱气容器 300 底部生成且通过浆料出口 38 离开反应器 20。基本上脱气的浆料优选地含有小于约 5 体积%的气相, 更优选地小于约 2 体积%的气相, 最优选地小于 1 体积%的气相。

[0137] 在图 16 中, 鼓泡塔反应器 20 描述为包括料位控制器 302 和流动控制阀 304。料位控制器 302 和流动控制阀 304 协作以保持反应区 28 中反应介质 36 在基本上恒定的高度。料位控制器 302 可用于进行感测 (例如通过差压料位传感或通过核子料位传感 (nuclear level sensing)) 反应介质 36 上表面 44 的高度并且生成对反应介质 36 的高度作出响应的控制信号 306。流动控制阀 304 接收控制信号 306 并且调节浆料通过浆料出口导管 308 的流速。由此, 浆料流出浆料出口 38 的流速可以在反应介质 36 的高度过高时的最大浆料体积流速 ($F_{\max}$) 和当反应介质 36 的高度过低时的最小浆料体积流速 ($F_{\min}$) 之间变化。

[0138] 为了从反应区 28 中除去固相氧化产物, 一部分必须首先通过脱气容器 300。脱气容器 300 提供了容许反应介质 36 的气相在液体和固体向下流向浆料出口 38 时自然地从反应介质 36 的液相和固相中升起的低-湍流内部体积。气相从液相和固相中升起是由液相和固相中气相的自然的向上浮力导致的。当采用脱气容器 300 时, 反应介质 36 从完全充气的、三相介质转化为完全脱气的、两相浆料是快速和有效的。

[0139] 现在参照图 17 和 18, 脱气容器 300 包括限定其间的脱气区 312 的通常直立的侧壁 308。优选地, 侧壁 308 在与垂直成约 30 度之内向上延伸, 更优选地在与垂直成约 10 度之内。最优选地, 侧壁 308 基本上是垂直的。脱气区 312 与反应区 28 分开且具有高度“h”和直径“d”。侧壁 308 的上端 310 是敞开的, 由此接收来自反应区 28 中的反应介质到内部体积 312 中。侧壁 308 的下端通过过渡段 314 流体地连接于浆料出口 38。一些情形中, 诸如当浆料出口 38 的开口大时或者当侧壁直径“d”小时, 可以除去过渡段 314。可能最好如图 18 中所示的那样, 脱气容器 300 也可以包括设置在脱气区 312 中的防涡器 316。防涡器 316 可以是在固相和液相向下地流向浆料出口 38 时可用于抑制形成旋涡的任意结构。

[0140] 为了容许脱气容器 300 中气相从固相和液相中适当地脱离, 小心地选择内部脱气区 312 的高度“h”和水平横截面积。内部脱气区 312 的高度“h”和水平横截面积应当提供足够的距离和时间, 使得即使在取出最大量的浆料时 (即当在 $F_{\max}$ 下取出浆料时), 基本上全部气泡体积可以在气泡到达脱气容器 300 底部出口之前从固相和液相中升起。由此, 优选地, 脱气区 312 的横截面积使得液相和固相通过脱气区 312 的最大向下速度 ($V_{\max}$) 基本上小于气相气泡通过液相和固相的自然上升速度 (V_u)。如上所讨论的那样, 液相和固相通过脱气区 312 的最大向下速度 ($V_{\max}$) 出现在最大浆料体积流速 ($F_{\max}$) 时。气泡通过液相和固相的自然上升速度 (V_u) 根据气泡的尺寸而不同; 但是, 0.5cm 直径气泡通过液相和固相的自然上升速度 ($V_{u0.5}$) 可以用作截止值 (cut-off value), 因为最初反应介质 36 中基本

上全部气泡体积将都大于 0.5cm。优选地,脱气区 312 的横截面积使得 V_{dmax} 小于约 75% 的 $V_{u0.5}$,更优选地 V_{dmax} 小于约 40% 的 $V_{u0.5}$,最优选地 V_{dmax} 小于 20% 的 $V_{u0.5}$ 。

[0141] 脱气容器 300 的脱气区 312 中液相和固相的向下速度如下来计算:脱气的浆料通过浆料出口 38 的体积流速除以脱气区 312 的最小横截面积。脱气容器 300 的脱气区 312 中液相和固相的向下速度优选地小于约 50cm/s,更优选地小于约 30cm/s,且最优选地小于 10cm/s。

[0142] 现在要注意的是,虽然脱气容器 300 的直立侧壁 308 描述为具有圆柱形结构,但是侧壁 308 可以包括多种形成不同结构(例如三角形、正方形或椭圆形)的侧壁,只要这些壁限定具有适当体积、横截面积、宽度“d”和高度“h”的内部体积。在本发明的优选实施方案中,“d”为约 0.2-约 2m,更优选为约 0.3-约 1.5m,最优选为 0.4-1.2m。在本发明的优选实施方案中,“h”为约 0.3-约 5m,更优选为约 0.5-约 3m,最优选为 0.75-2m。

[0143] 在本发明的优选实施方案中,侧壁 308 基本上是垂直的,使得脱气区 312 的水平横截面积沿着脱气区 312 的整个高度“h”基本上是恒定的。优选地,脱气区 312 的最大水平横截面积小于约 25% 的反应区 28 的最大水平横截面积。更优选地,脱气区 312 的最大水平横截面积为约 0.1-约 10% 的反应区 28 的最大水平横截面积。最优选地,脱气区 312 的最大水平横截面积为 0.25-4% 的反应区 28 的最大水平横截面积。优选地,脱气区 312 的最大水平横截面积为约 0.02-约 3 平方米,更优选为约 0.05-约 2 平方米,最优选为 0.1-1.2 平方米。脱气区 312 的体积优选地小于反应介质 36 或反应区 28 的总体积的约 5%。更优选地,脱气区 312 的体积为反应介质 36 或反应区 28 的总体积的约 0.01-约 2%。最优选地,脱气区 312 的体积为反应介质 36 或反应区 28 的总体积的 0.05-约 1%。脱气区 312 的体积优选地小于约 2 立方米,更优选为约 0.01-约 1 立方米,最优选为 0.05-0.5 立方米。

[0144] 现在转到图 19,鼓泡塔反应器 20 描述为包括外部脱气容器 400。在这种结构中,通过容器壳体 22 的一侧中高位开口将充气的反应介质 36 从反应区 28 中取出。通过出口导管 402 将取出的充气的介质输送到外部脱气容器 400 以从固相和液相中脱离气相。脱离的气相通过导管 404 离开脱气容器 400,同时基本上脱气的浆料通过导管 406 离开脱气容器 400。

[0145] 在图 19 中,出口导管 402 显示为近似直的、水平的并且正交于容器壳体 22。这仅仅为一种适当的结构;出口导管 402 另外可以是任意形式,前提是其有用地将鼓泡塔反应器 20 与外部脱气容器 400 相连。关于导管 404,有用地是该导管在脱气容器 400 顶部或其附近连接,由此控制与含有可氧化的化合物和氧化剂的停滞气囊(stagnant gas pocket)相关的控制安全问题。另外,导管 402 和 404 可以有用地包括诸如阀的流动隔离设备。

[0146] 当通过高位出口从反应器 20 中排出反应介质 36 时,如图 19 中所示,优选地,鼓泡塔反应器 20 在反应区 28 底部 52 附近装配有下部出口 408。下部出口 408 和连接于其上的下部导管 410 可以用于停车期间消除反应器 20 的库存(即清空)。优选地,在反应介质 36 的底部三分之一高度中、更优选在反应介质 36 的底部四分之一高度中、最优选在反应区 28 的最低点提供一个或多个下部出口 408。

[0147] 采用图 19 中所示的高位浆料排出和脱气系统,下部导管 410 和出口 408 并不用于在氧化期间从反应区 28 中取出浆料。本领域公知的是,在浆料的未充气和在其它情况下未搅拌的部分中固体倾向于通过重力而沉降,包括在停滞流动导管中。另外,沉降的固体(例

如对苯二甲酸)可以倾向于通过继续沉淀和/或结晶重组而固结为大团聚体。由此,为了避免下部流动导管 410 的堵塞,一部分来自脱气容器 400 底部的脱气的浆料可以用于在反应器 20 的正常操作期间连续地或间断地冲洗下部导管 410。提供导管 410 这种浆料冲洗的优选方式是定期打开导管 410 中的阀 412 并且使一部分脱气的浆料通过下部开口 408 流过导管 410 并进入反应区 28。即使当阀 412 完全或部分开启时,只有一部分脱气的浆料流向下部导管 410 并返回到反应区 28 中。剩余部分的脱气的浆料并不用于冲洗下部导管 410,其通过导管 414 从反应器 20 中取出用于进一步的下游处理(例如纯化)。

[0148] 在充分长的时间(例如>100 小时)之内鼓泡塔反应器 20 的正常操作期间,优选地,用于冲洗下部导管 410 的脱气的浆料的量小于从脱气容器 400 底部生成的全部脱气的浆料的 50wt%,更优选小于约 20wt%,最优选地小于 5wt%。另外,优选地,在基本上长的时间之内,用于冲洗下部导管 410 的脱气的浆料的平均质量流速小于可氧化的化合物进入反应区 28 的平均质量流速的约 4 倍,更优选小于可氧化的化合物进入反应区 28 的平均质量流速的约 2 倍,仍更优选小于可氧化的化合物进入反应区 28 的平均质量流速,最优选地小于可氧化的化合物进入反应区 28 的平均质量流速的 0.5 倍。

[0149] 再次参照图 19,脱气容器 400 包括限定脱气区 418 的基本上直立的、优选地圆柱形侧壁 416。脱气区 418 具有直径“d”和高度“h”。高度“h”测量为其中充气的反应介质进入脱气容器 400 的位置与侧壁 416 底部之间的垂直距离。脱气区 418 的高度“h”、直径“d”、面积和体积优选地基本上等同于上述关于图 16-18 中所示脱气容器 300 的脱气区 312。另外,脱气容器 400 包括在脱气区 418 之上由延伸的侧壁 416 形成的上部段 420。脱气容器 400 的上部段 420 可以是任意高度,尽管其优选地向上延伸到反应区 28 中反应介质 36 的液面或之上。上部段 420 确保气相具有空间,由此在通过导管 404 离开脱气容器 400 之前适当地从液相和固相中脱离。现在要注意的是,虽然导管 404 描述为将脱离的气相送回到反应器 20 的脱离区,但是导管 404 备选地可以在出口导管 402 之上的任意高度处连接于容器壳体 22。任选地,导管 404 可以连接于气体出口导管 40,使得脱气容器 400 中脱离的气相与导管 40 中除去的塔顶蒸气物流合并并且送到下游用于进一步处理。

[0150] 现在转到图 20,鼓泡塔反应器 20 描述为包括混合的内外脱气容器 500。在这种结构中,将一部分反应介质 36 通过容器壳体 22 侧壁中相对大的高位开口 502 从反应区 28 中取出。取出的反应介质 36 随后被输送通过相对大直径的弯头导管 504 并且进入脱气容器 500 的顶部。在图 20 中,弯头导管 504 显示为正交地连接于容器壳体 22 的侧壁并且包括角度约 90 度的平滑转角(turn)。这仅仅为一种适当的结构;并且弯头导管 504 可以另外是各种形式,前提是其有用地将鼓泡塔反应器 20 连接于外部脱气容器 500,如所述的那样。另外,弯头导管 504 可以有用地包括诸如阀的流动隔离设备。

[0151] 在脱气容器 500 中,气相向上运动,同时固相和液相向下运动。向上运动的气相可以再次进入弯头导管 504 并且随后通过开口 502 流回到反应区 28 中。由此,开口 502 处可以发生进入的反应介质 36 和离开的脱离气体的逆流。脱气浆料通过导管 506 离开脱气容器 500。脱气容器 500 包括限定脱气区 510 的基本上直立的、优选地圆柱形侧壁 508。脱气区 510 具有高度“h”和直径“d”。优选地,高位开口 502 和弯头导管 504 具有等同于、或者大于脱气区 510 的直径“d”的直径。脱气区 510 的高度“h”、直径“d”、面积和体积优选地基本上等同于上述关于图 16-18 中所示脱气容器 300 的脱气区 312 所描述的那些。

[0152] 图 19 和 20 描述了鼓泡塔反应器 20 的实施方案,其中通过高位出口将反应区 28 中生成的固体产物(例如粗制对苯二甲酸)从反应区 28 中取出。从鼓泡塔反应器 20 底部之上的高位位置取出充气的反应介质 36 可以有助于避免在反应区 28 底部 52 出现充气差的反应介质 36 聚集和淤塞。根据本发明的其它方面,反应介质 36 顶部附近反应介质 36 中氧和可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的浓度优选地低于底部附近。由此,在高位位置取出反应介质 36 可以通过降低从反应器 20 中取出的未反应的反应物的量而提高产率。另外,如本文中所述的那样,当采用高 STR 和化学组成梯度来操作鼓泡塔反应器 20 时,垂直方向上反应介质 36 的温度变化明显。在这些条件下,反应介质 36 的温度通常在反应区 28 的下端和上端附近具有局部最小值。下端附近,最小值与全部或部分氧化剂被容纳的位置附近溶剂的蒸发相关。上端附近,最小值也归因于溶剂的蒸发,尽管此处归因于反应介质中下降的压力。另外,其它局部最小值可能发生在上端和下端之间,无论另外的进料或氧化剂在哪里被容纳到反应介质中。由此,在反应区 28 的上端和下端之间存在一个或多个由氧化反应的放热导致的温度最大值。当下游处理在较高温度下进行,在较高温度的高位位置取出反应介质 36 可以是特别有益的,因为降低了与加热用于下游处理的排出的介质相关联的能源成本。

[0153] 由此,在本发明的优选实施方案中且尤其是当下游处理在较高温度下进行,通过位于至少 50wt% 的液相进料物流和/或气相氧化剂物流进入反应区 28 的位置(一个或多个)之上的高位出口(一个或多个)将反应介质 36 从鼓泡塔反应器 20 中取出。更优选地,通过位于基本上全部液相进料物流和/或气相氧化剂物流进入反应区 28 的位置(一个或多个)之上的高位出口(一个或多个)将反应介质 36 从鼓泡塔反应器 20 中排出。优选地,至少 50wt% 从鼓泡塔反应器 20 中排出的固相和液相组分通过高位出口(一个或多个)排出。更优选地,基本上全部从鼓泡塔反应器 20 中排出的固相和液相组分通过高位出口(一个或多个)排出。优选地,高位出口(一个或多个)位于反应区 28 下端 52 之上的至少约 1D 处。更优选地,高位出口(一个或多个)位于反应区 28 下端 52 之上的至少约 2D 处。最优选地,高位出口(一个或多个)位于反应区 28 下端 52 之上的至少 3D 处。假设反应介质 36 的高度“H”,优选地,高位出口(一个或多个)垂直地位于约 0.2H-约 0.8H 之间,更优选地位于约 0.3H-约 0.7H 之间,最优选地位于 0.4H-0.6H 之间。另外,优选地,从反应区 28 中高位出口处反应介质 36 的温度高于反应区 28 下端 52 处反应介质 36 的温度至少 1°C。更优选地,反应区 28 高位出口处反应介质 36 的温度高于反应区 28 下端 52 处反应介质 36 的温度约 1.5°C-约 16°C。最优选地,反应区 28 高位出口处反应介质 36 的温度高于反应区 28 下端 52 处反应介质 36 的温度 2°C-12°C。

[0154] 现在参照图 21,鼓泡塔反应器 20 描述为包括位于反应器 20 底部的备选的混合型脱气容器 600。在这种结构中,通过容器壳体 22 下端 52 中相对大的开口 602 将充气的反应介质 36 从反应区 28 中排出。开口 602 限定脱气容器 600 的开口上端。脱气容器 600 中,气相向上运动,同时固相和液相向下运动。向上运动的气相可以通过开口 602 再次进入反应区 28。由此,在开口 602 处可以发生进入的反应介质 36 和离开的脱离气体的逆流。脱气浆料通过导管 604 离开脱气容器 600。脱气容器 600 包括限定脱气区 608 的基本上直立的、优选地圆柱形侧壁 606。脱气区 608 具有高度“h”和直径“d”。优选地,开口 602 具有等同于、或者大于脱气区 608 的直径“d”的直径。脱气区 608 的高度“h”、直径“d”、面积和

体积优选地基本上等同于上述关于图 16-18 中所示脱气容器 300 的脱气区 312 所描述的那些。

[0155] 现在参照图 22, 图 21 的鼓泡塔反应器 20 描述为包括备选的氧化剂喷雾器 620。氧化剂喷雾器 620 包括环形元件 622 和一对入口导管 624、626。环形元件 622 优选地具有基本上等同于以上关于图 12-15 中所述的环形元件 202 的结构。入口导管 624、626 通过容器壳体 22 底盖 48 中的开口向上延伸并且将氧化剂物流提供给环形元件 622。

[0156] 现在参照图 23, 图 21 的鼓泡塔反应器 20 描述为包括用于将氧化剂物流引入反应区 28 的无喷雾器设备。在图 23 的结构中, 氧化剂物流通过氧化剂导管 630、632 提供给反应器 20。氧化剂导管 630、632 连接于容器壳体 22 底盖 48 中各自的氧化剂开口 634、636。通过氧化剂开口 634、636 将氧化剂物流直接引入反应区 28。可以提供任选的冲击板 638、640, 由此一旦氧化剂物流最初进入反应区 28 时使其流动偏转。

[0157] 如上所述, 优选地, 以避免反应介质中出现高浓度可氧化的化合物的区域的方式构造和操作氧化反应器, 因为这种区域可以导致形成杂质。改进可氧化的化合物 (例如对 - 二甲苯) 在反应介质中的初始分散的一种方法是通过用液体稀释该可氧化的化合物。用于稀释可氧化的化合物的液体可以生成于一部分位于距离将可氧化的化合物进料到反应区的位置 (一个或多个) 较大距离处的反应介质。可以通过位于主反应容器内部和 / 或外部的流动导管将这种液体 (其来自远处部分的反应介质) 循环到接近于可氧化的化合物进入位置的位置。

[0158] 图 24 和 25 描述了使用内部 (图 24) 或外部 (图 25) 导管将来自远处部分的反应介质的液体循环到可氧化的化合物入口附近的位置的两种优选方法。优选地, 流动导管从其入口 (即液体进入导管的开口 (一个或多个)) 到其出口 (即液体从导管中排出的开口 (一个或多个)) 的长度大于约 1 米, 更优选地大于约 3 米, 仍更优选地大于约 6 米, 最优选地大于 9 米。但是, 如果从分开的容器中获得该液体时, 该导管的实际长度变得不相关, 该分开的容器可能紧靠可氧化的化合物进料最初释放到其中的容器之上或旁边。来自含有至少一些反应介质的任意分开的容器的液体为用于初始稀释可氧化的化合物的优选原料。

[0159] 优选地, 流过导管的液体, 无论是何种来源, 与紧靠至少一个导管出口的反应介质相比, 具有更低的可氧化的化合物的静止 (standing) 浓度。另外, 优选地, 流过导管的液体在液相中可氧化的化合物的浓度低于约 100,000ppmw, 更优选地低于约 10,000ppmw, 仍更优选地低于约 1,000ppmw, 最优选地低于 100ppmw, 其中在导管中添加增量的可氧化的化合物进料和任何任选的分开的溶剂进料之前测量该浓度。当在添加增量的可氧化的化合物进料和任选的溶剂进料之后测量时, 优选地, 进入反应介质的组合液体物流在液相中可氧化的化合物的浓度低于约 300,000ppmw, 更优选地低于约 50,000ppmw, 最优选地低于 10,000ppmw。

[0160] 期望地, 保持通过导管的流动在足够低的速度, 使得循环的液体抑制反应介质中期望的可氧化的化合物的总梯度 (overall gradient)。在这点上, 优选地, 在增量的可氧化的化合物最初释放到其中的反应区中液相的质量与液体流过导管的质量流速之比大于约 0.3 分钟, 更优选地大于约 1 分钟, 仍更优选地为约 2 分钟 - 约 120 分钟, 最优选地为 3-60 分钟。

[0161] 存在许多种用于迫使液体流过导管的方式。优选的方式包括重力、采用气体或者

液体或者二者作为运动流体的所有类型的喷射器和所有类型的机械泵。当使用喷射器时，本发明的一种实施方案使用至少一种选自下列的流体作为运动流体：可氧化的化合物进料（液体或气体）、氧化剂进料（气体）、溶剂进料（液体）和反应介质泵送原料（浆料）。另一种实施方案使用至少两种选自下列的流体作为运动流体：可氧化的化合物进料、氧化剂进料和溶剂进料。仍另一种实施方案使用可氧化的化合物进料、氧化剂进料、和溶剂进料的组合作为运动流体。

[0162] 循环导管的适当直径（一个或多个）可以根据被运送材料的量和性质、可获得用于推动流动运动的能量和投资成本的考虑而变化。优选地，这种导管的最小直径大于约 0.02m，更优选地为约 0.06m–约 2m，最优选地为 0.12m–0.8m。

[0163] 如上所述，期望在一些优选的范围内控制通过导管的流动。存在许多种本领域公知的通过在构造流动导管期间设置适当的固定几何形状而实现这种控制的方法。另一种优选的实施方案是使用操作期间可变的几何形状，特别地包括所有种类和规格的阀，包括手动操作通过任意设备的和动力操作二者，包括传感元件的反馈控制回路或不包括。控制稀释液体流动的另一种优选方法是改变导管入口和出口之间的能量输入。优选的方法包括改变一个或多个运动流体到喷射器的流速，改变泵驱动器的能量输入，和在使用重力时改变密度差或高度差。这些优选的方法也可以以所有组合形式来使用。

[0164] 用于使反应介质中液体循环的导管可以是本领域公知的任意类型。一种实施方案采用了全部或部分使用传统管道材料而构造的导管。另一种实施方案采用了全部或部分使用反应容器壁作为导管的一部分而构造的导管。导管可以构造成完全密封在反应容器的边界之内（图 24），或者其可以构造成完全在反应容器之外（图 25），或者其可以同时包括在反应容器之内和之外的段。

[0165] 本发明者考虑了，特别是在较大的反应器中，可以期望地具有多个导管和用于液体通过导管运动的多种设计。另外，可以期望的是，在一个或全部导管上的多个位置提供多个出口。根据本发明的其它方面，该设计的特别之处将平衡可氧化的化合物的静止浓度中期望的总梯度和可氧化的化合物进料的期望的初始稀释。

[0166] 图 24 和 25 均描述了采用连接导管的脱气容器的设计。该脱气容器确保了用于稀释进入的可氧化的化合物的那部分反应介质为基本上脱气的浆料。但是，现在要注意的是，用于稀释进入的可氧化的化合物的液体或浆料可以是充气形式以及脱气形式。

[0167] 在鼓泡塔反应器中特别有用的是使用流过导管的液体来提供可氧化的化合物进料的稀释。另外，在鼓泡塔反应器中，即使不将可氧化的化合物进料直接添加到导管中，也可以实现初始稀释可氧化的化合物进料的良好益处，前提是导管的出口位于足够靠近添加可氧化的化合物的位置。在这种实施方案中，优选地，导管的出口位于最近的可氧化的化合物添加位置的约 27 个导管出口直径之内，更优选地在约 9 个导管出口直径之内，仍更优选地在约 3 个导管出口直径之内，最优选地在 1 个导管出口直径之内。

[0168] 也已经发现，根据本发明的一种实施方案，流动喷射器可以用于氧化鼓泡塔中可氧化的化合物进料的初始稀释，即使不使用用于从远处部分的反应介质获得稀释液体的导管。在这种情形下，喷射器位于反应介质中且具有从反应介质到喷射器管颈的开路，在此低压吸引邻近的反应介质。图 26 和 27 中描述了两两种可能的喷射器结构的实例。在这些喷射器的优选实施方案中，进料可氧化的化合物的最近位置在喷射器管颈的约 4m 之内、更优选

地在喷射器管颈的约 1m 之内、最优选为喷射器管颈 0.3m。在另一种实施方案中,可氧化的化合物在压力下作为运动流体进料。在仍另一种实施方案中,溶剂或者氧化剂在压力下作为额外的运动流体与可氧化的化合物一起进料。在仍另一种实施方案中,溶剂和氧化剂二者在压力下作为额外的运动流体与可氧化的化合物一起进料。

[0169] 本发明者考虑了,特别是在较大的反应器中,可以期望地具有位于反应介质中各个位置的多个喷射器和各种设计。根据本发明的其它方面,该设计的特别之处将平衡可氧化的化合物的静止浓度中期望的总梯度和可氧化的化合物进料的期望的初始稀释。另外,本发明者考虑了,喷射器出口的流动烟流(plume)可以在任意方向上取向。当使用多个喷射器时,每个喷射器也可以分别在任意的方向上取向。

[0170] 如上所述,以上关于图 1-27 所述的鼓泡塔反应器 20 的一些物理和操作特征提供了反应介质 36 的压力、温度和反应物(即氧和可氧化的化合物)浓度的垂直梯度。如上所述,这些垂直梯度可能提供了相对于传统氧化方法更有效的和更经济的氧化方法,传统氧化方法偏好各处相对均匀的压力、温度和反应物浓度的良好混合型反应介质。现在将更详细地讨论通过使用根据本发明实施方案的氧化系统而可能实现的氧、可氧化的化合物(例如对-二甲苯)和温度的垂直梯度。

[0171] 现在参照图 28,为了量化鼓泡塔反应器 20 中氧化期间反应介质 36 中存在的反应物浓度梯度,可以将反应介质 36 的全部体积理论上分为等体积的 30 个离散水平片段。图 28 描述了将反应介质 36 分为等体积的 30 个离散水平片段的概念。除了最高和最低的水平片段之外,每个水平片段为在其顶部和底部由虚构的水平面限制的且在其侧部由反应器 20 壁限制的离散体积。最高水平片段在其底部由虚构的水平面限制且在其顶部由反应介质 36 的上表面限制。最低水平片段在其顶部由虚构的水平面限制且在其底部由容器壳体的底部限制。一旦反应介质 36 已理论上被分为相等体积的 30 个离散水平片段,随后可以测量每个水平片段的时间平均和体积平均浓度。具有全部 30 个水平片段的最大浓度的个体水平片段可被称为“C-max 水平片段”。位于 C-max 水平片段之上的且具有位于 C-max 水平片段之上的全部水平片段的最小浓度的个体水平片段可被称为“C-min 水平片段”。随后,垂直浓度梯度可以计算为 C-max 水平片段中的浓度与 C-min 水平片段中的浓度的比值。

[0172] 关于量化氧浓度梯度,当将反应介质 36 在理论上分为等体积的 30 个离散水平片段时, O_2 -max 水平片段被称为具有全部 30 个水平片段的最大氧浓度, O_2 -min 水平片段被称为具有位于 O_2 -max 水平片段之上的水平片段的最小氧浓度。水平片段的氧浓度在反应介质 36 的气相中测量,基于时间平均和体积平均摩尔湿基。优选地, O_2 -max 水平片段的氧浓度与 O_2 -min 水平片段的氧浓度之比为约 2 : 1-约 25 : 1,更优选为约 3 : 1-约 15 : 1,最优选为 4 : 1-10 : 1。

[0173] 通常, O_2 -max 水平片段将位于反应介质 36 底部附近,而 O_2 -min 水平片段将位于反应介质 36 顶部附近。优选地, O_2 -min 水平片段为 30 个离散水平片段中的 5 个最上部水平片段之一。最优选地, O_2 -min 水平片段为 30 个离散水平片段中的最上部片段,如图 28 中所示。优选地, O_2 -max 水平片段为 30 个离散水平片段中的 10 个最下部水平片段之一。最优选地, O_2 -max 水平片段为 30 个离散水平片段中的 5 个最下部水平片段之一。例如,图 28 描述了 O_2 -max 水平片段为从反应器 20 底部的第三个水平片段。优选地, O_2 -min 和 O_2 -max 水平片段之间的垂直间距为至少约 2W,更优选地至少约 4W,最优选地至少 6W。优选地, O_2 -min

和 O_2 -max 水平片段之间的垂直间距为至少约 0.2H, 更优选地至少约 0.4H, 最优选地至少 0.6H。

[0174] 基于湿基, O_2 -min 水平片段的时间平均和体积平均氧浓度优选为约 0.1-约 3mol%, 更优选为约 0.3~约 2mol%, 最优选为 0.5-1.5mol%。 O_2 -max 水平片段的时间平均和体积平均氧浓度优选为约 4-约 20mol%, 更优选为约 5-约 15mol%, 最优选为 6-12mol%。基于干基, 通过气体出口 40 从反应器 20 中排出的气态流出物中氧的时间平均浓度优选为约 0.5-约 9mol%, 更优选为约 1~约 7mol%, 最优选为 1.5-5mol%。

[0175] 由于氧浓度向着反应介质 36 顶部衰减显著, 因此期望的是, 降低反应介质 36 顶部中对氧的需求。这种降低反应介质 36 顶部附近对氧的需求可以通过在可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的浓度中形成垂直梯度来实现, 其中可氧化的化合物的最小浓度位于反应介质 36 顶部附近。

[0176] 关于量化可氧化的化合物(例如对-二甲苯)浓度梯度, 当将反应介质 36 在理论上分为等体积的 30 个离散水平片段时, OC-max 水平片段被称为具有全部 30 个水平片段的最大可氧化的化合物浓度, 且 OC-min 水平片段被称为具有位于 OC-max 水平片段之上的水平片段的最小可氧化的化合物浓度。水平片段的可氧化的化合物浓度在液相中测量, 基于时间平均和体积平均质量分数。优选地, OC-max 水平片段的可氧化的化合物浓度与 OC-min 水平片段的可氧化的化合物浓度的比值大于约 5 : 1, 更优选大于约 10 : 1, 仍更优选大于约 20 : 1, 最优选为 40 : 1-1000 : 1。

[0177] 通常, OC-max 水平片段将位于反应介质 36 底部附近, 而 OC-min 水平片段将位于反应介质 36 顶部附近。优选地, OC-min 水平片段为 30 个离散水平片段中的 5 个最上部水平片段之一。最优选地, OC-min 水平片段为 30 个离散水平片段中的最上部水平片段, 如图 28 中所示。优选地, OC-max 水平片段为 30 个离散水平片段中的 10 个最下部水平片段之一。最优选地, OC-max 水平片段为 30 个离散水平片段中的 5 个最下部水平片段之一。例如, 图 28 描述了 OC-max 水平片段为从反应器 20 底部的第五个水平片段。优选地, OC-min 和 OC-max 水平片段之间的垂直间距为至少约 2W, 其中“W”为反应介质 36 的最大宽度。更优选地, OC-min 和 OC-max 水平片段之间的垂直间距为至少约 4W, 最优选地至少 6W。假设反应介质 36 的高度“H”, 优选地, OC-min 和 OC-max 水平片段之间的垂直间距为至少约 0.2H, 更优选至少约 0.4H, 最优选至少 0.6H。

[0178] OC-min 水平片段的液相中时间平均和体积平均的可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的浓度优选地小于约 5,000ppmw, 更优选地小于约 2,000ppmw, 仍更优选地小于约 400ppmw, 最优选地为 1ppmw-100ppmw。OC-max 水平片段的液相中时间平均和体积平均的可氧化的化合物的浓度优选地为约 100ppmw-约 10,000ppmw, 更优选地为约 200ppmw-约 5,000ppmw, 最优选地为 00ppmw-3,000ppmw。

[0179] 虽然优选地鼓泡塔反应器 20 提供了可氧化的化合物浓度中的垂直梯度, 但是也优选地, 使液相中可氧化的化合物浓度高于 1000ppmw 的反应介质 36 的体积百分比最小化。优选地, 液相中可氧化的化合物浓度高于 1000ppmw 的反应介质 36 的时间平均体积百分比小于约 9%, 更优选地小于约 6%, 最优选地小于 3%。优选地, 液相中可氧化的化合物浓度高于 2500ppmw 的反应介质 36 的时间平均体积百分比小于约 1.5%, 更优选地小于约 1%, 最优选地小于 0.5%。优选地, 液相中可氧化的化合物浓度高于 10000ppmw 的反应介质 36

的时间平均体积百分比小于约 0.3%，更优选地小于约 0.1%，最优选地小于 0.03%。优选地，液相中可氧化的化合物浓度高于 25,000ppmw 的反应介质 36 的时间平均体积百分比小于约 0.03%，更优选地小于约 0.015%，最优选地小于 0.007%。本发明者注意到，具有高浓度可氧化的化合物的反应介质 36 的体积不必存在于单一相连的体积内。经常，鼓泡塔反应容器中无序流型同时产生了两个或多个具有高浓度可氧化的化合物的反应介质 36 的连续但被隔离的部分。在每次用于时间平均时，将所有这些连续的但被隔离的体积（大于 0.0001 体积%的总反应介质）加到一起，由此确定液相中具有高水平的可氧化的化合物浓度的总体积。

[0180] 如上所讨论的那样，除了氧和可氧化的化合物的浓度梯度，优选地，反应介质 36 中存在温度梯度。再次参照图 28，可以以类似于浓度梯度的方式，通过理论上将反应介质 36 分为等体积的 30 个离散水平片段并且测量每个片段的时间平均和体积平均温度，由此量化该温度梯度。那么，在 15 个最低水平片段中具有最低温度的水平片段可以被称为 T-min 水平片段，并且位于 T-min 水平片段之上的且具有 T-min 水平片段之上全部片段的最大温度的水平片段则可以被称为“T-max 水平片段”。优选地，T-max 水平片段的温度比 T-min 水平片段的温度高至少约 1℃。更优选地，T-max 水平片段的温度比 T-min 水平片段的温度高约 1.25℃ - 约 12℃。最优选地，T-max 水平片段的温度比 T-min 水平片段的温度高 2-8℃。T-max 水平片段的温度优选地为约 125- 约 200℃，更优选地为约 140- 约 180℃，最优选地为 150-170℃。

[0181] 通常，T-max 水平片段将位于反应介质 36 中心附近，而 T-min 水平片段将位于反应介质 36 底部附近。优选地，T-min 水平片段为 15 个最低水平片段中的 10 个最下部水平片段之一。最优选地，T-min 水平片段为 15 个最低水平片段中的 5 个最下部水平片段之一。例如，图 28 描述了 T-min 水平片段为从反应器 20 底部的第二个水平片段。优选地，T-max 水平片段为 30 个离散水平片段中的 20 个中间水平片段之一。最优选地，T-min 水平片段为 30 个离散水平片段中的 14 个中间水平片段之一。例如，图 28 描述了 T-max 水平片段为从反应器 20 底部的第二十个水平片段（即中间 10 个水平片段之一）。优选地，T-min 和 T-max 水平片段之间的垂直间距为至少约 2W，更优选地至少约 4W，最优选地至少 6W。优选地，T-min 和 T-max 水平片段之间的垂直间距为至少约 0.2H，更优选地至少约 0.4H，最优选地至少 0.6H。

[0182] 如上所讨论的那样，当反应介质 36 中存在垂直温度梯度时，可以有益地在反应介质的温度最高的高位位置取出反应介质 36，尤其是当取出的产物在较高的温度下进行进一步的下游处理时。由此，如图 19 和 20 中所示，当通过一个或多个高位出口从反应区 28 中取出反应介质 36 时，优选地，高位出口（一个或多个）位于 T-max 水平片段附近。优选地，高位出口位于 T-max 水平片段的 10 个水平片段之内，更优选地在 T-max 水平片段的 5 个水平片段之内，最优选地在 T-max 水平片段的 2 个水平片段之内。

[0183] 现在要注意的是，本文中所述的许多本发明特征可以应用于多个氧化反应器系统 - 不仅仅只是采用了单一氧化反应器的系统。另外，本文中所述的一些本发明特征可以应用于机械搅拌型和 / 或流动搅拌型氧化反应器 - 不仅仅只是气泡搅拌型反应器（即鼓泡塔反应器）。例如，本发明者已发现了与使得整个反应介质中氧浓度和 / 或耗氧速率分级 / 改变相关联的一些优点。通过使反应介质中氧浓度 / 消耗分级所实现的优点可以被实现，

无论反应介质的总体积是含在单个容器中或者多个容器中。另外,通过使反应介质中氧浓度/消耗分级所实现的优点可以被实现,无论反应容器(一个或多个)为机械搅拌型、流动搅拌型和/或气泡搅拌型。

[0184] 量化反应介质中氧浓度/消耗速率分级程度的一种方法是,比较两个或多个独立的(distinct)20%连续体积的反应介质。这些20%连续体积不必由任意特定形状来限定,但是,每个20%连续体积必须由相连体积的反应介质(即每个体积是“连续的”)形成,且20%连续体积不准彼此重叠(即该体积是“独立的”)。图29-31描述了这些独立的20%连续体积可以位于同一反应器(图29)中或多个反应器(图30和31)中。要注意的是,图29-31中所示的反应器可以是机械搅拌型、流动搅拌型和/或气泡搅拌型反应器。在一种实施方案中,优选地,图29-31中所示的反应器为气泡搅拌型反应器(即鼓泡塔反应器)。

[0185] 现在参照图29,反应器20被描述为含有反应介质36。反应介质36包括第一独立的20%连续体积37和第二独立的20%连续体积39。

[0186] 现在参照图30,多反应器系统描述为包括第一反应器720a和第二反应器720b。反应器720a、b合作地含有全部体积的反应介质736。第一反应器720a含有第一反应介质部分736a,而第二反应器720b含有第二反应介质部分736b。反应介质736的第一独立的20%连续体积737显示为被限定在第一反应器720a中,而反应介质736的第二独立的20%连续体积739显示为被限定在第二反应器720b中。

[0187] 现在参照图31,多反应器系统描述为包括第一反应器820a、第二反应器820b和第三反应器820c。反应器820a、b、c共同含有全部体积的反应介质836。第一反应器820a含有第一反应介质部分836a;第二反应器820b含有第二反应介质部分836b;第三反应器820c含有第三反应介质部分836c。反应介质836的第一独立的20%连续体积837显示为被限定在第一反应器820a中;反应介质836的第二独立的20%连续体积839显示为被限定在第二反应器820b中;反应介质836的第三独立的20%连续体积841显示为被限定在第三反应器820c中。

[0188] 反应介质中氧可得性的分级可以通过参照气相中具有最丰富摩尔分数氧的20%连续体积的反应介质并且通过参照气相中具有最稀少摩尔分数氧的20%连续体积的反应介质来量化。在气相中含有最高浓度氧的独立的20%连续体积的反应介质的气相中,基于湿基,时间平均和体积平均氧浓度优选地为约3-约18mol%,更优选地为约3.5-约14mol%,最优选地为4-10mol%。在气相中含有最低浓度氧的独立的20%连续体积的反应介质的气相中,基于湿基,时间平均和体积平均氧浓度优选地为约0.3-约5mol%,更优选地为约0.6-约4mol%,最优选地为0.9-3mol%。另外,基于湿基,最丰富20%连续体积的反应介质与最稀少20%连续体积的反应介质的时间平均和体积平均氧浓度的比值优选地为约1.5:1-约20:1,更优选地为约2:1-约12:1,最优选地为3:1-9:1。

[0189] 反应介质中耗氧速率的分级可以按照氧-STR来量化,如最初描述的那样。在上文中在总的意义上(即出于整个反应介质的平均氧-STR的观点)描述了氧-STR;但是,也可以在局部意义上(即一部分反应介质)考虑氧-STR,由此量化整个反应介质中耗氧速率的分级。

[0190] 本发明者已发现,非常有用的是,使氧-STR在整个反应介质中与本文中所公开的、与反应介质中压力和反应介质气相中分子氧的摩尔分数相关的期望梯度综合协调来变

化。由此,优选地,反应介质的第一独立的 20%连续体积的氧-STR 与反应介质的第二独立的 20%连续体积的氧-STR 的比值为约 1.5 : 1-约 20 : 1,更优选地为约 2 : 1-约 12 : 1,最优选地为 3 : 1-9 : 1。在一种实施方案中,“第一独立的 20%连续体积”相对于“第二独立的 20%连续体积”位于更靠近于最初将分子氧引入反应介质的位置。氧-STR 中的这些大梯度是期望的,无论部分氧化反应介质是包含在鼓泡塔氧化反应器中还是包含在其中在压力和 / 或反应介质气相中分子氧的摩尔分数中形成梯度的任意其它类型反应容器中(例如,在机械搅拌型容器中,其具有多个、垂直放置的搅拌区,通过使用多个具有强径向流动的叶轮来实现,可以通过通常水平的折流板(baffle) 组件来加强,具有通常从靠近反应容器下部的进料向上上升的氧化剂流动,尽管在每个垂直放置的搅拌区中可能发生大量氧化剂流动的反混和在相邻垂直放置的搅拌区之间可能发生一些氧化剂流动的反混)。也就是说,当在压力和 / 或反应介质气相中分子氧的摩尔分数中存在梯度时,本发明者已发现,通过本文中所公开的方法在对于溶解的氧的化学需要中形成类似的梯度是理想的。

[0191] 使局部氧-STR 改变的优选方法是通过控制进料可氧化的化合物的位置和通过控制反应介质的液相混合,由此根据本发明的其它公开内容来控制可氧化的化合物的浓度梯度。使局部氧-STR 改变的其它有用的方法包括,通过导致局部温度变化和通过改变催化剂和溶剂组分的局部混合物来导致反应活性的变化(例如,通过引入另一气体而在特定部分的反应介质中引起蒸发冷却和通过加入含有更大量水的溶剂物流以在特定部分的反应介质中降低活性)。

[0192] 如上关于图 30 和 31 所讨论的那样,可以有用地在多个反应容器中进行部分氧化反应,其中至少一部分、优选地至少 25%、更优选地至少 50%、最优选地至少 75%从第一反应容器中离开的分子氧被导入一个或多个随后的反应容器中,用于消耗另外增量的、优选地大于 10%、更优选地大于 20%、最优选地大于 40%离开第一 / 上游反应容器的分子氧。当使用从一个反应器到其它反应器的这种一连串分子氧流动时,期望地,采用高于至少一个随后反应容器的反应强度来操作第一反应容器,优选地第一反应容器中容器-平均-氧-STR 与随后反应容器中容器-平均-氧-STR 的比值为约 1.5 : 1-约 20 : 1,更优选地约 2 : 1-约 12 : 1,最优选地为 3 : 1-9 : 1。

[0193] 如上所讨论的那样,所有类型的第一反应容器(例如,鼓泡塔,机械搅拌型,反混型,内部分级型,活塞流等)和所有类型的随后反应容器(其可以或者不必为不同于第一反应容器的类型)可用于根据本发明的随后反应器的分子氧的串流。导致容器-平均-氧-STR 在随后反应容器中下降的方法有用地包括降低温度、降低可氧化的化合物浓度和降低催化组分与溶剂的特定混合物的反应活性(例如,降低钴浓度、增加水浓度和添加诸如少量离子铜的催化抑制剂)。

[0194] 在从第一反应容器到随后反应容器的流动中,可以通过本领域公知的任意方法来处理氧化剂物流,例如压缩或减压、冷却或加热、和除去或增加任意量或任意类型的物质。但是,当第一反应容器上部中的绝对压力小于约 2.0 兆帕、更优选小于约 1.6 兆帕、最优选地小于 1.2 兆帕时,特别有用的是在随后反应容器中采用降低容器-平均-氧-STR。另外,当第一反应容器上部中的绝对压力与至少一个随后反应容器上部中的绝对压力的比值为约 0.5 : 1-6 : 1、更优选地为约 0.6 : 1-约 4 : 1、最优选地为 0.7 : 1-2 : 1 时,特别有用的是在随后反应容器中采用降低容器-平均-氧-STR。随后容器中低于这些下限的减

压过度地降低了分子氧的可得性,且高于这些上限的升压相对于使用新鲜供给的氧化剂成本更高。

[0195] 当在具有下降的容器-平均-氧-STR的随后反应容器中使用串流的分子氧时,可氧化的化合物、溶剂和氧化剂的新鲜进料物流可以流入随后反应容器和/或第一反应容器中。反应介质的液相和固相(如果存在的话)的流动可以在反应容器之间任意方向上流动。离开第一反应容器和进入随后反应容器的全部或部分气相可以与来自第一反应容器的反应介质的部分液相或固相(如果存在的话)分开地或者混合地流动。包含液相和固相(如果存在的话)的产物物流的流动可以在该系统中在任意反应容器中从反应介质中取出。

[0196] 再次参照图 1-29,在显著不同于(根据本文中所公开的优选实施方案)传统氧化反应器的条件下,氧化优选地在鼓泡塔反应器 20 中进行。当根据本文中所公开的优选实施方案鼓泡塔反应器 20 用于进行将对-二甲苯液相部分氧化为粗制对苯二甲酸(CTA)时,局部反应强度、局部蒸发强度和局部温度的空间特性(profile),结合反应介质内液体流型和优选的、相对低的氧化温度,有助于形成具有独特和有益性能的 CTA 颗粒。

[0197] 图 32A 和 32B 描述了根据本发明一种实施方案制备的基本 CTA 颗粒。图 32A 显示了 500 倍放大倍数下的基本 CTA 颗粒,而图 32B 在一个基本 CTA 颗粒上放大并且显示了 2000 倍放大倍数下的颗粒。或许最好如图 32B 中所示的那样,每个基本 CTA 颗粒通常由大量小的、团聚的 CTA 亚颗粒形成,由此赋予基本 CTA 颗粒相对大的表面积、高孔隙率、低密度和良好溶解性。除非另行说明,本发明的 CTA 的各种性质,如下所述,都采用 CTA 的代表性试样来测量,其中该代表性试样重量至少为 1 克和/或由至少 10,000 个单独 CTA 颗粒形成。基本 CTA 颗粒通常平均颗粒尺寸范围为约 20-约 150 微米,更优选地为约 30-约 120 微米,最优选地为 40-90 微米。CTA 亚颗粒通常平均颗粒尺寸范围为约 0.5-约 30 微米,更优选地为约 1-约 15 微米,最优选地为 2-5 微米。图 32A 和 32B 中所示的基本 CTA 颗粒的相对高表面积可以使用 Braunauer-Emmett-Teller(BET)表面积测量方法来量化。优选地,基本 CTA 颗粒的平均 BET 表面积为至少约 0.6 平方米/克(m^2/g)。更优选地,基本 CTA 颗粒的平均 BET 表面积为约 0.8-约 $4\text{m}^2/\text{g}$ 。最优选地,基本 CTA 颗粒的平均 BET 表面积为 0.9- $2\text{m}^2/\text{g}$ 。通过本发明优选实施方案的优化氧化方法形成的基础 CTA 颗粒的物理性能(例如颗粒尺寸、BET 表面积、孔隙率和溶解性)容许通过更有效的和/或更经济的方法来纯化 CTA 颗粒,如下面关于图 35 进一步详细描述的那样。

[0198] 上面提供的平均颗粒尺寸值采用偏振光显微法和图像分析来确定。颗粒尺寸分析中采用的设备包括 NikonE800 光学显微镜,其具有 4×PlanFlourN. A. 0.13 物镜、SpotRT™ 数字相机、和个人电脑运行的 ImageProPlus™V4.5.0.19 图像分析软件。颗粒尺寸分析方法包括下列主要步骤:(1) 将 CTA 粉末分散在矿物油中;(2) 制备该分散体的显微镜载玻片和/或盖片;(3) 使用偏振光显微镜检测该载玻片(交叉偏振条件-颗粒作为亮目标显示在黑色背景上);(4) 对于每个试样制剂俘获不同相片(场尺寸 = $3 \times 2.25\text{mm}$;像素尺寸 = 1.84 微米/像素);(5) 采用 ImageProPlus™ 软件进行图像分析;(6) 将颗粒测量值输到电子数据表;和(7) 在电子数据表中进行统计表征。“采用 ImageProPlus™ 软件进行图像分析”的步骤(5) 包括子步骤:(a) 设定图像阈值以检测暗背景上的白色颗粒;(b) 形成二元图像;(c) 运行单通开放滤波器以滤掉像素噪声;(d) 测量图像中的所有颗粒;和(e) 给出对于每个颗粒测量的平均直径。ImageProPlus™ 软件定义单个颗粒的平均直径为在 2 度间隔和通过颗粒

质心测量的颗粒直径的数均长度。“在电子数据表中进行统计表征”的步骤 7 包括如下来计算体积加权平均颗粒尺寸。如果为球形时采用 $\pi/6 \cdot d_i^3$ 计算试样中 n 个颗粒的每一个的体积；使每个颗粒的体积乘以其直径以得到 $\pi/6 \cdot d_i^4$ ；对于试样中全部颗粒的 $\pi/6 \cdot d_i^4$ 值求和；将试样中全部颗粒的体积求和；和将体积加权的颗粒直径计算为试样中 n 个颗粒全部 $(\pi/6 \cdot d_i^4)$ 之和除以试样中 n 个颗粒全部 $(\pi/6 \cdot d_i^3)$ 之和。本文中所使用“平均颗粒尺寸”表示根据上述测试方法测量的体积加权的平均颗粒尺寸，并且也表示为 $D(4,3)$ 。

$$[0199] \quad D(4,3) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\pi}{6} d_i^4}{\sum_{i=1}^n \frac{\pi}{6} d_i^3}$$

[0200] 另外，步骤 7 包括找出全部试样体积的各种分数比其小的颗粒尺寸。例如， $D(v, 0.1)$ 为全部试样体积的 10% 比其小且 90% 比其大的颗粒尺寸； $D(v, 0.5)$ 为一半试样体积比其大且一半比其小的颗粒尺寸； $D(v, 0.9)$ 为全部试样体积的 90% 比其小的颗粒尺寸；等等。另外，步骤 7 包括计算 $D(v, 0.9)$ 减去 $D(v, 0.1)$ 的数值，其在本文中定义为“颗粒尺寸分布 (spread)”；并且步骤 7 包括计算颗粒尺寸分布除以 $D(4,3)$ 的数值，其在本文中定义为“颗粒尺寸相对分布”。

[0201] 另外，优选地，上面测量的 CTA 颗粒的 $D(v, 0.1)$ 范围为约 5–约 65 微米，更优选地为约 15–约 55 微米，最优选地为 25–45 微米。优选地，上面测量的 CTA 颗粒的 $D(v, 0.5)$ 范围为约 10–约 90 微米，更优选地为约 20–约 80 微米，最优选地为 30–70 微米。优选地，上面测量的 CTA 颗粒的 $D(v, 0.9)$ 范围为约 30–约 150 微米，更优选地为约 40–约 130 微米，最优选地为 50–110 微米。优选地，颗粒尺寸相对分布范围为约 0.5–约 2.0，更优选地为约 0.6–约 1.5，最优选地为 0.7–1.3。

[0202] 在 Micromeritics ASAP 2000 (可从 Norcross, GA 的 Micromeritics Instrument Corporation 获得) 上测量上面提供的 BET 表面积值。在该测量方法的第一步中，称量 2–4g 颗粒试样并且将其在真空下在 50°C 干燥。随后将试样放置在分析气体歧管 (manifold) 上并且冷却到 77° K。通过使试样暴露于已知体积的氮气并且测量压力下降，在最少 5 个平衡压力下测量氮吸附等温线。平衡压力近似地范围为

[0203] $P/P_0 = 0.01-0.20$ ，其中 P 为平衡压力且 P_0 为 77° K 下液氮的蒸气压。随后根据下列 BET 等式绘制获得的等温线：

$$[0204] \quad \frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

[0205] 其中， V_a 为试样在 P 值下，试样吸附的气体体积， V_m 为用单层气体覆盖试样全部表面所需的气体体积，且 C 为常数。从该图中，测定 V_m 和 C 。随后通过下列等式使用 77° K 下氮气的横截面积将 V_m 转换为表面积：

$$[0206] \quad A = \sigma \frac{V_m}{RT}$$

[0207] 其中， σ 为 77° K 下氮气的横截面积， T 为 77° K，且 R 为气体常数。

[0208] 如上所提到的那样，根据本发明一种实施方案形成的 CTA 显示相对于通过其它方法制得的常规 CTA 更优异的溶解性能。这种增强的溶解速率能使本发明的 CTA 通过更高效的和 / 或更有效的纯化方法来纯化。下列描述专注于其中可以量化 CTA 溶解速率的方式。

[0209] 在搅拌的混合物中,已知量固体溶解到已知量溶剂中的速率可以通过各种方案来测量。如本文中所使用的那样,称为“定时溶解测试”的测量方法定义如下。在整个定时溶解测试中使用约 0.1 兆帕的环境压力。整个定时溶解测试中使用的环境温度为约 22℃。另外,固体、溶剂和全部溶解设备在开始测试之前在该温度下完全在热力学上平衡,并且在溶解时间段期间不存在可感知的烧杯或其内含物的加热或冷却。将测量为 250g 的新鲜的、HPLC 分析级的四氢呋喃(纯度 > 99.9%)(下称为 THF)溶剂部分置于清洁的 KIMAX 高状 400 毫升玻璃烧杯(Kimble®零件号码 14020, Kimble/Kontes, Vineland, NJ)中,其为非绝缘的、滑边的,且通常为圆柱形。将涂覆特氟龙的磁力搅拌棒(VWR 零件号码 58948-230,约 1 英寸长、直径 3/8 英寸,八边形横截面, VWMInternational, WestChester, PA19380)置于烧杯中,其中其自然地下沉到底部。使用 Variomag®多点 15 磁力搅拌器(H&PLabortechnikAG, Oberschleissheim, Germany)在 800 转/分钟的设定下搅拌该试样。该搅拌在添加固体之前不超过 5 分钟开始并且在添加固体之后继续稳定地进行至少 30 分钟。称量总计 250 毫克的粗制或纯化 TPA 颗粒的固体试样到无粘性的试样称重盘中。在起始时间指定为 $t = 0$ 时,将称重的固体一次全倒入搅拌的 THF 中,并且同时启动定时器。适当地进行, THF 非常快速地润湿固体且在 5 秒钟之内形成稀释的、良好搅拌的浆料。随后,在下列时间(从 $t = 0$,按分钟测量)获得该混合物的试样:0.08、0.25、0.50、0.75、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00、10.00、15.00 和 30.00。使用新的、一次性注射器(Becton, Dickinson and Co, 5 微升, REF30163, Franklin Lakes, NJ 07417)从该稀释的、良好搅拌的混合物中取出每个小试样。一旦从烧杯中取出之后,将大约 2 毫升清澈的液体试样通过新的、未使用的注射器过滤器(25mm 直径,0.45 微米, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548)快速地排到新的、标记的玻璃试样瓶中。每个注射器填充、过滤器放置、和排到试样瓶的持续时间恰当地小于约 5 秒,该间隔适当地在每个目标取样时间的任一侧约 3 秒之内开始和结束。在每个填充的约 5 分钟之内,将试样瓶盖帽并且保持在大约恒定的温度下,直到进行下列化学分析。在 $t = 0$ 之后 30 分钟的时间获得最后试样之后,采用在该公开内容之内其它地方概括描述的 HPLC-DAD 方法来分析全部十六个试样的溶解 TPA 的量。但是,在现在的测试中,校准标准和报告的结果均基于每克 THF 溶剂溶解的 TPA 毫克数(下文中称为“THF 中 ppm”)。例如,如果全部 250 毫克固体为非常纯的 TPA 且如果在获得特定试样之前该全部量完全溶解于 250g 的 THF 溶剂中,那么准确测量的浓度将为 THF 中约 1000ppm。

[0210] 当根据本发明的 CTA 进行上述定时溶解测试时,优选地,在 $t = 0$ 之后 1 分钟获得的试样溶解到 THF 中浓度至少约 500ppm,且更优选地 THF 中至少 600ppm。对于在 $t = 0$ 之后 2 分钟获得的试样,优选地,根据本发明的 CTA 将溶解到 THF 中浓度至少约 700ppm,更优选地 THF 中至少 750ppm。对于在 $t = 0$ 之后 4 分钟获得的试样,优选地,根据本发明 CTA 将溶解到 THF 中浓度至少约 840ppm,更优选地 THF 中至少 880ppm。

[0211] 发明者已发现,相对简单的负指数式增长模型适用于描述来自全部定时溶解测试的全部数据组的时间依赖性,尽管颗粒试样和溶解过程是复杂的。等式的形式,下文称为“定时溶解模型”,如下:

[0212] $S = A + B * (1 - \exp(-C * t))$, 其中

[0213] t = 以分钟为单位的时间;

[0214] S = 溶解度, 单位为 THF 中 ppm, 在时间 t 时;

[0215] $\exp$ = 基于 2 的自然对数的指数函数;

[0216] A, B = 以 THF 中 ppm 为单位的回归常数, 其中 A 主要涉及在极短时间时较小颗粒的快速溶解, 且其中 A+B 之和主要涉及特定测试周期端点附近溶解的总量; 和 C = 以分钟倒数为单位的回归时间常数。

[0217] 调节回归常数以使实际数据点与相应模型值之间的误差的平方之和最小化, 该方法通常称为“最小二乘方”拟合。用于执行该数据回归的优选软件包为 JMP Release 5.1.2 (SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC27513)。

[0218] 当根据本发明的 CTA 采用定时溶解测试进行测试并且拟合为上述定时溶解模型时, 优选地, CTA 的时间常数“C”大于约 0.5min^{-1} 、更优选地大于约 0.6min^{-1} 、且最优选地大于 0.7min^{-1} 。图 33A 和 33B 描述了在连续搅拌槽反应器 (CSTR) 中通过常规高温氧化方法制得的常规 CTA 颗粒。图 33A 显示了 500 倍放大下的常规 CTA 颗粒, 而图 33B 放大并且显示了 2000 倍放大下的 CTA 颗粒。图 32A 和 32B 中所示的本发明 CTA 颗粒与图 33A 和 33B 中所示的常规 CTA 颗粒的视觉比较显示, 常规 CTA 颗粒相对于本发明 CTA 颗粒具有更高的密度、更低的表面积、更低的孔隙率、和更大的颗粒尺寸。实际上, 图 33A 和 33B 中所示的常规 CTA 的平均颗粒尺寸为约 205 微米和 BET 表面积为约 $0.57\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0219] 图 34 描述了用于制备纯化的对苯二甲酸 (PTA) 的常规方法。在该常规 PTA 方法中, 在机械搅拌型高温氧化反应器 700 中部分氧化对 - 二甲苯。从反应器 700 中取出包含 CTA 的浆料并随后将其在纯化系统 702 中纯化。将纯化系统 702 的 PTA 产物引入分离系统 706 以分离和干燥 PTA 颗粒。纯化系统 702 代表大部分与通过传统方法制备 PTA 颗粒相关联的成本。纯化系统 702 通常包括加水 / 交换系统 708、溶解系统 710、氢化系统 712、和三个独立的结晶容器 704a, b, c。在加水 / 交换系统 708 中, 用水置换绝大部分的母液。加水之后, 将水 / CTA 浆料引入溶解系统 710 中, 其中加热水 / CTA 混合物直到 CTA 颗粒完全溶解于水。CTA 溶解之后, 使 CTA 的水溶液在氢化系统 712 中氢化。随后将氢化系统 712 中的氢化流出物在结晶容器 704a、b、c 中进行三个结晶步骤, 随后在分离系统 706 中分离 PTA。

[0220] 图 35 描述了采用根据本发明实施方案构造的鼓泡塔氧化反应器 800 生产 PTA 的改进方法。从反应器 800 中取出包含固体 CTA 颗粒和液体母液的初始浆料。通常, 该初始浆料可以含有约 10–约 50wt% 的固体 CTA 颗粒, 余量为液体母液。初始浆料中存在的固体 CTA 颗粒典型地含有至少约 400ppmw 的 4- 羧基苯甲醛 (4-CBA)、更典型地为至少约 800ppmw 的 4-CBA、且最典型地为 1000–15000ppmw 的 4-CBA。将从反应器 800 中取出的初始浆料引入纯化系统 802 以降低 CTA 中存在的 4-CBA 和其它杂质的浓度。从纯化系统 802 中制得更纯的 / 纯化的浆料并且使其在分离系统 804 中分离和干燥, 由此制得包含小于约 400ppmw 4-CBA、更优选地小于约 250ppmw 的 4-CBA、最优选地为 10–200ppmw 的 4-CBA 的更纯的固体对苯二甲酸颗粒。

[0221] 图 35 中所示的 PTA 生产系统的纯化系统 802 提供了许多优于图 34 中所示现有技术系统的纯化系统 802 的优点。优选地, 纯化系统 802 通常包括液体交换系统 806、蒸煮器 (digester) 808、和单个结晶器 810。在液体交换系统 806 中, 用新鲜的置换溶剂将初始浆料中存在的至少约 50wt% 母液置换, 由此提供包含 CTA 颗粒和置换溶剂的溶剂交换的浆料。将离开液体交换系统 806 的溶剂交换的浆料引入蒸煮器 (或者次级氧化反应器) 808

中。在蒸煮器 808 中,在稍微高于在鼓泡塔反应器 800 中进行的初始 / 初级氧化反应中所用温度的温度下进行次级氧化反应。如上所讨论的那样,反应器 800 中生成的 CTA 颗粒的高表面积、小颗粒尺寸、和低密度导致一些 CTA 颗粒中夹带的杂质变为对于蒸煮器 808 中的氧化反应来说是可获得的,而不需要在蒸煮器 808 中完全溶解 CTA 颗粒。由此,蒸煮器 808 中的温度可以低于多种类似的现有技术方法。蒸煮器 808 中进行的次级氧化优选地使得 CTA 中 4-CBA 浓度降低了至少 200ppmw、更优选地至少约 400ppmw、最优选地为 600-6000ppmw。优选地,蒸煮器 808 中次级氧化温度高于鼓泡塔反应器 800 中初级氧化温度至少约 10℃,更优选地高于反应器 800 中初级氧化温度约 20- 约 80℃,且最优选地高于反应器 800 中初级氧化温度 30-50℃。次级氧化温度优选地为约 160- 约 240℃,更优选地为约 180- 约 220℃,最优选地为 190-210℃。在分离系统 804 中分离之前,来自蒸煮器 808 的纯化产物只需要在结晶器 810 中单个结晶步骤。适宜的次级氧化 / 蒸煮技术在美国专利申请公开文献 No. 2005/0065373 中更详细地讨论,其全部公开内容在此引入作为参考。

[0222] 由图 35 中所示系统制得的对苯二甲酸 (例如 PTA) 优选地由平均颗粒尺寸至少约 40 微米、更优选地为约 50- 约 2000 微米、最优选地为 60-200 微米的 PTA 颗粒形成。该 PTA 颗粒的平均 BET 表面积优选地小于约 0.25m²/g,更优选地为约 0.005- 约 0.2m²/g,最优选地为 0.01-0.18m²/g。由图 35 中所示系统制得的 PTA 适用于用作制备 PET 的原料。通常,PET 通过对苯二甲酸与乙二醇的酯化、随后缩聚来制备。优选地,通过本发明实施方案制得的对苯二甲酸用作美国专利申请序号 No. 10/013,318(2001.12.7 提交)所述管式反应器 PET 方法的进料,该文献的全部公开内容在此引入作为参考。

[0223] 具有本发明中所述的优选形态的 CTA 颗粒特别适用于上述用于降低 4-CBA 含量的氧化蒸煮工艺。另外,这些优选的 CTA 颗粒在包括颗粒的溶解和 / 或化学反应的大量其它后续过程中提供了优点。这些额外的随后过程包括,但也并不限于,与至少一种含羟基的化合物反应以形成酯化合物,特别是 CTA 与甲醇反应形成对苯二甲酸二甲酯和杂质酯;与至少一种二醇反应以形成酯单体和 / 或聚合物化合物,特别是 CTA 与乙二醇反应以形成聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET);和全部或部分溶解于包括但也并非限于水、乙酸、和 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮的溶剂,其可以包括进一步的加工,包括但也并非限于再沉淀更多纯的对苯二甲酸和 / 或选择性化学还原并非羧酸基团的羰基。特别地包括 CTA 充分溶解于包括水的溶剂,结合降低醛,特别是 4-CBA、茚酮、苯酮和 / 或蒽醌的量的部分氢化。

[0224] 本发明者也考虑到,具有本文中所公开的优选性能的 CTA 颗粒可以由不符合本文中公开的优选性能的 CTA 颗粒 (不符合的 CTA 颗粒) 来制得,通过包括但也并非限于机械粉碎不符合的 CTA 颗粒并且完全或部分溶解不符合的 CTA 颗粒,随后完全或部分再沉淀。

[0225] 根据本发明的一种实施方案,提供了用于将可氧化芳族化合物部分氧化为一类或多类芳族羧酸的方法,其中进料溶剂部分 (即“溶剂进料”) 的纯度和进料可氧化的化合物部分 (即“可氧化的化合物进料”) 的纯度控制在下面规定的一些范围之内。与本发明的其它实施方案一起,其能使反应介质的液相和,如果存在,固相和混合浆料 (即,固体 + 液体) 相的纯度控制在下列一些优选范围之内。

[0226] 关于溶剂进料,公知的是氧化可氧化芳族化合物以生产芳族羧酸,其中引入反应介质的溶剂进料为分析纯乙酸和水的混合物,如通常在实验室规模和中试规模中采用的那样。同样,公知的是,进行可氧化芳族化合物的氧化以生成芳族羧酸,其中从制得的芳族羧

酸中分离出离开反应介质的溶剂并且随后作为进料溶剂循环回反应介质中,主要出于制造成本的原因。该溶剂循环导致一些进料杂质和工艺副产物在循环的溶剂中经时间而积累。在再次引入反应介质之前本领域中已知各种方法来帮助纯化循环的溶剂。通常,循环溶剂的更高程度纯化导致相对于通过类似方法进行较低程度纯化的显著更高的制造成本。本发明的一种实施方案涉及理解和限定溶剂进料之中大量杂质的优选范围,其中的许多迄今被认为主要是有利的,由此发现了在整体制造成本和整体产物纯度之间的最佳平衡。

[0227] “循环的溶剂进料”在本文中定义为包含至少约 5wt% 在先已通过含有一种或多种进行了部分氧化的可氧化芳族化合物的反应介质的物质的溶剂进料。出于制造单元中溶剂库存和生产时间的原因,优选地,部分循环的溶剂每个操作日通过反应介质至少一次,更优选地对于至少七个连续操作日每天至少一次,且最优选地对于至少 30 个连续操作日每天至少一次。出于经济原因,优选地,至少约 20wt% 本发明反应介质的溶剂进料为循环的溶剂,更优选地至少约 40wt%, 仍更优选地至少约 80wt%, 且最优选地至少 90wt%。

[0228] 本发明者已发现,出于反应活性的原因和出于氧化产物中留下的金属性杂质的考虑,循环的溶剂进料之中所选多价金属的浓度优选地为下面规定的范围。循环溶剂中铁的浓度优选地低于约 150ppmw、更优选地低于约 40ppmw、且最优选地为 0-8ppmw。循环溶剂中镍的浓度优选地低于约 150ppmw、更优选地低于约 40ppmw、且最优选地为 0-8ppmw。循环溶剂中铬的浓度优选地低于约 150ppmw、更优选地低于约 40ppmw、且最优选地为 0-8ppmw。循环溶剂中钼的浓度优选地低于约 75ppmw、更优选地低于约 20ppmw、且最优选地为 0-4ppmw。循环溶剂中钛的浓度优选地低于约 75ppmw、更优选地低于约 20ppmw、且最优选地为 0-4ppmw。循环溶剂中铜的浓度优选地低于约 20ppmw、更优选地低于约 4ppmw、且最优选地为 0-1ppmw。循环溶剂中也通常存在其它金属性杂质,通常在与一种或多种上述金属成比值的较低水平上变化。控制上述金属在优选的范围内将保持其它金属性杂质在适当的水平。

[0229] 这些金属可以源于任意进入的工艺进料(例如进入的可氧化的化合物、溶剂、氧化剂和催化剂化合物中的)中的杂质。备选地,该金属可以源于接触反应介质和/或接触循环溶剂的任意工艺单元中的腐蚀产物。用于控制金属在所公开的浓度范围之内的方法包括适当规定和监控各种进料的纯度与适当使用构造材料,包括,但并非限于,许多种商业级的钛和不锈钢,包括公知为双相不锈钢和高钼不锈钢的那些等级。

[0230] 本发明者也发现了循环溶剂中所选芳族化合物的优选范围。这些包括循环溶剂之中沉淀的和溶解的芳族化合物。

[0231] 意料不到地,甚至来自部分氧化对-二甲苯的沉淀产物(例如 TPA)也是循环溶剂中待控制的污染物。由于存在对于反应介质之中固体水平的令人吃惊的优选范围,所以溶剂进料中任意沉淀产物直接从可以共同进料的可氧化的化合物的量中减去。另外,已发现,在高水平进料循环溶剂中的沉淀 TPA 固体不利地影响沉淀氧化介质之中形成的颗粒的特性,导致下游操作(例如,产物过滤、溶剂洗涤、粗制产物的氧化蒸煮、溶解粗制产物用于进一步处理,等等)中不期望的特性。循环溶剂进料中沉淀固体的另一不期望的特性在于,相对于在从中获得大量循环溶剂的 TPA 浆料之内的固体本体中的杂质浓度,这些经常含有极高水平的沉淀杂质。可能地,在悬浮于循环滤液中的固体中发现的高水平杂质可能与一些杂质从循环溶剂中沉淀的成核时间和/或循环溶剂的冷却相关,无论故意的或者由于环境损失。例如,相对于在 160℃ 下从循环溶剂中分离的 TPA 固体中发现的浓度,在 80℃ 下在循

环溶剂中存在的固体中发现了高显色的和不期望的 2,6-二羧基茚酮的浓度处于显著更高的水平。类似地,相对于来自反应介质的 TPA 固体中发现的水平,在循环溶剂中存在的固体中发现了显著更高水平的间苯二甲酸的浓度。确切地,当再次引入到反应介质时,循环溶剂之中夹带的特定沉淀杂质怎样表现看上去在变化。这点可能依赖于杂质在反应介质的液相之内的相对溶解性,可能依赖于沉淀杂质怎样在沉淀固体之内分层,和可能依赖于固体首先再次进入反应介质的位置处 TPA 沉淀的局部速率。由此,本发明者已发现控制循环溶剂中一些杂质的水平是有用的,如下所述,不论这些杂质是以溶解形式存在于循环溶剂中或者为其中夹带的颗粒。

[0232] 循环滤液中存在的沉淀固体的量通过如下重量法来确定。从反应介质的溶剂供给中取出代表性试样,此时溶剂在朝向反应介质的导管中流动。有用的试样大小为具有约 250 毫升内体积的玻璃容器中俘获的约 100g。在释放到大气压之前,但此时连续地流向试样容器,将循环的滤液冷却到低于 100°C;该冷却是为了限制在密封关闭在玻璃容器中之前短间隔期间的溶剂蒸发。在大气压下俘获试样之后,将玻璃容器立即密封关闭。随后使试样冷却到约 20°C,同时在约 20°C 下由大气包围且没有强制对流。在达到约 20°C 之后,将该试样保持在该条件下至少约 2 小时。随后,将密封容器剧烈振荡直到获得视觉上均匀分布的固体。之后,立刻将磁力搅拌棒加到试样容器中并且在足以有效地保持均匀分布的固体的速率下旋转。通过吸液管取出具有悬浮固体的 10 毫升等分试样混合液体并称重。随后,通过真空过滤从该等分试样中分离液相本体,仍然在约 20°C 下并且有效地不损失固体。随后将从该等分试样中过滤出的潮湿固体干燥,有效地不使固体升华,并称重这些干燥的固体。干燥固体的重量与原始等分试样浆料的重量之比为固体分数,通常表示为百分数并且在本文中表示为溶剂进料中“在 20°C 沉淀的固体”量。

[0233] 本发明者已发现,溶解于反应介质液相的且包含缺少非芳族烃基的芳族羧酸(例如间苯二甲酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、2,5,4'-三羧基联苯)的芳族化合物为意料不到地有害的组分。虽然这些化合物相对于具有非芳族烃基的可氧化的化合物在目标反应介质中化学反应性降低很多,但是本发明者已发现,这些化合物仍然进行大量有害的反应。由此,有益的是控制反应介质的液相中这些化合物的含量在优选范围之内。这点导致循环溶剂进料中所选化合物的优选范围以及可氧化的芳族化合物进料中所选前体的优选范围。

[0234] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为对苯二甲酸(TPA)中,本发明者已发现,当间-取代的芳族化合物在反应介质中含量极低时,反应介质和产物排放处中实质上不能检测到高显色的和不期望的杂质 2,7-二羧基茚酮(2,7-DCF)。本发明者已发现,当溶剂进料中存在增高含量的间苯二甲酸杂质时,2,7-DCF 的形成以几乎正比例上升。本发明者也已发现,当对-二甲苯进料存在间-二甲苯杂质时,2,7-DCF 的形成再次以几乎正比例上升。另外,即使溶剂进料和可氧化的化合物进料缺乏间-取代的芳族化合物,本发明者已发现,在非常纯的对-二甲苯的典型部分氧化期间形成了一些间苯二甲酸,特别是当反应介质液相中存在苯甲酸时。这种自身形成的间苯二甲酸可能,归因于其相对于 TPA 在包含乙酸和水的溶剂中溶解性更大,在采用循环溶剂的商用单元中随时间的推移而聚集。由此,溶剂进料中间苯二甲酸的量、可氧化的芳族化合物进料中的间-二甲苯的量和反应介质中的间苯二甲酸自身生成的速率全部都要适当地考虑彼此间的平衡以及与消耗间苯二甲酸的任何反应平衡。已发现间苯二甲酸除了形成 2,7-DCF 之外也进行额外的消耗性反应,如下所

述。另外,本发明者已发现,当在对-二甲苯部分氧化为 TPA 中设定适当范围的间-取代的芳族物质时存在其它问题要考虑。其它高显色的和不期望的杂质(如 2,6-二羧酸茚酮(2,6-DCF))显示主要与溶解的、对-取代的芳族物质相关,该物质经常与液相氧化的对-二甲苯进料一起存在。由此,最好结合其它显色杂质的产生水平来考虑 2,7-DCF 的抑制。

[0235] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为 TPA 中,本发明者已发现,偏苯三酸的生成随着反应介质之内的间苯二甲酸和邻苯二甲酸含量升高而上升。偏苯三酸为导致由 TPA 生产 PET 期间聚合物链支化的三官能羧酸。在许多种 PET 应用中,必须控制支化度到低水平,并且因此必须控制纯化的 TPA 中偏苯三酸到低水平。除了导致偏苯三酸之外,反应介质中的间-取代的和邻-取代的物质的存在也导致生成其它三羧酸(例如 1,3,5-三羧基苯)。另外,反应介质中三羧酸的增加存在增加了四羧酸(例如 1,2,4,5-四羧基苯)的形成量。控制具有两个以上羧酸基团的全部芳族羧酸的总产量是设定循环溶剂进料中、可氧化的化合物进料中、和根据本发明的反应介质中的间-取代的和邻-取代的物质的优选水平的一种因素。

[0236] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为 TPA 中,本发明者已发现,反应介质液相中几种缺少非芳族烃基的溶解的芳族羧酸的含量增加直接导致一氧化碳和二氧化碳的产量增加。这种碳氧化物产量的增加表示氧化剂和可氧化的化合物二者的产率损失,后者因为许多种共同生成的芳族羧酸,其一方面可以看作杂质,另一方面也具有商业价值。由此,从循环溶剂中适当除去缺少非芳族烃基的相对可溶性羧酸在防止可氧化芳族化合物和氧化剂的产率损失方面具有经济价值,另外也抑制了非常不期望的杂质如各种茚酮和偏苯三酸的生成。

[0237] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为 TPA 中,本发明者已发现,2,5,4'-三羧基联苯的形成似乎不可避免。2,5,4'-三羧基联苯为由两个芳环偶联形成的芳族三羧酸,可能由溶解的对-取代的芳族物质与芳基偶联,该芳基可能是由对-取代芳族物质的脱羧基作用或脱羰基作用而形成的芳基。幸运地,2,5,4'-三羧基联苯通常在相对于偏苯三酸更低的水平下生成并且在生产 PET 期间通常不会导致与聚合物分子支化相关的困难显著增加。但是,本发明者已发现,根据本发明的优选实施方案,在包括烷基芳烃氧化的反应介质中 2,5,4'-三羧基联苯的含量升高导致高显色的和不期望的 2,6-DCF 的含量升高。增加的 2,6-DCF 可能由 2,5,4'-三羧基联苯通过闭环并失去水分子而形成,但是确切的反应机理并不确定。如果使 2,5,4'-三羧基联苯(其相对于 TPA 更可溶于包含乙酸和水的溶剂)在循环溶剂之内聚集过高,2,6-DCF 的转化速率可能变为不可接受地大。

[0238] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为 TPA 中,本发明者已发现,当以足够浓度存在于液相中时,缺乏非芳族烃基的芳族羧酸(例如间苯二甲酸)通常导致反应介质化学反应性的轻微抑制。

[0239] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为 TPA 中,本发明者已发现,对于固相和液相中不同化学物质的相对浓度来说沉淀经常是非理想的(即非平衡的)。可能,这是因为在本文中优选的空时反应速率下沉淀速率极快,导致不理想的杂质共同沉淀,或者甚至阻塞。由此,当期望限制粗制 TPA 之中的一些杂质(例如偏苯三酸和 2,6-DCF)的浓度时,由于下游单元操作的结构,优选地控制溶剂进料中它们的浓度以及反应介质中它们的生成速率。

[0240] 例如,本发明者已发现,在对-二甲苯部分氧化期间生成的二苯甲酮化合物(例如

4,4'-二羧基二苯酮和 2,5,4'-三羧基二苯甲酮) 在 PET 反应介质中具有不期望的影响, 即使二苯甲酮化合物在 TPA 中本质上不如茚酮和蒽醌那么高显色。因此, 期望地在循环溶剂和可氧化的化合物进料中限制二苯甲酮的存在和选择前体。另外, 本发明者已发现, 高水平苯甲酸的存在, 无论容纳于循环溶剂中或者形成于反应介质中, 均导致 4,4'-二羧基二苯甲酮的生成速率升高。

[0241] 回顾一下, 本发明者已发现和充分地量化了关于在对-二甲苯液相部分氧化为 TPA 中存在的缺少非芳族烃基的芳族化合物的意料不到的大批反应。只是扼要重述苯甲酸的单一情形, 本发明者已发现, 本发明一些实施方案的反应介质中苯甲酸水平升高导致高显色和不期望的 9-茚酮-2-羧酸的生成大大增加, 导致 4,4'-二羧基联苯的水平大大增加, 导致 4,4'-二羧基二苯甲酮的水平增加, 导致对-二甲苯期望的氧化的化学反应性稍微被抑制, 和导致碳氧化物的水平升高以及附带的产率损失。本发明者已发现, 反应介质中苯甲酸水平升高也导致间苯二甲酸和邻苯二甲酸的产量增加, 根据本发明的类似方面其水平期望地控制在低范围内。涉及苯甲酸的反应的数量和重要性可能甚至更意料不到, 因为一些最近的发明者预期使用苯甲酸来代替乙酸作为溶剂的主要组分 (例如参见 US6, 562, 997)。另外, 本发明者已发现, 在对-二甲苯氧化期间苯甲酸以相对于其由杂质 (例如通常在包含商业纯度的对-二甲苯的可氧化的化合物进料中发现的甲苯和乙苯) 的形成显著重要的速率自我生成。

[0242] 另一方面, 本发明者已发现了就可氧化芳族化合物的存在而言和就芳族反应中间体而言 (二者均保留非芳族烃基并且也相对可溶于循环溶剂), 对循环溶剂组成的额外控制具有很小的价值。通常来说, 这些化合物以基本上大于它们存在于在循环溶剂中的速率进料到或者形成于反应介质之中; 并且反应介质之中这些化合物的消耗速率足够大, 保留一个或多个非芳族烃基, 以适当地限制它们在循环溶剂之中的聚集。例如, 在多相反应介质中的对-二甲苯的部分氧化期间, 对-二甲苯与大量溶剂一起蒸发到有限的程度。当这种蒸发的溶剂作为一部分废气离开反应器并且冷凝回收作为循环溶剂时, 绝大部分蒸发的对-二甲苯也在其中冷凝。不必要限制循环溶剂中这种对-二甲苯的浓度。例如, 如果在浆料离开对-二甲苯氧化反应介质时从固体中分离溶剂, 这种回收的溶剂含有的溶解的对-甲苯甲酸的浓度类似于在从反应介质中去除的位点处的浓度。虽然可能重要的是限制反应介质液相之中对-甲苯甲酸的静止浓度, 参见下面, 但是相对于反应介质之中对-甲苯甲酸的形成, 由于其相对良好的溶解性和低的质量流速, 不必要单独调节这部分循环溶剂中的对-甲苯甲酸。类似地, 本发明者已发现几乎没有理由来限制具有甲基取代基的芳族化合物 (例如甲苯甲酸)、芳族醛 (例如对苯二甲醛)、具有羟基-甲基取代基的芳族化合物 (例如 4-羟基甲基苯甲酸)、和含有至少一个非芳族烃基的溴代芳族化合物 (例如 α -溴-对-甲苯甲酸) 在循环溶剂中的浓度低于从反应介质 (根据本发明优选实施方案在二甲苯部分氧化中发生的) 中离开的液相中固有存在的浓度。意料不到地, 本发明者也已发现, 也不必要调节循环溶剂中在二甲苯部分氧化期间固有生成的所选酚的浓度, 因为这些化合物以大大高于它们在循环溶剂中的存在的速率在反应介质之中形成和破坏。例如, 本发明者已发现, 当以每 1kg 对-二甲苯超过 2g 4-羟基苯甲酸的速率共同进料时, 在本发明的优选实施方案中, 4-羟基苯甲酸相对少地影响化学反应性, 所述进料速率大大高于循环溶剂中的自然存在, 尽管其他人已报道为类似反应介质中的主要有害物 (例如参见

W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) 第 81 页)。

[0243] 由此,在设定现在所公开的溶剂进料中各种芳族杂质的优选范围中存在多种反应和多种考虑。这些发现根据在设定时间段期间、优选 1 天、更优选 1 小时、且最优选 1 分钟进料到反应介质的全部溶剂物流的总体重均组成来陈述。例如,如果一种具有 40ppmw 间苯二甲酸的组成的溶剂进料以 7kg/min 的流速基本上连续地流动,具有 2000ppmw 间苯二甲酸的组成的第二溶剂进料以 10kg/min 的流速基本上连续地流动,并且不存在进入反应介质的其它溶剂进料流,那么溶剂进料的总体重均组成计算为 $(40 \times 7 + 2000 \times 10) / (7 + 10) = 1193$ ppmw 间苯二甲酸。值得注意的是,在进入反应介质之前可能与溶剂进料混合的各种可氧化的化合物进料或者各种氧化剂进料的重量在计算溶剂进料的总体重均组成时不作考虑。

[0244] 下面表 1 列出了引入反应介质的溶剂进料中一些组分的优选值。表 1 中所列的溶剂进料组分如下:4-羧基苯甲醛(4-CBA)、4,4'-二羧基芪(4,4'-DCs)、2,6-二羧基蒽醌(2,6-DCA)、2,6-二羧基茚酮(2,6-DCF)、2,7-二羧基茚酮(2,7-DCF)、3,5-二羧基茚酮(3,5-DCF)、9-茚酮-2-羧酸(9F-2CA)、9-茚酮-4-羧酸(9F-4CA)、包括未单独列出的其它茚酮的全部茚酮(全部茚酮)、4,4'-二羧酸联苯(4,4'-DCB)、2,5,4'-三羧基联苯(2,5,4'-TCB)、邻苯二甲酸(PA)、间苯二甲酸(IPA)、苯甲酸(BA)、偏苯三酸(TMA)、2,6-二羧基苯并香豆素(2,6-DCBC)、4,4'-二羧基苯偶酰(4,4'-DCBZ)、4,4'-二羧基二苯甲酮(4,4'-DCBP)、2,5,4'-三羧基二苯甲酮(2,5,4'-TCBP)、对苯二甲酸(TPA)、在 20℃ 下沉淀的固体、和缺少非芳族烃基的全部芳族羧酸。下面表 1 提供了根据本发明实施方案生成的 CTA 中这些杂质的优选量。

[0245] 表 1 引入反应介质的溶剂进料的组分

[0246]

组分名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
4-CBA	< 1,200	30-600	60-300
4,4'-DCS	< 3	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	0.1-3	0.2-1
2,6-DCF	< 20	0.1-10	0.5-5
2,7-DCF	< 10	0.1-5	0.5-2
3,5-DCF	< 10	< 5	< 2
9F-2CA	< 10	0.1-5	0.5-2
9F-4CA	< 5	< 3	< 1

全部茚酮	< 40	< 20	1-8
4,4'-DCB	< 45	< 15	0.5-5
2,5,4'-TCB	< 45	0.1-15	0.5-5
PA	< 1,000	15-400	40-150
IPA	2,500	40-1,200	120-400
BA	< 4,500	50-1,500	150-500
TMA	< 1,000	15-400	40-150
2,6-DCBC	< 40	< 20	< 5
4,4'-DCBZ	< 40	< 20	< 5
4,4'-DCBP	< 40	< 20	< 5
2,5,4'-TCBP	< 40	< 20	0.5-5
TPA	< 9,000	200-6,000	400-2,000
沉淀固体 (20°C)	< 9,000	200-6,000	600-2,000
全部缺少非 芳族烃基的 芳族羧酸	< 18,000	300-9,000	450-3,000

[0247] 循环溶剂中通常也存在多种其它芳族杂质,通常在甚至更低的水平和/或与一种或多种所公开的芳族化合物成比例地变化。用于控制所公开的芳族化合物在优选范围内的方法也通常保持其它芳族杂质在适当的水平。

[0248] 当反应介质中使用溴时,已知大量的离子形式溴和有机形式溴处于动态平衡。这些多种形式的溴一旦离开反应介质并且通过各种和循环溶剂有关的单元操作后具有不同的稳定特性。例如, α -溴-对-甲苯甲酸可以在一些条件下同样地继续存在或者可以在其它条件下快速水解以形成4-羟基甲基苯甲酸和溴化氢。在本发明中,优选地在反应介质的总体溶剂进料中存在的溴的总质量中,至少约40wt%、更优选地至少约60wt%、且最优选地至少约80wt%为一种或多种下列化学形式:离子溴、 α -溴-对-甲苯甲酸、和溴代乙酸。

[0249] 虽然控制溶剂进料的总重量纯度在本发明所公开的、期望的范围之内的重要性价值迄今并未被发现和/或公开,但是用于控制溶剂进料纯度的适宜方法可以从本领域已知的多种方法中组配而成。首先,从反应介质中蒸发的任意溶剂通常具有适宜的纯度,前

提是反应介质中的液体或固体没有被蒸发的溶剂夹带。将回流溶剂液滴进料到反应介质上方的废气脱离空间,如本文中所公开的那样,适当地限制了这种夹带;并且相对于芳族化合物来说适宜纯度的循环溶剂可以从这种废气中冷凝形成。其次,困难更大且成本更高的循环溶剂进料的纯化通常与从反应介质中以液体形式取出的溶剂和随后接触从反应容器中取出的反应介质的液相和/或固相(例如,从浓缩和/或洗涤固体的过滤器中获得的循环溶剂,从浓缩和/或洗涤固体的离心机中获得的循环溶剂,和从结晶操作中获得的循环溶剂,等等)的溶剂相关。但是,本领域中也公知用于采用一种或多种现有公开内容进行这些循环溶剂物流的必要纯化的方法。就控制循环溶剂中的沉淀固体在规定的范围之内而言,适宜的控制方法包括但并非限于,重力沉降、在旋转带式过滤器和旋转桶式过滤器上使用滤布的机械过滤、采用位于压力容器内的静态过滤介质的机械过滤、水力旋流器、和离心机。就控制循环溶剂中溶解的芳族物质在规定的范围之内而言,控制方法包括、但并不限于US 专利 4,939,297 和 US 专利申请公报 2005-0038288(在此引入作为参考)中所公开的那些。但是,这些现有发明中都没有发现和公开如本文中所公开的总体溶剂进料中纯度的优选水平。相反地,这些现有发明仅仅提供了纯化所选的部分循环溶剂物流的方法,并未推断出反应介质的总体重均溶剂进料组成的本发明的最佳值。

[0250] 现在转向可氧化的化合物进料的纯度,公知的是,在用于聚合物生产的纯化 TPA 中存在一定水平的间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸且在低水平下是可忍受的。另外,已知这些物质相对更溶于多种溶剂且可以有益地通过结晶工艺从纯化的 TPA 中除去。但是,从本文中所公开的本发明实施方案来看,现在已知在反应介质的液相中控制几种相对可溶的芳族物质(特别是包括间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸)的水平,对于控制反应介质中形成的多环和显色芳族化合物的水平、对于控制每个分子具有多于 2 个羧酸官能团的化合物、对于控制部分氧化反应介质之内的反应活性、和对于控制氧化剂和芳族化合物的产率损失来说是令人吃惊地重要。

[0251] 本领域中公知的是,在反应介质中形成了间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸,如下所述。间-二甲苯进料杂质以良好转化率和产率被氧化成 IPA。邻-二甲苯进料杂质以良好转化率和产率被氧化成邻苯二甲酸。乙苯和甲苯进料杂质以良好转化率和产率被氧化成苯甲酸。但是,本发明者已发现,大量的间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸也通过间-二甲苯、邻-二甲苯、乙苯、和甲苯氧化之外的方式形成于包含对-二甲苯的反应介质之内。这些其它本质的化学路线可能包括脱羰基化、脱羧基化、过渡态的结构重组、和甲基与羰基加成到芳环上。

[0252] 在确定可氧化的化合物进料中杂质的优选范围时,多种因素是相关的。如果氧化产物的纯度要求是相当严格的(例如,在用于部分氧化对-二甲苯的反应介质中,通常发现于工业纯对-二甲苯中的甲苯、和乙苯导致形成苯甲酸,并且这种苯甲酸大量地从大多数商业化的 TPA 中除去),那么进料中的任意杂质可能是直接的产率损失和产品纯化成本。当进料杂质的部分氧化产物参予另外的反应时,那么在考虑承受多少进料纯化成本时,简单的成本损失和去除之外的因素变为适宜的(例如,在用于部分氧化对-二甲苯的反应介质中,乙苯导致苯甲酸,并且苯甲酸随后导致高显色的 9- 芴酮 -2- 羧酸、导致间苯二甲酸、导致邻苯二甲酸、和导致增加的碳氧化物,及其他)。当反应介质通过与进料杂质不直接相关的化学机理自身形成额外量的杂质时,该分析变得仍更复杂(例如,在用于部分氧化对-二

甲苯的反应介质中,苯甲酸也自身形成于对-二甲苯本身)。另外,粗制氧化产物的下游处理可以影响对于优选进料纯度的考虑。例如,去除直接杂质(苯甲酸)和随后杂质(间苯二甲酸、邻苯二甲酸、9-芴酮-2-羧酸等)到合适水平的成本可以是一种并且相同,可以是彼此不同,并且可以不同于将大大不相关的杂质(例如对-二甲苯氧化为 TPA 中的不完全氧化产物 4-CBA)除去的要求。

[0253] 下面公开的用于对-二甲苯的进料纯度范围为优选的,其中对-二甲苯与溶剂和氧化剂一起进料到反应介质中用于部分氧化以生产 TPA。这些范围在具有用于从反应介质中除去氧化剂和溶剂之外的杂质(例如催化剂金属)的氧化后续步骤的 TPA 生产方法中是更优选的。这些范围在从 CTA 中除去额外的 4-CBA 的 TPA 生产方法中是仍更优选的(例如,通过 CTA 转化为对苯二甲酸二甲酯和杂质酯并且随后通过蒸馏分离 4-CBA 的甲酯,通过氧化蒸煮法将 4-CBA 转化为 TPA,通过氢化方法将 4-CBA 转化为对-甲苯甲酸,其随后通过部分结晶方法来分离)。这些范围在通过氧化蒸煮法将 4-CBA 转化为 TPA 而从 CTA 中除去额外的 4-CBA 的 TPA 生产方法中是最优选的。

[0254] 通过在循环芳族化合物的优选范围以及直接由进料杂质氧化形成的芳族化合物(和其它固有的化学路线相比)的相对量方面的新知识,已发现了对于进料到 TPA 生产的部分氧化工艺中的不纯对-二甲苯而言改进的杂质范围。下面表 2 提供了对-二甲苯进料中的间-二甲苯、邻-二甲苯、和乙苯+甲苯量的优选值,以份数/百万重量份的对二甲苯来表达。

[0255] 表 2- 不纯对-二甲苯进料的组分

[0256]

组分名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
间-二甲苯	20 - 800	50 - 600	100 - 400
邻-二甲苯	10 - 300	20 - 200	30 - 100
乙苯+甲苯*	20 - 700	50 - 500	100 - 300
总量	50 - 900	100 - 800	200 - 700
* 乙苯和甲苯的规定分别是单独的且以总和计			

[0257] 本领域技术人员现在意识到,不纯对-二甲苯中的以上杂质可以在它们的部分氧化产物在循环溶剂中聚集之后对反应介质具有最大的影响。例如,当在反应介质中具有约 33wt% 固体下操作时,进料最优选范围上限量的间-二甲苯,400ppmw,将在反应介质的液相中立即生成约 200ppmw 间苯二甲酸。将这与间苯二甲酸在循环溶剂中最优选范围的上限量输入(400ppmw)进行比较,在经历通常的溶剂蒸发以使反应介质冷却之后,所述 400ppmw 导致在反应介质的液相内达到约 1200ppmw 的间苯二甲酸。由此,随着时间的推移部分氧化产物在循环溶剂之内的聚集表现不纯对-二甲苯进料中间-二甲苯、邻-二甲苯、乙苯、和甲苯杂质的最大可能的影响。由此,不纯对-二甲苯进料中杂质的上述范围对于在特定制备单元中任意部分氧化反应介质的每天操作而言优选保持至少半天,更优选地对于至少 7 天连续操作而言保持至少四分之三每天,最优选地对于至少 30 天连续操作而言不纯

对-二甲苯进料组合物的质量加权平均值 (mass-weighted average) 落在优选范围之内。

[0258] 用于获得优选纯度的不纯对-二甲苯的方法是现有技术中已知的并且包括但不限于蒸馏, 在亚室温下部分结晶法, 和使用选择性孔径吸附的分子筛法。但是, 本文中所规定的纯度优选范围, 在它们的高端, 比对-二甲苯的商业供应商的特征实践更要求更高和更昂贵; 然而在它们的低端, 优选范围避免了为了进料到部分氧化反应介质中而对对-二甲苯的高成本纯化, 这是由于发现和公开了对-二甲苯自身中的杂质自身形成和反应介质内的杂质消耗反应的组合效果变得比不纯对-二甲苯之内杂质进料速率更重要。

[0259] 当含二甲苯的进料物流含有所选的杂质 (如乙苯和 / 或甲苯) 时, 这些杂质的氧化可以生成苯甲酸。本文中所使用的术语“杂质生成的苯甲酸”表示在二甲苯氧化期间衍生自二甲苯之外的任意原料的苯甲酸。

[0260] 如本文中所公开的那样, 一部分二甲苯氧化期间生成的苯甲酸衍生自二甲苯本身。除了可能是杂质生成的苯甲酸的任意部分苯甲酸生成之外, 这种由二甲苯生成苯甲酸是独立的。不受理论限制, 认为是当各种二甲苯的中间氧化产物自发地脱羰基化 (失去一氧化碳) 或脱羧基化 (失去二氧化碳) 以由此生成芳基时, 苯甲酸衍生自反应介质之内的二甲苯。这些芳基可以随后从反应介质中多种可获得的原料之一中取出氢原子并且形成自身生成的苯甲酸。不论化学机理如何, 本文中所使用的术语“自身生成的苯甲酸”将表示在二甲苯氧化期间衍生自二甲苯的苯甲酸。

[0261] 另外如本文中所公开的那样, 当对-二甲苯氧化生成对苯二甲酸 (TPA) 时, 自身生成的苯甲酸的生成导致对-二甲苯产率损失和氧化剂产率损失。另外, 反应介质液相中自身生成的苯甲酸的存在与多种不期望的副反应的增加相关, 特别包括称为单-羧基-茚酮的高显色化合物的生成。自身生成的苯甲酸也有助于循环滤液中苯甲酸不期望的聚集, 其进一步提高了反应介质液相中苯甲酸的浓度。由此, 自身形成的苯甲酸的生成期望最小化, 但是也同时与杂质生成的苯甲酸、影响苯甲酸消耗的因素、和反应选择性的其它问题有关的因素、和整体经济性一起进行适当地考虑。

[0262] 本发明者已发现, 苯甲酸的自生成可以通过适当选择例如氧化期间反应介质之内的温度、二甲苯分布、和氧获得性来控制到低水平。不希望受理论限制, 较低温度和改进的氧获得性显示抑制脱羰基化和 / 或脱羧基化速率, 由此避免了关于自身生成苯甲酸的产率损失。充足的氧获得性似乎将芳基推向形成其它更有利的产物, 特别是羟基苯甲酸。反应介质中二甲苯的分布也可以影响芳基转化为苯甲酸或羟基苯甲酸之间的平衡。无论化学机理如何, 本发明者已发现反应条件虽然温和和足以降低苯甲酸产量, 但是仍剧烈到足以将大部分羟基苯甲酸产量氧化为一氧化碳和 / 或二氧化碳 (其容易从氧化产物中除去)。

[0263] 在本发明的优选实施方案中, 氧化反应器以这样的方式来构造和操作, 即使得自身生成的苯甲酸的生成最小化并且羟基苯甲酸氧化为一氧化碳和 / 或二氧化碳最大化。当氧化反应器被用于将对-二甲苯氧化为对苯二甲酸时, 优选地, 对-二甲苯占引入反应器的进料流中全部二甲苯的至少约 50wt%。更优选地, 对-二甲苯占进料物流中全部二甲苯的至少约 75wt%。仍更优选地, 对-二甲苯占进料物流中全部二甲苯的至少 95wt%。最优选地, 对-二甲苯基本上构成全部进料物流中的所有二甲苯。

[0264] 当反应器被用于将对-二甲苯氧化为对苯二甲酸时, 优选地使对苯二甲酸的生产速率最大化, 同时使自身生成的苯甲酸的生产速率最小化。优选地, 对苯二甲酸的生产速率

(重量)与自身生成的苯甲酸的生成速率(重量)之比为至少约 500 : 1,更优选地至少约 1000 : 1,且最优选地至少 1500 : 1。如下将看到的那样,优选在反应介质液相中苯甲酸的浓度低于 2000ppmw、更优选地低于 1000ppmw、且最优选地低于 500ppmw 时,测量自身生成的苯甲酸的生产速率,因为这些低浓度将苯甲酸转化为其它化合物的反应抑制到适宜的低速率。

[0265] 结合自身生成的苯甲酸和杂质生成的苯甲酸,对苯二甲酸的生产速率(重量)与全部(自身生成的和杂质生成的)苯甲酸的生产速率(重量)之比优选地为至少约 400 : 1,更优选地至少约 700 : 1,且最优选地至少 1100 : 1。如下将看到的那样,优选在反应介质液相中苯甲酸的浓度低于 500ppmw 时,测量自身生成的苯甲酸加上杂质生成的苯甲酸的总生产速率,因为这些低浓度将苯甲酸转化为其它化合物的反应抑制到适宜的低速率。

[0266] 如本文中所公开的那样,反应介质的液相中升高浓度的苯甲酸导致多种其它芳族化合物的形成增加,其中几种为 TPA 中的有害杂质;并且,如本文中所公开的那样,反应介质的液相中升高浓度的苯甲酸导致碳氧化物气体的形成增加,其形成代表了氧化剂和芳族化合物和/或溶剂的产率损失。另外,现在公开的是,本发明者已发现,相当大部分这种增加的其它芳族化合物和碳氧化物的形成是源自一些苯甲酸分子本身转化的反应,这和苯甲酸催化其它反应(苯甲酸自身不消耗)不同。因此,“苯甲酸的净生成”在本文中定义为相同时间段期间全部离开反应介质的苯甲酸的时间平均重量减去全部进入反应介质的苯甲酸的时间平均重量。这种苯甲酸的净生成经常是正的,其受制于杂质生成的苯甲酸和自身生成的苯甲酸的生成速率。但是,本发明者已发现,苯甲酸转化为碳氧化物、和转化为几种其它化合物的转化速率随着反应介质的液相中苯甲酸浓度增加而近似线性增加,其中在包括温度、氧获得性、STR、和反应活性的其它反应条件保持近似恒定时测量。由此,当反应介质的液相中苯甲酸浓度足够大时(可能由于循环溶剂中苯甲酸浓度升高),那么苯甲酸分子转化为其它化合物(包括碳氧化物)可以变为等于或大于新苯甲酸分子的化学生成。此时,苯甲酸的净生成可以变为平衡地接近于零或者甚至负值。本发明者已发现,苯甲酸的净生成为正时,那么反应介质中对苯二甲酸的生产速率(重量)相对于反应介质中苯甲酸的净生成速率之比优选地高于约 700 : 1,更优选地高于约 1100 : 1,且最优选地高于 4000 : 1。本发明者已发现,当苯甲酸的净生成为负时,反应介质中对苯二甲酸的生产速率(重量)相对于反应介质中苯甲酸的净生成速率之比优选地高于约 200 : (-1),更优选地高于约 1000 : (-1),且最优选地高于 5000 : (-1)。

[0267] 本发明者也发现了对于从反应介质中取出的浆料(液体+固体)的组成和对于该浆料的固体 CTA 部分的优选范围。该优选的浆料和优选的 CTA 组成是令人吃惊地优异且有用的。例如,通过氧化蒸煮从该优选的 CTA 中制得的纯化 TPA 具有充分低水平的总杂质和显色杂质,使得该纯化 TPA 对于 PET 纤维中的多种应用和 PET 包装应用是适宜的,无需氢化额外的 4-CBA 和/或显色杂质。例如,优选的浆料组成提供了重要杂质浓度相对低的反应介质的液相,这样重要地降低了其它甚至更加不期望的杂质(如本文中所描述的那些)的形成。另外,根据本发明的其它实施方案,优选的浆料组成重要地有助于随后处理来自浆料的液体,以变为适宜纯度的循环溶剂实施方案。

[0268] 依据本发明一种实施方案生产的 CTA 含有少于通过传统方法和设备生产的 CTA 的

所选类型杂质,特别是采用了循环溶剂的那些。可以存在于 CTA 中的杂质包括下列:4-羧基苯甲醛(4-CBA)、4,4'-二羧基芪(4,4'-DCS)、2,6-二羧基蒽醌(2,6-DCA)、2,6-二羧基茚酮(2,6-DCF)、2,7-二羧基茚酮(2,7-DCF)、3,5-二羧基茚酮(3,5-DCF)、9-茚酮-2-羧酸(9F-2CA)、9-茚酮-4-羧酸(9F-4CA)、包括未单独列出的其它茚酮的全部茚酮(全部茚酮)、4,4'-二羧基联苯(4,4'-DCB)、2,5,4'-三羧基联苯(2,5,4'-TCB)、邻苯二甲酸(PA)、间苯二甲酸(IPA)、苯甲酸(BA)、偏苯三酸(TMA)、对-甲苯甲酸(PTAC)、2,6-二羧基苯并香豆素(2,6-DCBC)、4,4'-二羧基苯偶酰(4,4'-DCBZ)、4,4'-二羧基二苯甲酮(4,4'-DCBP)、2,5,4'-三羧基二苯甲酮(2,5,4'-TCBP)。下面表3提供了依据本发明实施方案生产的CTA中这些杂质的优选量。

[0269] 表3-CTA杂质

[0270]

杂质名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
4-CBA	< 15,000	1100-8,000	400-2,000
4,4'-DCS	< 12	< 6	< 3
2,6-DCA	< 9	< 6	< 2
2,6-DCF	< 100	2-50	5-25
2,7-DCF	< 30	< 15	< 5
3,5-DCF	< 16	< 8	< 2
9F-2CA	< 16	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
全部茚酮	< 100	2-60	4-35
4,4'-DCB	< 64	1-32	2-8
2,5,4'-TCB	< 24	< 12	< 8
PA	< 200	3-100	5-50
IPA	< 800	10-400	20-200
BA	< 600	5-300	15-100
TMA	< 800	10-400	20-200

PTAC	< 2,000	10-1,000	50-500
2,6-DCBC	< 64	< 32	< 8
4,4'-DCBZ	< 12	< 8	< 4
4,4'-DCBP	< 40	< 30	< 20
2,5,4'-TCBP	< 32	< 16	< 4

[0271] 另外,优选地,依据本发明实施方案生产的 CTA 具有相对于通过传统方法和设备生产的 CTA 更低的颜色含量,特别是采用循环溶剂的那些。由此,优选地,依据本发明一种实施方案生产的 CTA 在 340nm 处的百分比透射率为至少约 25%,更优选地至少约 50%,且最优选地至少 60%。另外优选地,依据本发明一种实施方案生产的 CTA 在 400nm 处的百分比透射率为至少约 88%,更优选地至少约 90%,且最优选地至少 92%。

[0272] 用于百分比透射率的测试提供了对存在于 TPA 或 CTA 中的显色的、吸光杂质的测量。如本文中所使用的那样,该测试表示在通过将 2.00g 干燥固体 TPA 或 CTA 溶解于 20.0 毫升分析纯或更好的二甲基亚砷 (DMSO) 制得的一部分溶液上进行测量。随后将一部分该溶液置于 Hellma 半-显微流槽 (semi-micro flow cell), PN 176.700 中,其由石英制成并且光程为 1.0cm 和体积为 0.39 毫升。(Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803)。使用 Agilent 8453 二极管阵列分光光度计来测量通过该填充的流槽的不同波长光的透射率。(Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303)。在对背景吸收进行适当修正之后(所述背景包括但并不限于所用的流槽和溶剂),通过机器直接报道百分比透射率结果,用于表征透过溶液的入射光的份数。在 340nm 和 400nm 光波长下的百分比透射率值特别适用于从多种通常在其中发现的杂质中鉴别纯 TPA。

[0273] 下面表 4 中提供了反应介质的浆料(固体+液体)相中多种芳族杂质的优选范围。

[0274] 表 4- 浆料杂质

[0275]

杂质名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
4-CBA	< 8,000	< 5,000	< 2,500
4,4'-DCS	< 4	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	< 3	< 1
2,6-DCF	< 70	2-40	4-20
2,7-DCF	< 12	< 8	< 4
3,5-DCF	< 12	< 8	< 4

9F-2CA	< 12	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
全部茚酮	< 90	2-60	5-30
4,4'-DCB	< 64	1-16	2-4
2,5,4'-TCB	< 60	2-40	4-20
PA	< 3,000	25-1,500	75-500
IPA	9,000	75-4,500	225-1,500
BA	< 15,000	100-6,000	300-2,000
TMA	< 3,000	25-1,500	75-500
PTAC	< 8,000	100-4,000	200-2,000
4,4'-DCBZ	< 5	< 4	< 3
4,4'-DCBP	< 240	< 160	< 80
2,5,4'-TCBP	< 120	< 80	< 40

[0276] 这些浆料的优选组成体现了反应介质液相的优选组成,同时有用地避免了和下述情况有关的实验上的困难:所述情况即为在从反应介质中取样、分离液体和固体、以及转变到分析条件的过程中另外的液相组分从反应介质中沉淀成固相组分。

[0277] 反应介质的浆料相中和反应介质的 CTA 中也通常存在多种其它芳族杂质,通常在甚至更低水平下和/或与一种或多种所公开的芳族化合物成比例地变化。控制所公开的芳族化合物在优选范围之内将保持其它芳族杂质在适当水平。对于反应介质中浆料相和对于从该浆料中直接获得的固体 CTA 而言,这些有利组成通过用本文中所公开的用于将对-二甲苯部分氧化为 TPA 的本发明实施方案的操作来获得。

[0278] 采用液相色谱法测量溶剂、循环溶剂、CTA、来自反应介质的浆料和 PTA 中低水平组分的浓度。现在描述两种可互换的实施方案。

[0279] 本文中称为 HPLC-DAD 的方法包括与二极管阵列传感器 (DAD) 耦合的高压液相色谱 (HPLC),由此提供给定试样中各种分子物质的分离和量化。用于该测量的设备为型号 1100HPLC,其装配有 DAD,由 Agilent Technologies (Palo Alto, CA) 提供,但是其它适宜设备也可以从其它供应商那里商购获得。如本领域中公知的那样,使用以已知量存在的已知化合物来校正洗脱时间和检测器响应,所述化合物和用量对在实际未知试样中存在的那些而言是合适的。

[0280] 本文中称为 HPLC-MS 的方法包括与质谱 (MS) 耦合的高压液相色谱 (HPLC),由此提供给定试样中各种分子物质的分离、鉴别和量化。用于该测量的设备为由 Waters Corp.

(Milford, MA) 提供的 Alliance HPLC 和 ZQ MS, 但是其它适宜设备也可以从其它供应商那里商购获得。如本领域中公知的那样, 使用以已知量存在的已知化合物来校正洗脱时间和质谱响应, 其中所述化合物和用量对在实际未知试样中存在的那些而言是合适的。

[0281] 本发明另一实施方案涉及部分氧化芳族可氧化的化合物, 同时在一方面对有害芳族杂质的抑制和另一方面二氧化碳与一氧化碳(统称为碳氧化物(CO_x))的形成之间进行适当地平衡。这些碳氧化物通常在废气中离开反应容器, 并且它们对应于溶剂和可氧化的化合物的破坏性损失, 所述可氧化的化合物包括极优选的氧化衍生物(例如乙酸、对-二甲苯、和 TPA)。本发明者已发现了碳氧化物形成的下限, 低于该下限时其似乎大量生成有害芳族杂质, 如下所述, 并且低的总体转化水平必然太差以至于无经济实用性。本发明者也已发现了碳氧化物的上限, 高于该上限时碳氧化物的生成继续增加, 同时几乎没有了由有害芳族杂质减少生成所带来的进一步价值。

[0282] 本发明者已发现, 降低反应介质中芳族可氧化的化合物进料和芳族中间体物质的液相浓度导致在部分氧化芳族可氧化的化合物期间有害杂质的生成速率更低。这些有害杂质包括偶联芳环和/或含有高于期望数量的羧酸基团的芳族分子(例如, 在对-二甲苯的氧化中, 有害杂质包括 2,6-二羧基蒽醌、2,6-二羧基茚酮、偏苯三酸、2,5,4'-三羧基联苯、和 2,5,4'-二苯甲酮)。芳族中间体物质包括起源于可氧化芳族化合物进料且仍含有非芳族烃基的芳族化合物(例如, 在对-二甲苯的氧化中, 芳族中间体物质包括对-甲苯甲醛、对苯二甲醛、对-甲苯甲酸、4-CBA、4-羟基甲基苯甲酸、和 α -溴-对-甲苯甲酸)。保留非芳族烃基的芳族可氧化的化合物进料和芳族中间体, 当存在于反应介质的液相中时, 显示以类似于本文中对于缺少非芳族烃基的溶解芳族物质已描述的方式导致形成有害杂质(例如, 间苯二甲酸)。

[0283] 比照这种对于较高反应活性的需求以抑制部分氧化可氧化芳族化合物期间有害芳族杂质的形成, 本发明者已发现, 不期望的附带结果是碳氧化物的生产增加。重要理解的是, 这些碳氧化物代表了可氧化的化合物和氧化剂的产率损失, 并非仅仅只是溶剂的损失。明确地, 大部分和有时主要部分的碳氧化物来自可氧化的化合物、和其衍生物, 并非来自溶剂; 并且经常按每个碳单元计算可氧化的化合物比溶剂成本更多。另外, 重要理解的是, 当存在于反应介质的液相中时, 期望的产物羧酸(例如 TPA) 也发生过氧化以成为碳氧化物。

[0284] 同样重要的是意识到本发明涉及反应介质液相中的反应和其中的反应物浓度。这点与一些现有发明不同, 这些现有发明直接涉及形成保留非芳族烃基的芳族化合物的沉淀固体形式。具体地, 对于对-二甲苯部分氧化为 TPA 而言, 一些现有发明涉及在 CTA 固相中沉淀的 4-CBA 的量。但是, 本发明人已发现了采用相同规格的温度、压力、催化、溶剂组成和对-二甲苯的时空反应速率, 固相中 4-CBA 与液相中 4-CBA 之比大于 2:1 的变化, 取决于是否该部分氧化在良好混合的高压釜中或者依据本发明在具有氧和对-二甲苯分级的反应介质中进行。另外, 本发明者已发现, 在相似规格的温度、压力、催化和溶剂组成下, 固相中 4-CBA 与液相中 4-CBA 的比值也可以在良好混合的或分级的反应介质中变化高于 2:1, 取决于对-二甲苯的时空反应速率。另外, 固相 CTA 中 4-CBA 并不显示有助于有害杂质的形成, 并且固相中的 4-CBA 可以回收并且简单地以高产率氧化成 TPA(例如, 如本文中所述, 通过氧化蒸煮 CTA 浆料); 但是除去有害杂质比除去固相 4-CBA 更加困难和成本更高得多, 并且碳氧化物的生成代表了永久性的产率损失。由此, 重要区别的是, 本发明的该方面涉及

反应介质中的液相组成。

[0285] 无论源于溶剂或者可氧化的化合物,本发明者已发现,在具有商业实用性的转化下,碳氧化物的生产主要与整体反应活性的水平相关,尽管在用于获得整体反应活性水平的温度、金属、卤素、温度、通过 pH 测量的反应介质的酸度、水浓度的具体组合有宽的变化。本发明者已发现了使用在反应介质中部高度、反应介质底部、和反应介质顶部的甲苯甲酸的液相浓度来评价整体反应活性水平,对二甲苯的部分氧化而言是有用的。

[0286] 由此,如下的同时平衡是很重要的:通过增加反应活性使有害物质的形成最小化以及通过降低反应活性使碳氧化物的形成最小化。即,如果碳氧化物的整体生产被抑制过低,那么形成过量的有害物质,反之亦然。

[0287] 另外,本发明者已发现,期望的羧酸(例如 TPA)的溶解性和相对反应性与其它缺少非芳族烃基的溶解的芳族物质的存在在这种碳氧化物对有害杂质的平衡中引入了非常重要的支点。期望的产物羧酸通常溶解于反应介质的液相中,甚至当以固体形式存在时。例如,在优选范围的温度下,TPA 以范围为约 1000ppmw ~ 高于 1wt% 的水平溶解于包含乙酸和水的反应介质中,溶解度随温度增加而增加。尽管在由可氧化芳族化合物进料(例如对-二甲苯)、由芳族反应中间体(例如对-甲苯甲酸)、由期望的产物芳族羧酸(例如 TPA)、和由缺少非芳族烃基的芳族物质(例如间苯二甲酸)形成各种有害杂质的反应速率中存在差别,但是后两类的存在和反应性建立了对于进一步抑制前两类(芳族可氧化的化合物进料和芳族反应中间体)而言的回落区(a region of diminishing returns)。例如,在对-二甲苯部分氧化为 TPA 中,如果在给定条件下反应介质液相中溶解的 TPA 总计 7000ppmw,溶解的苯甲酸总计 8000ppmw,溶解的间苯二甲酸总计 6000ppmw,和溶解的邻苯二甲酸总计 2000ppmw,那么当反应活性增加到将对-甲苯甲酸和 4-CBA 液相浓度抑制低于类似水平时,所述为了进一步降低全部有害化合物而言的值开始减小。即,缺少非芳族烃基的芳族物质在反应介质的液相中的存在和浓度通过增加反应活性发生非常小地改变,并且它们的存在用来向上扩大用于降低反应中间体浓度的回落区,由此抑制有害杂质的形成。

[0288] 由此,本发明的一种实施方案提供了碳氧化物的优选范围,下限由低反应活性和有害杂质的过量形成界定且上限由过量碳损失界定,但是所述水平低于先前发现的且商用公开的那些。因此,优选地如下控制碳氧化物的形成。生成的全部碳氧化物的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地大于约 0.02 : 1,更优选地大于约 0.04 : 1,仍更优选地大于约 0.05 : 1,且最优选地大于 0.06 : 1。同时,生成的全部碳氧化物的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地小于约 0.24 : 1,更优选地小于约 0.22 : 1,仍更优选地小于约 0.19 : 1,且最优选地小于 0.15 : 1。生成的二氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地大于约 0.01 : 1,更优选地大于约 0.03 : 1,仍更优选地大于约 0.04 : 1,且最优选地大于 0.05 : 1。同时,生成的二氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地小于约 0.21 : 1,更优选地小于约 0.19 : 1,仍更优选地小于约 0.16 : 1,且最优选地小于 0.11。生成的一氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地大于约 0.005 : 1,更优选地大于约 0.010 : 1,仍更优选地大于约 0.015 : 1,且最优选地大于 0.020 : 1。同时,生成的一氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地小于约 0.09 : 1,更优选地小于约 0.07 : 1,仍更优选地小于约 0.05 : 1,且最优选地小于 0.04 : 1。

[0289] 氧化反应器的干燥废气中二氧化碳的含量优选地大于约 0.10mol%，更优选地大于约 0.20mol%，仍更优选地大于约 0.25mol%，且最优选地大于 0.30mol%。同时，氧化反应器的干燥废气中二氧化碳的含量优选地小于约 1.5mol%，更优选地小于约 1.2mol%，仍更优选地小于约 0.9mol%，且最优选地小于 0.8mol%。氧化反应器的干燥废气中一氧化碳的含量优选地大于约 0.05mol%，更优选地大于约 0.10mol%，仍更优选地大于约 0.15mol%，且最优选地大于 0.18mol%。同时，氧化反应器的干燥废气中一氧化碳的含量优选地小于约 0.60mol%，更优选地小于约 0.50mol%，仍更优选地小于约 0.35mol%，且最优选地小于 0.28mol%。

[0290] 本发明者已发现，用于将碳氧化物的产量降低到这些优选范围的重要因素是改进循环滤液和可氧化的化合物进料的纯度，以依据本发明的公开内容降低缺少非芳族烃基的芳族化合物的浓度——这样同时降低了碳氧化物和有害物质的形成。另一因素是根据本发明地公开内容改进反应容器之内对 - 二甲苯和氧化剂的分布。能实现碳氧化物的上述优选水平的其它因素是，在如本文中所公开那样在反应介质中存在的温度梯度、压力梯度、液相中可氧化的化合物的浓度梯度、和气相中氧化剂梯度下进行操作。能实现碳氧化物的上述优选水平的其它因素是，在本文中在时空反应速率、压力、温度、溶剂组成、催化剂组成、和反应容器机械几何形状的优选值下进行操作。

[0291] 在碳氧化物形成的优选范围之内操作的重要益处在于可以降低分子氧的使用，但是并非降低到化学计量值。尽管依据本发明使氧化剂和可氧化的化合物良好分级，但是必须使过量的氧保持高于化学计量值，如同对于单独可氧化的化合物进料所计算的那样，由此容许一些损失成碳氧化物和提供过量的分子氧来控制有害杂质的形成。具体在二甲苯为可氧化的化合物进料时，分子氧重量与二甲苯重量的进料之比优选地大于约 0.91 : 1.00，更优选地大于约 0.95 : 1.00，且最优选地大于 0.99 : 1.00。同时，分子氧重量与二甲苯重量的进料之比优选地小于约 1.20 : 1.00，更优选地小于约 1.12 : 1.00，且最优选地小于 1.06 : 1.00。具体地对于二甲苯进料来说，氧化反应器的干燥废气中分子氧的时间平均含量优选地大于约 0.1mol%，更优选地大于约 1mol%，且最优选地大于 1.5mol%。同时，氧化反应器的干燥废气中分子氧的时间平均含量优选地小于约 6mol%，更优选地小于约 4mol%，且最优选地小于 3mol%。

[0292] 在碳氧化物形成的优选范围之内操作的另一重要益处在于较少的芳族化合物被转化为碳氧化物和其它低价值形式。采用在连续段时间、优选 1 小时、更优选 1 天、且最优选 30 连续天之内全部离开反应介质的芳族化合物的摩尔量总和除以全部进入反应介质的芳族化合物的摩尔量总和来评价该益处。该比值下文中称为芳族化合物通过反应介质的“摩尔生存比”且表示为数值百分数。如果全部进入的芳族化合物以芳族化合物形式离开反应介质（虽然大部分为进入的芳族化合物的氧化形式），那么摩尔生存比的最大值为 100%。如果正好每 100 个进入的芳族分子的 1 个在通过反应介质时被转化为碳氧化物和 / 或其它非芳族分子（例如乙酸），那么摩尔生存比为 99%。具体在二甲苯为可氧化芳族化合物的主要进料时，通过反应介质的芳族化合物的摩尔生存比优选地大于约 98%，更优选地大于约 98.5%，且最优选地小于 99.0%。同时且为了存在足够的整体反应活性，当二甲苯为可氧化芳族化合物的主要进料时，通过反应介质的芳族化合物的摩尔生存比优选地小于约 99.9%，更优选地小于约 99.8%，且最优选地小于 99.7%。

[0293] 本发明的另一方面涉及在包含乙酸和一种或多种可氧化芳族化合物的反应介质中生产乙酸甲酯。该乙酸甲酯相对于水和乙酸挥发性更高且由此倾向于跟随废气,除非在将废气释放回环境中之前采用额外的冷却或其它单元操作将其回收和/或将其破坏。乙酸甲酯的形成由此代表了操作成本以及投资成本。可能地,乙酸甲酯如下来形成:首先将甲基(可能来自乙酸的分解)与氧结合以生成甲基氢过氧化物,随后分解形成甲醇,并且最后使生成的甲醇与剩余乙酸反应以生成乙酸甲酯。无论化学路径如何,本发明者已发现,无论何时乙酸甲酯生产速率过低,那么碳氧化物的生产也过低且有害芳族杂质的生产过高。如果乙酸甲酯生产速率过高,那么碳氧化物的生产也不必要地高,导致溶剂、可氧化的化合物和氧化剂的产率损失。当采用本文中所述优选实施方案时,生成的乙酸甲酯的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量的生成比优选地大于约 0.005 : 1,更优选地大于约 0.010 : 1,且最优选地大于 0.020 : 1。同时,生成的乙酸甲酯的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量的生成比优选地小于约 0.09 : 1,更优选地小于约 0.07 : 1,仍更优选地小于约 0.05 : 1,且最优选地小于 0.04 : 1。

[0294] 本发明人需要指出的是,对本文给出的所有数值范围而言,范围的上端和下端可以互相独立。例如,数值范围 10-100 意味着大于 10 和/或小于 100。因此,范围 10-100 提供了对大于 10 的要求保护的限定(没有上限)、小于 100 的要求保护的限定(没有下限)、以及 10-100 的全范围(具有上限和下限)的支持。

[0295] 通过下列实施例可以进一步阐述本发明的一些实施方案,但是应该理解,除非另有特别声明,该实施例仅仅用于举例说明而不是对本发明范围的限制。

实施例

[0296] 实施例 1-4 涉及在中试规模系统中将对-二甲苯经过中试规模级氧化形成对苯二甲酸,所述中试规模级系统组装在机械搅拌型带有热油夹套的 2 加仑钛反应容器周围。反应容器内的气体分散型搅拌器以大约 1500 转/分钟(rpm)旋转,搅拌器的驱动功率(power draw)是大约 220 瓦。所述中试规模系统配有控制反应容器内压力和温度的装置以及控制进入反应容器的气体和液体流速的装置。经由注射泵以大约 0.28 千克/小时的有效稳态速率提供对-二甲苯进料。催化剂进料溶液被以大约 3.2 千克/小时的有效稳态速率从催化剂进料罐中泵送到反应容器中。对-二甲苯和催化剂进料溶液都通过浸渍管(dip tube)释放到反应介质中,所述浸渍管的端部位于反应容器中充气浆料的水平面之下。采用核子料位测量系统(nuclear level measurement system),通过自动操作位于靠近反应器底部的排放阀,将反应器中的反应物质保持在标示值(大约 40%)处。通过校正,这个标示料位对应于大约 3 千克的反应介质。通过端部位于反应容器内的气体分散推进器的水平面之下的管子,有效连续地供给压缩空气。对来自反应容器的废气配有冷凝系统,该冷凝系统经设计以将大多数有机蒸气从废气中冷凝出来。来自废气的冷凝物以大约 1.3 千克/小时的速率从该工艺中取出,剩余的废气冷凝物返回到反应容器中。调节空气进料速率,以在废气冷凝器之后将离开气体中的氧浓度维持在大约 3-4 摩尔%,基于干基。采用在线气体分析器连续监控从反应器中离开的气体的氧、二氧化碳和一氧化碳。将包含粗制对苯二甲酸(CTA)固体的产物浆料收集在未充气的搅拌接收罐中,所述罐每四个小时分批排放到第二未充气的罐中,其中浆料被冷却到大约 40℃以结晶出另外的溶解产物。对所得的冷却浆料进行过

滤。收集和称量滤液,通过 HPLC-MS 分析低含量的有机化合物,通过 x 射线分析金属,通过气相色谱分析乙酸甲酯和二甲苯,通过近红外分析水。称量湿润的固体,分析试样的水分含量。用乙酸洗涤部分剩余的固体,进行干燥,通过 HPLC-MS 对特定分析物进行分析。称量反应冷凝物,并用已经采用已知浓度的特定分析物校正过的气相色谱法进行分析。

[0297] 为了每次氧化试验,在搅拌式催化剂进料罐中制备催化剂进料溶液。催化剂进料溶液含有冰乙酸和去离子水。催化剂进料溶液中的钴以乙酸钴四水合物的形式加入,锰以乙酸锰四水合物的形式加入,溴以 48% 氢溴酸水溶液的形式加入。催化剂进料溶液中每种组分的量经过选择以得到下面给出的反应浆料组合物。为了启动,在反应容器中充填催化剂进料溶液和二甲苯,通过热油夹套使反应容器达到反应温度和压力,通过蒸发浓缩到大约一半体积。将用氮气稀释的空气引入到混合物中,直到观察到放热时为止。一旦反应开始,以上述速率供给对 - 二甲苯和催化剂进料溶液来进行所述反应。在保留产物之前将反应在所述条件下持续大约 8 小时。随后,在试验期间,每隔大约 4 小时收集浆料产物,如上所述进行分析。每 10 分钟记录气流、温度和压力的值,并对每次试验求平均值。

[0298] 对于下面公开的一些反应,通过两个循环的部分冷冻 - 解冻结晶,将所接收到的 (as received) 色谱 (HPLC) 级对 - 二甲苯进行进一步的纯化。表 5 给出了进料对 - 二甲苯中数种杂质的含量,这是通过气相色谱分析确定的。

[0299] 表 5- 对 - 二甲苯进料纯度

[0300]

杂质	HPLC 级 pX	进一步纯化的 pX
间 - 二甲苯 (ppmw)	1200	没有检测到
邻 - 二甲苯 (ppmw)	300	没有检测到
甲苯 (ppmw)	20	没有检测到
乙苯 (ppmw)	800	没有检测到

[0301] 实施例 1 和 2 表明,一些苯甲酸 (BA) 来自通常见于不纯对 - 二甲苯中的杂质,一些苯甲酸通常是在部分氧化过程中由对 - 二甲苯自身形成,即使是在高度搅拌的、高度充气的反应介质中也是如此。表 6 列出了实施例 1 和 2 的数据。

[0302] 表 6- 苯甲酸生成

[0303]

	实施例 1	实施例 2
对-二甲苯等级	HPLC	进一步纯化的
对-二甲苯进料速率 (千克/小时)	0.28	0.28
搅拌器速度 (rpm)	1500	1500
反应温度 (°C)	160.4	160.3
反应压力 (MPa)	0.62	0.62
对反应液体的分析		
钴 (ppmw)	1549	1803
溴 (ppmw)	1588	1678
锰 (ppmw)	69	70
水 (重量百分比)	5.9	6.1
对-甲苯甲酸 (ppmw)	783	918
苯甲酸 (ppmw)	291	187
(TPA 速率) / (净生成 BA 速率)	720	1180
(TPA 速率) / (杂质生成的 BA 速率)	1650	>20000
(TPA 速率) / (自生成的 BA 速率)	1280*	1180
*由已知的净生成 BA 速率和已知的杂质生成 BA 速率计算		

[0304] 从表 6 可以发现,当用 HPLC 级不纯对-二甲苯进行操作时,TPA 产生和苯甲酸净生成的比值仅仅为 720。对于实施例 2 而言,当采用进一步纯化的对-二甲苯时,这个比值上升到 1180。但是,重要的是在这些反应条件下会固有生成一些苯甲酸,即使所进料的是基本不含单取代苯环的进一步纯化的对-二甲苯时也是如此。也就是说,可能通过在对-二甲苯自身的氧化过程中失去一个烷基或者酰基取代基,形成自生成的苯甲酸。而且,无论采用的是 HPLC 级对-二甲苯还是进一步纯化的对-二甲苯,在实验精度之内,所述自生成苯甲酸量大约相同。也就是说,表 2 中的数据证实用 HPLC 级对-二甲苯制备的苯甲酸总量(在实验精度内)是自生成的苯甲酸和如下形成的苯甲酸之和:通过氧化合适的非二甲苯杂质,特别是甲苯和乙苯。

[0305] 现在继续实施例 3 和 4,所述实施例表明苯甲酸在反应介质液相中的液相浓度增

加导致和 TPA 生成速率相比,数种不希望的反应的发生速率增加。在实施例 4 中,通过有意在催化剂进料溶液中溶解所需量的苯甲酸,提高了苯甲酸的液相浓度。实施例 4 的这种溶液含有乙酸、水、钴、溴、锰和分析级苯甲酸,采用 HPLC-MS 分析低含量的芳族杂质,所述杂质最可能和购买的分析级苯甲酸一起进入到混合物中。对于实施例 3 和实施例 4 两者,通过加上从反应介质中排出的所有物流中的每种杂质的质量流,然后减去在进入反应介质的所有物流中的同样杂质的质量流,计算表 7 中给出的芳族杂质的净生成。为了方便,杂质的净生成速率表示为生成的杂质重量除以 TPA 的理论生成重量,其中所述理论生成重量通过将 *p*-二甲苯进料重量乘以 166/106 (TPA 和 *p*-二甲苯的分子量之比) 来计算。然后,将这些值乘以 1000000,以得到用 ppmw 表示的重量比。

[0306] 表 7——杂质生成

[0307]

	实施例 3	实施例 4
对 - 二甲苯	进一步纯化的	进一步纯化的
对 - 二甲苯进料速率 (千克 / 小时)	0.28	0.28
搅拌器速度 (rpm)	1500	1500
反应温度 (°C)	160.3	161.2
反应压力 (Mpa)	0.62	0.62
反应液体的分析		
钴 (ppmw)	1803	1787
溴 (ppmw)	1678	1712
锰 (ppmw)	70	70
水 (重量百分比)	6.1	5.7
对甲苯甲酸 (ppmw)	918	1093
苯甲酸 (ppmw)	187	16100

杂质净生成 (ppmw) 相比于 (pX× 166/106) 的比值		
邻苯二甲酸	20	189
2,7-二羧基茚酮	0	0
9-茚酮-2-羧酸	0	12
4,4'-二羧基联苯	4	53
4,4'-二羧基二苯 甲酮	30	43
在干废气中的 O ₂ (摩 尔百分比)	3.5	3.4
在干废气中的 CO ₂ (摩 尔百分比)	0.94	1.03
在干废气中的 CO(摩 尔百分比)	0.45	0.43
CO ₂ 相比于 CO 的比值	2.1	2.4

[0308] 比较实施例 3 和 4 的结果, 请注意通过在反应介质的液相中存在苯甲酸, 邻苯二甲酸的生成明显增加。实施例 4 中邻苯二甲酸的生成速率是大约 189ppmw, 这个量和由在本文公开的优选范围内的对-二甲苯中存在的邻-二甲苯杂质生成的量相当。

[0309] 进一步比较实施例 3 和 4 的结果, 请注意在反应介质的液相中存在苯甲酸会显著影响一种显色杂质, 9-茚酮-2-羧酸, 的形成, 但是不影响另一种显色物质, 2,7-二羧基茚酮, 的形成。还注意到, 在实施例 4 中 4,4'-二羧基联苯的形成成数量级增加, 而且 4,4'-二羧基二苯甲酮明显增加。

[0310] 发明人还发现了在其它类似试验中, 当反应介质的液相掺有间苯二甲酸或者邻苯二甲酸时, 观察到了类似结果。例如, 当升高间苯二甲酸或者邻苯二甲酸浓度时, 偏苯三酸的生成速率增加。例如, 当间苯二甲酸加入到反应介质的液相中时, 特定类型的聚芳族物质 (包括强显色的 2,7-二羧基茚酮) 一致性地、成比例地增加。

[0311] 进一步比较实施例 3 和 4 的结果, 请注意在实施例 4 中, 二氧化碳量大量增加, 一氧化碳略微下降, 这两种气体的比值明显偏移, 所述气体来自芳族来源和乙酸两者。简单地看, 实施例 4 中损失成碳氧化物的总碳量比实施例 3 中高 6%。本发明人还发现在反应介质的液相中掺有一定浓度的间苯二甲酸或邻苯二甲酸的其它试验中, 以及采用苯甲酸的重复试验中, 观察到了二氧化碳损失增加的相似结果。还注意到, 和实施例 3 相比, 实施例 4 中反应介质液相中对甲苯甲酸的浓度升高, 表明反应性水平有一些下降。催化剂组分浓度或水浓度都不明显是这种反应性抑制的原因, 反应温度或者过量氧的量也不明显是。发明人还发现在反应介质的液相中掺有一定浓度的间苯二甲酸或邻苯二甲酸的其它试验中, 以及采用苯甲酸的重复试验中, 都观察到反应性较低的相似结果。

[0312] 因此, 当在反应介质的液相中存在升高含量的许多缺乏非芳族烃基的芳族化合物

时,似乎会导致在 TPA 中增加生成不希望的杂质、碳氧化物的损失、以及反应性的抑制。所以,理想的是控制对 - 二甲苯进料中的特定杂质、循环溶剂中的特定杂质、以及特定杂质的自生成。

[0313] 已经参考本发明的优选实施方案详细描述了本发明,但是应该理解在本发明的精神和范围之内可以进行改变和修改。

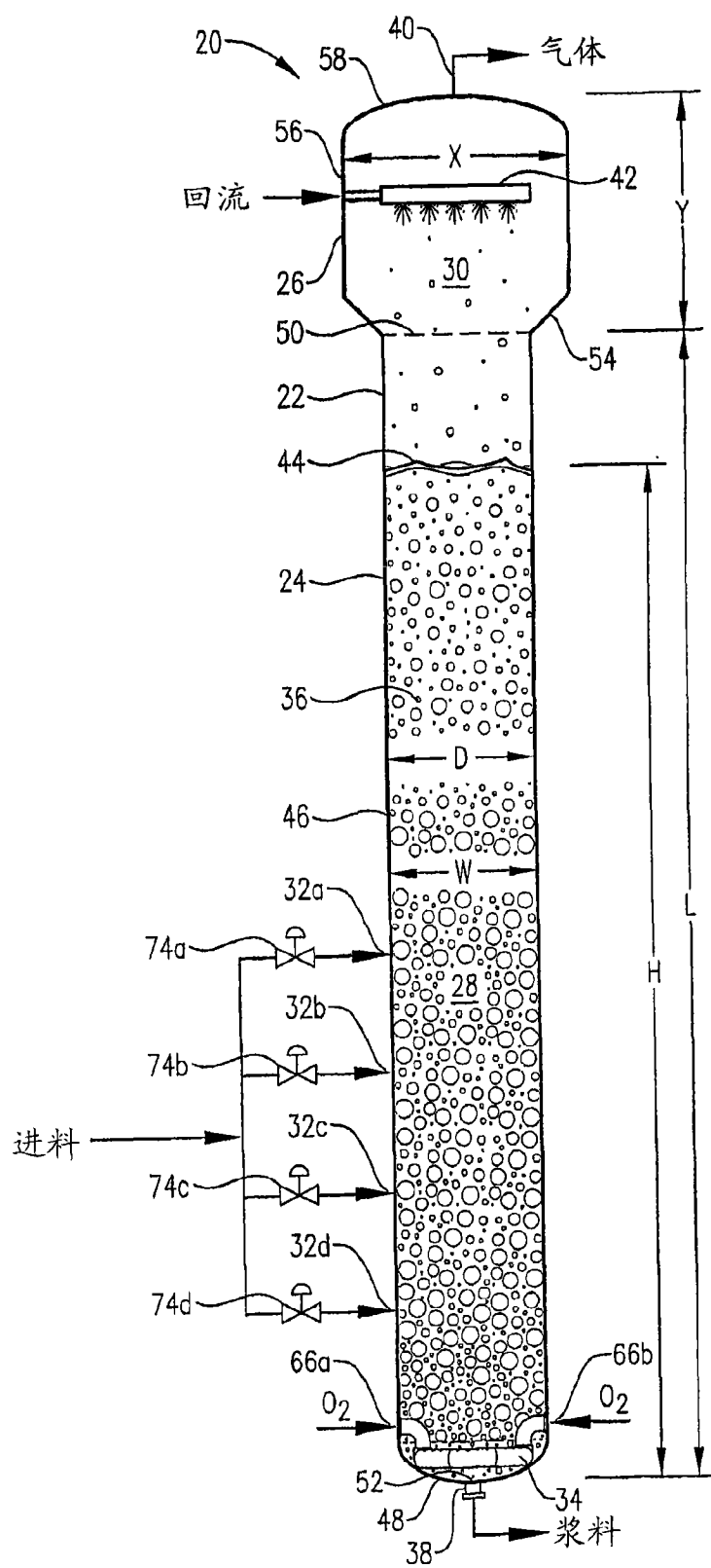


图 1

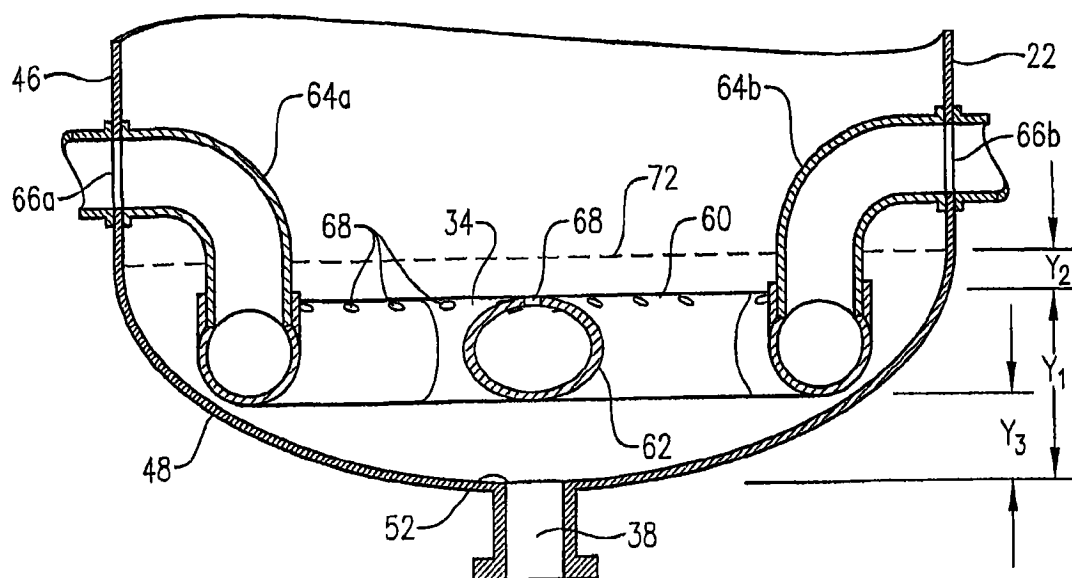


图 2

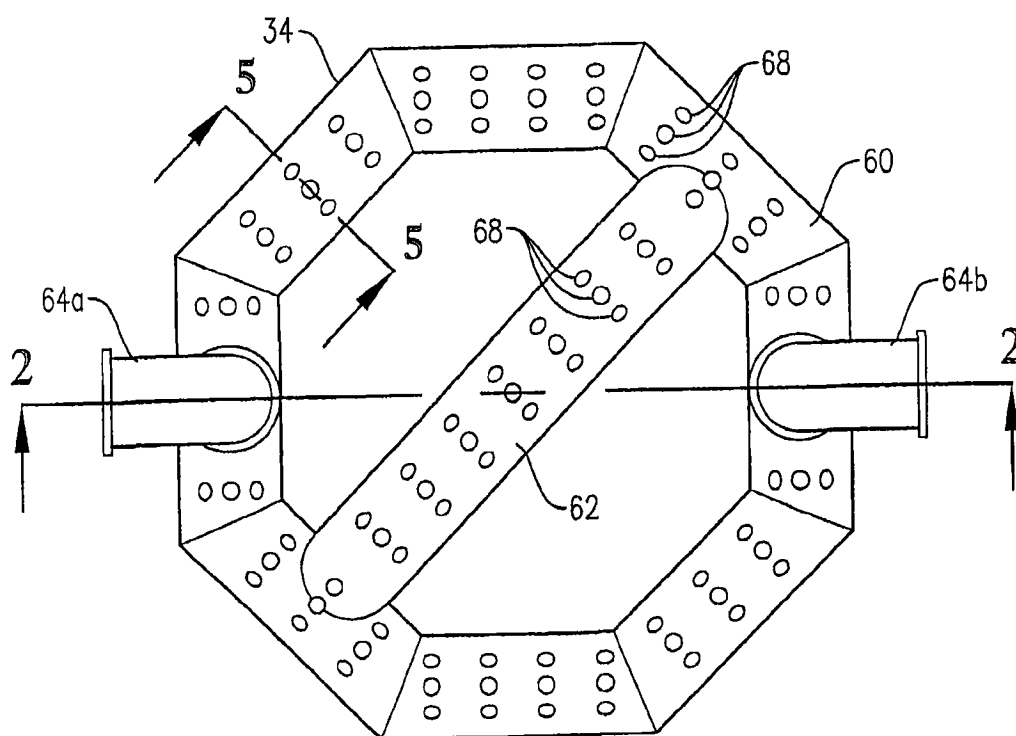


图 3

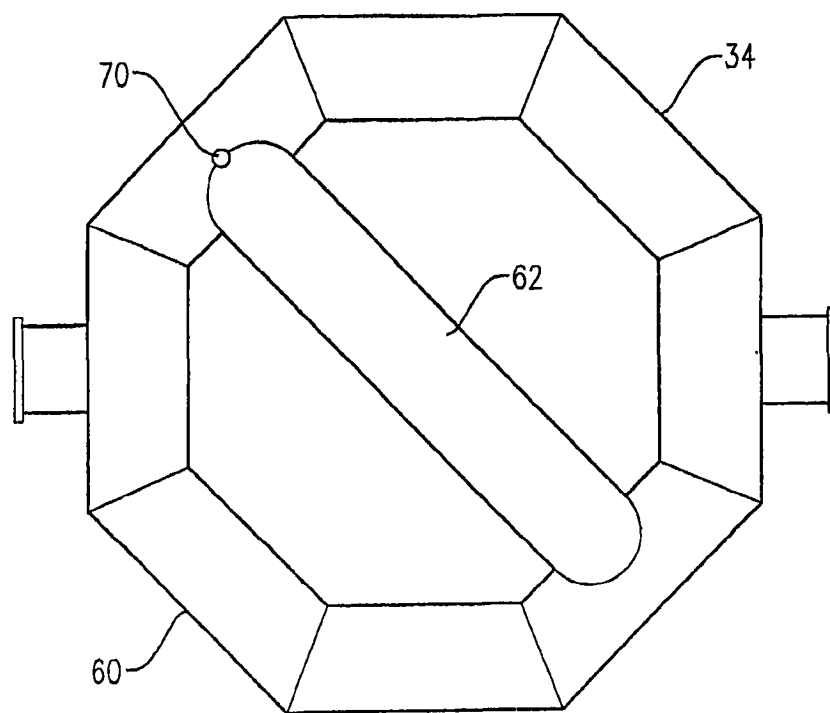


图 4

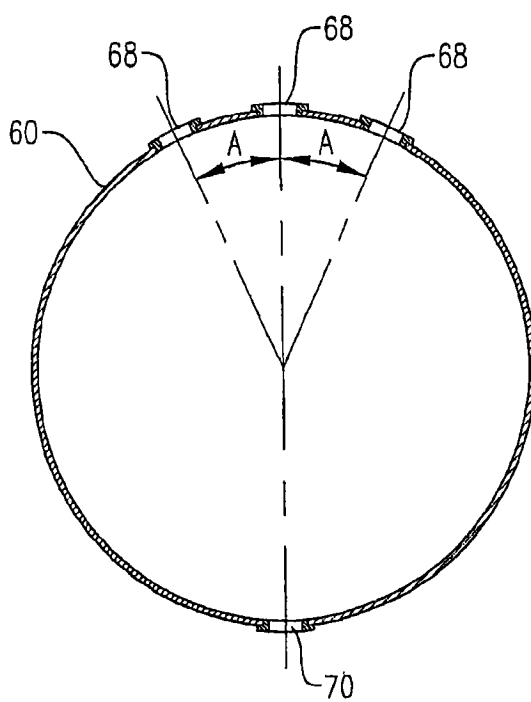


图 5

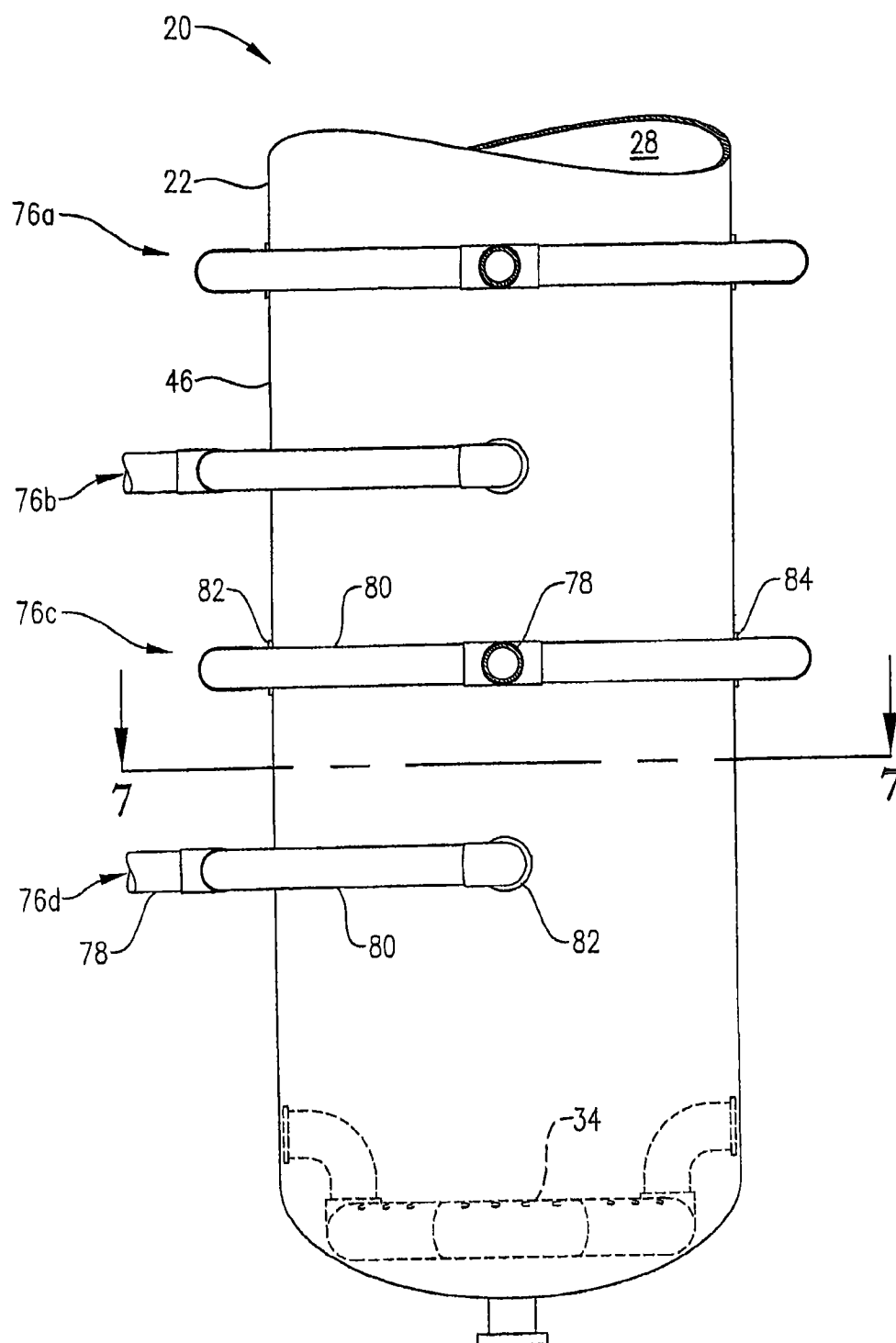


图 6

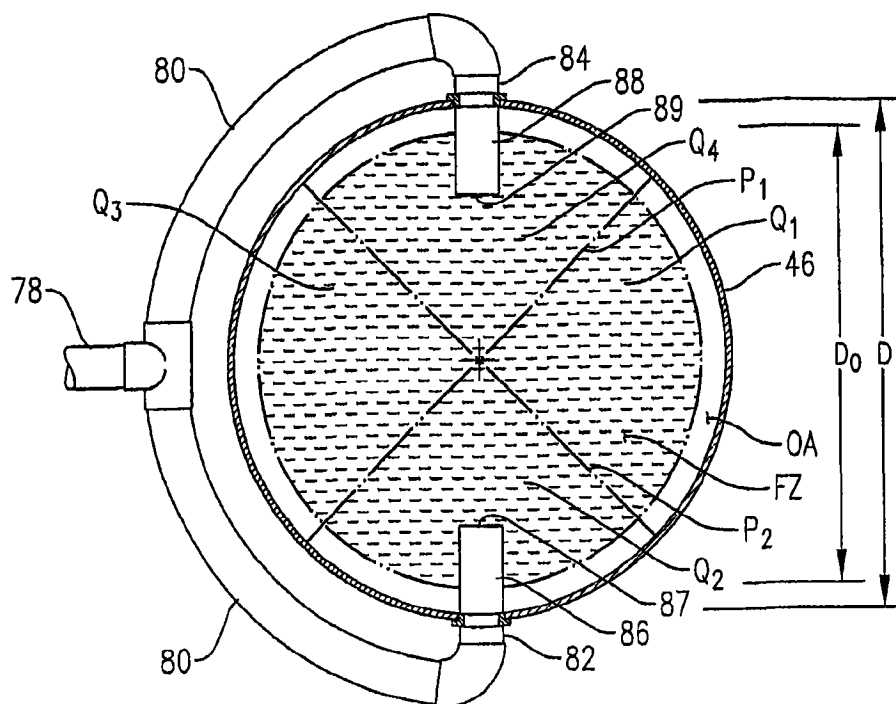


图 7

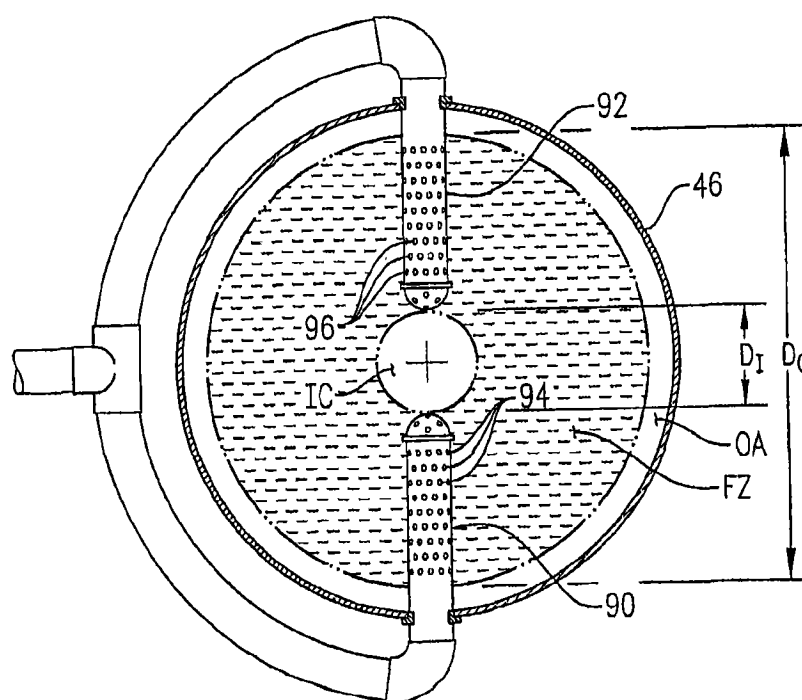


图 8

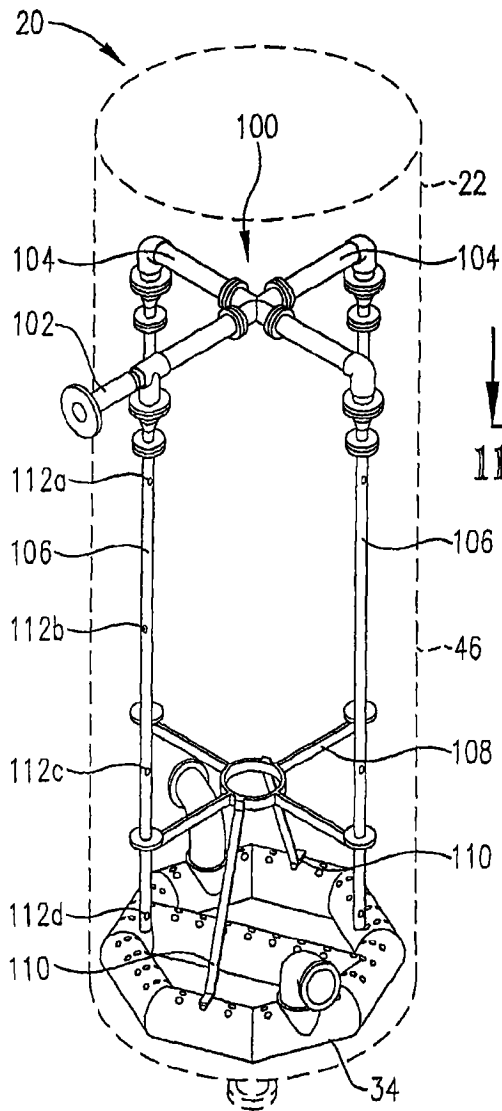


图 9

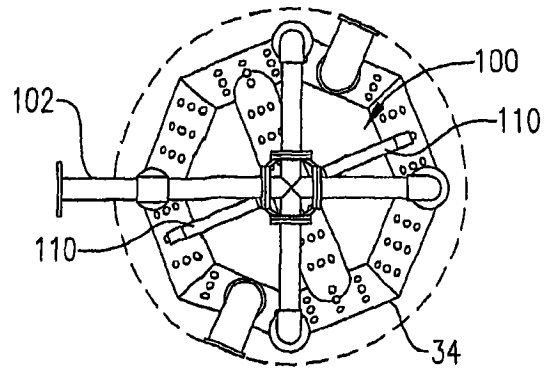


图 11

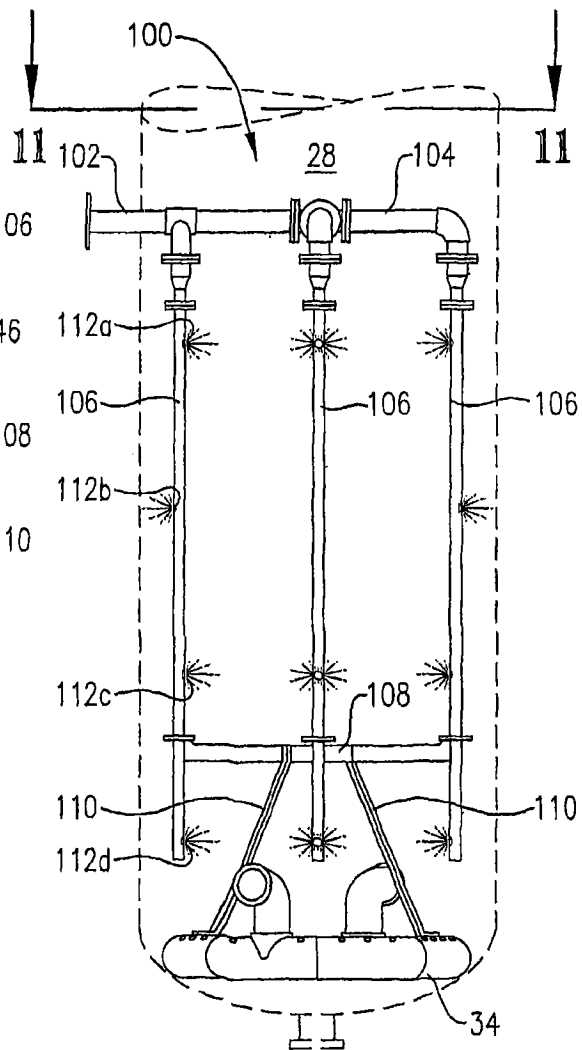


图 10

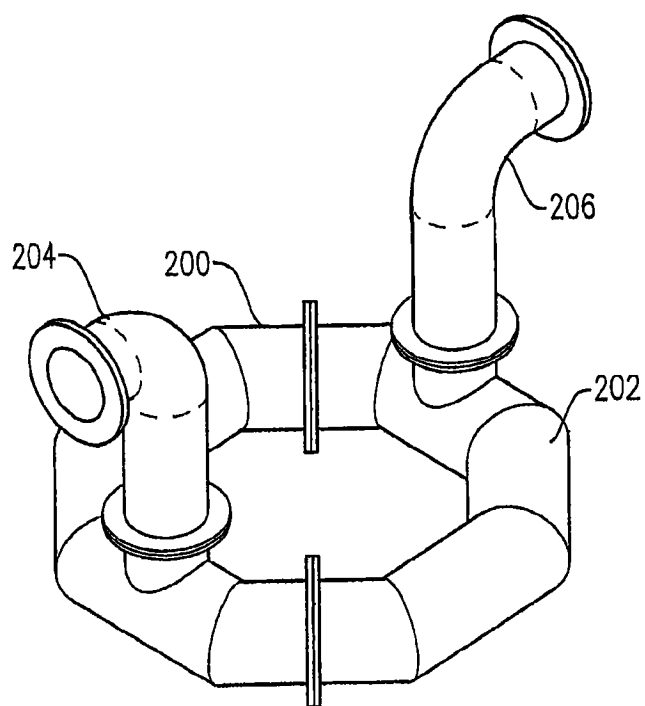


图 12

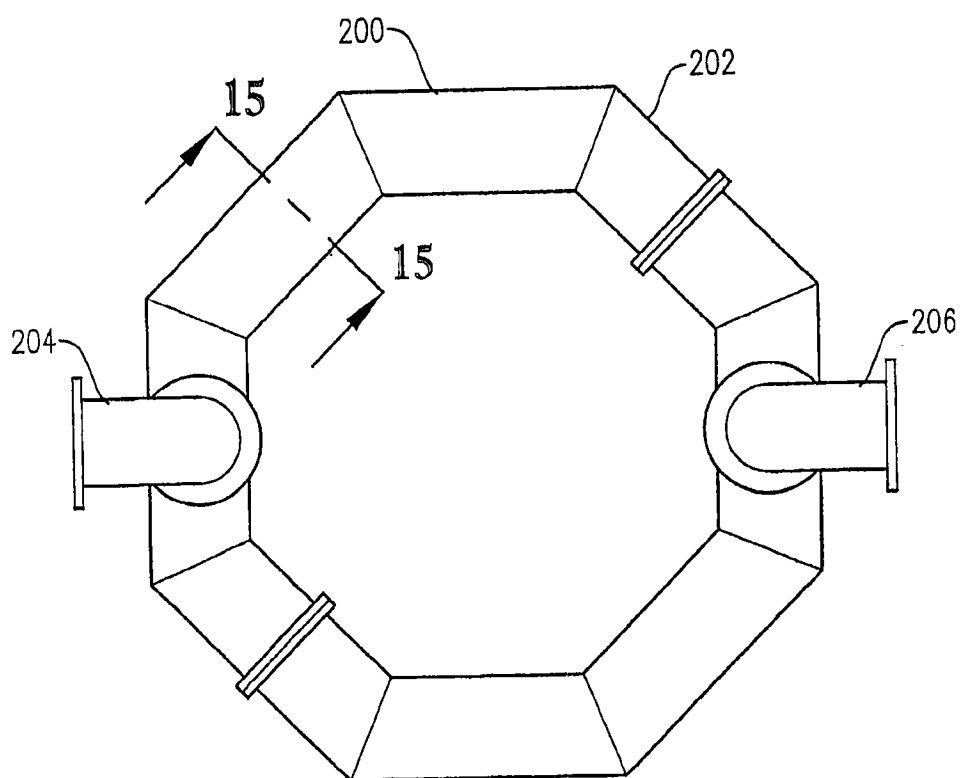


图 13

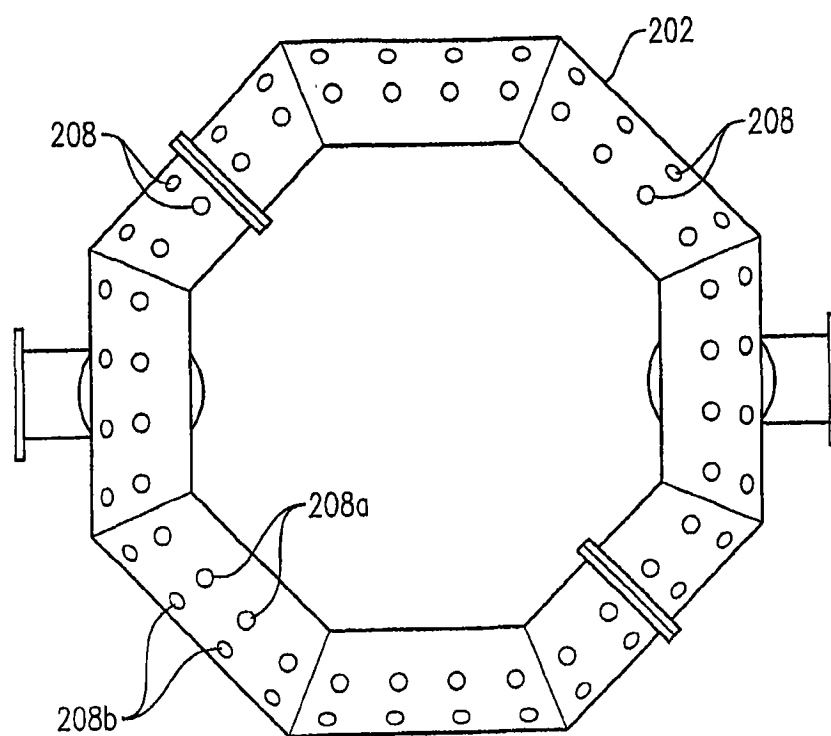


图 14

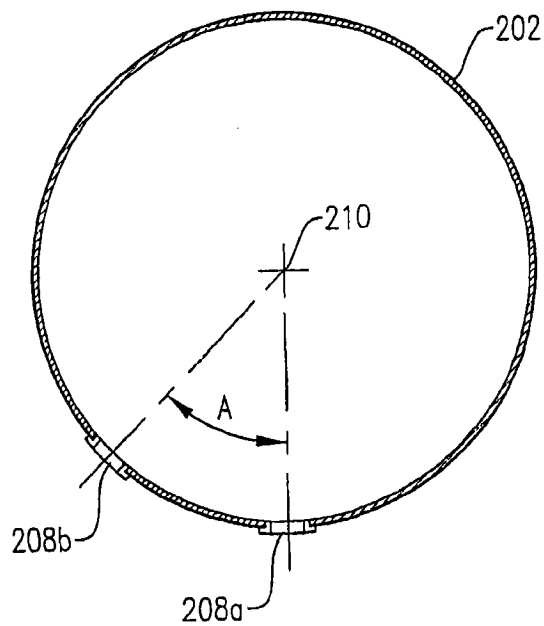


图 15

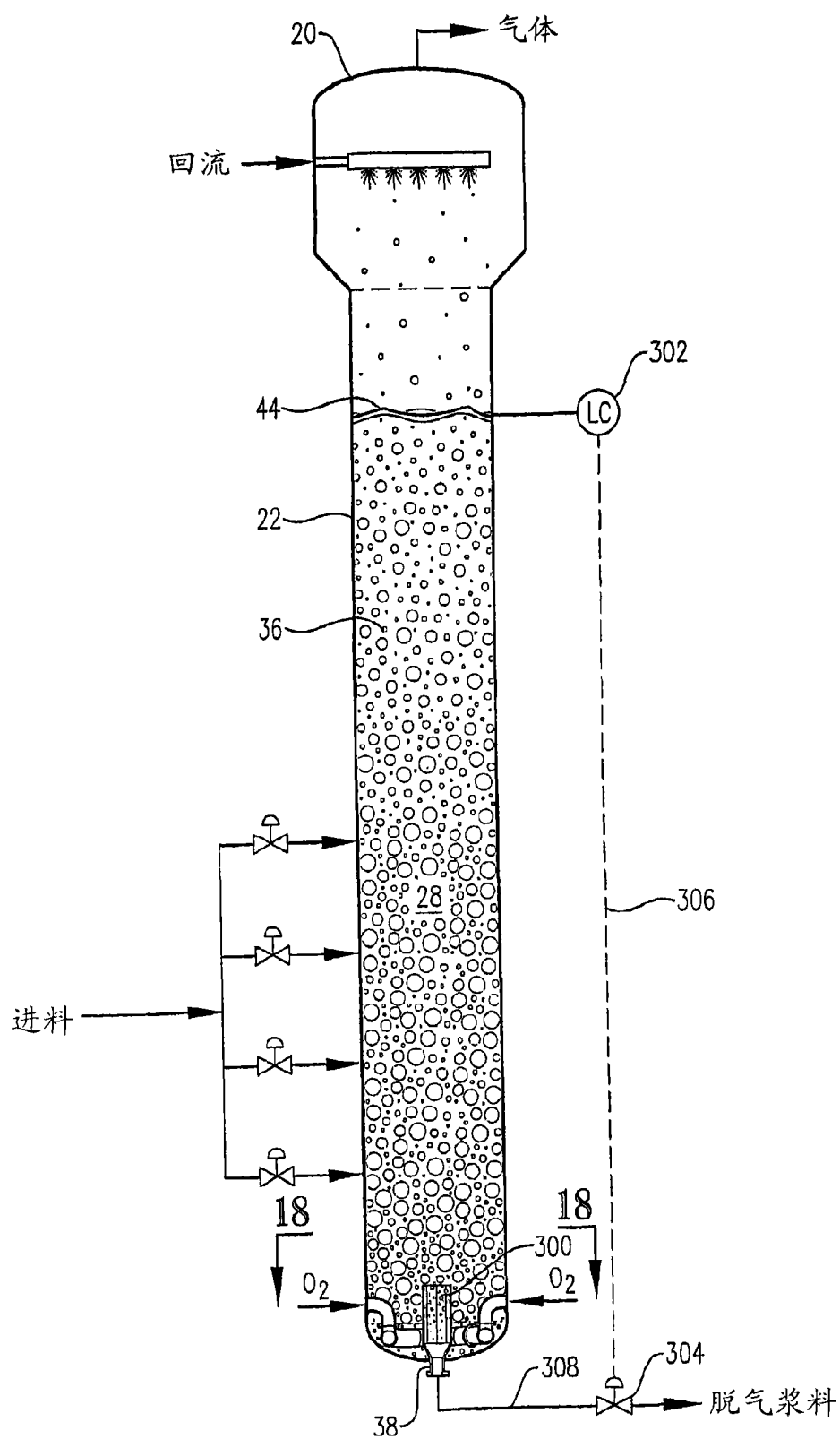
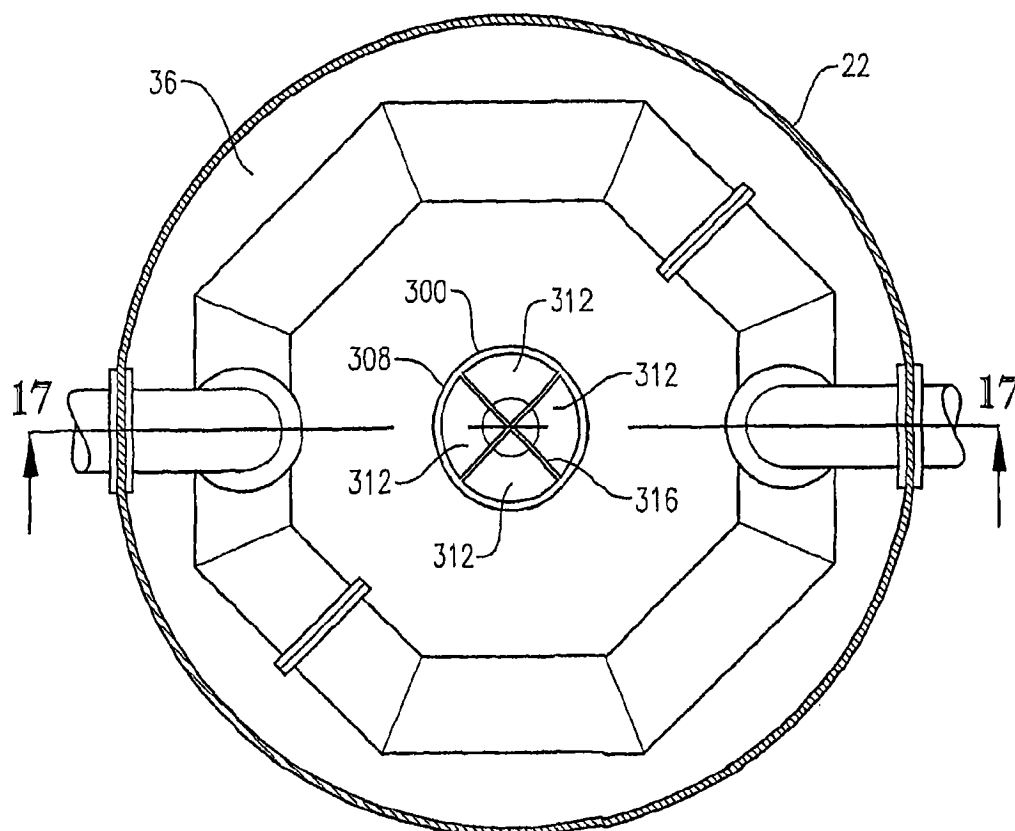
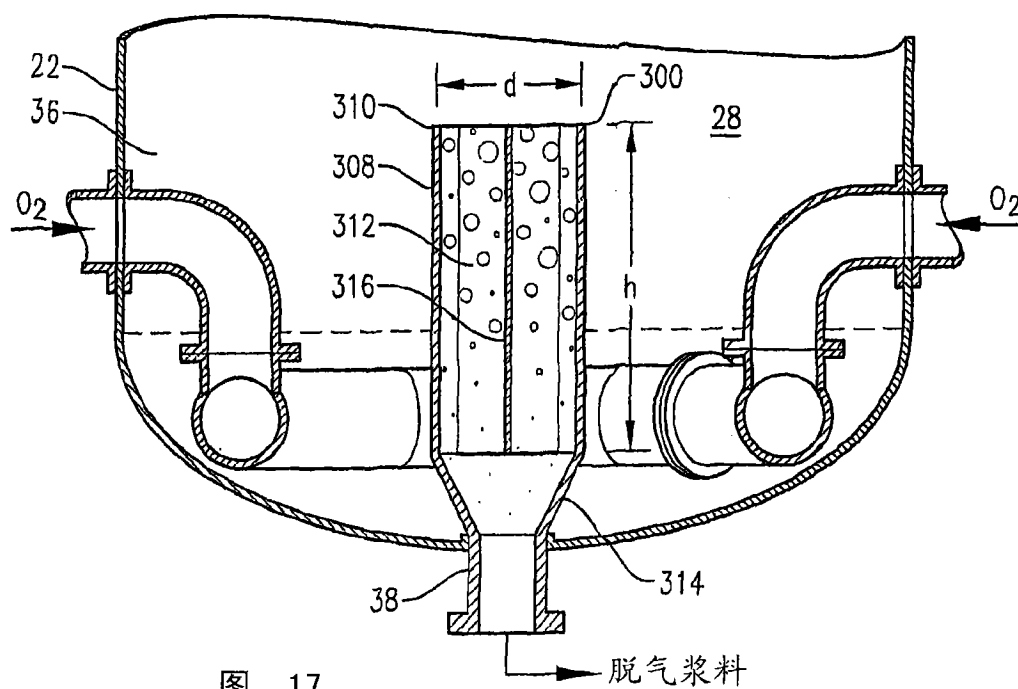


图 16



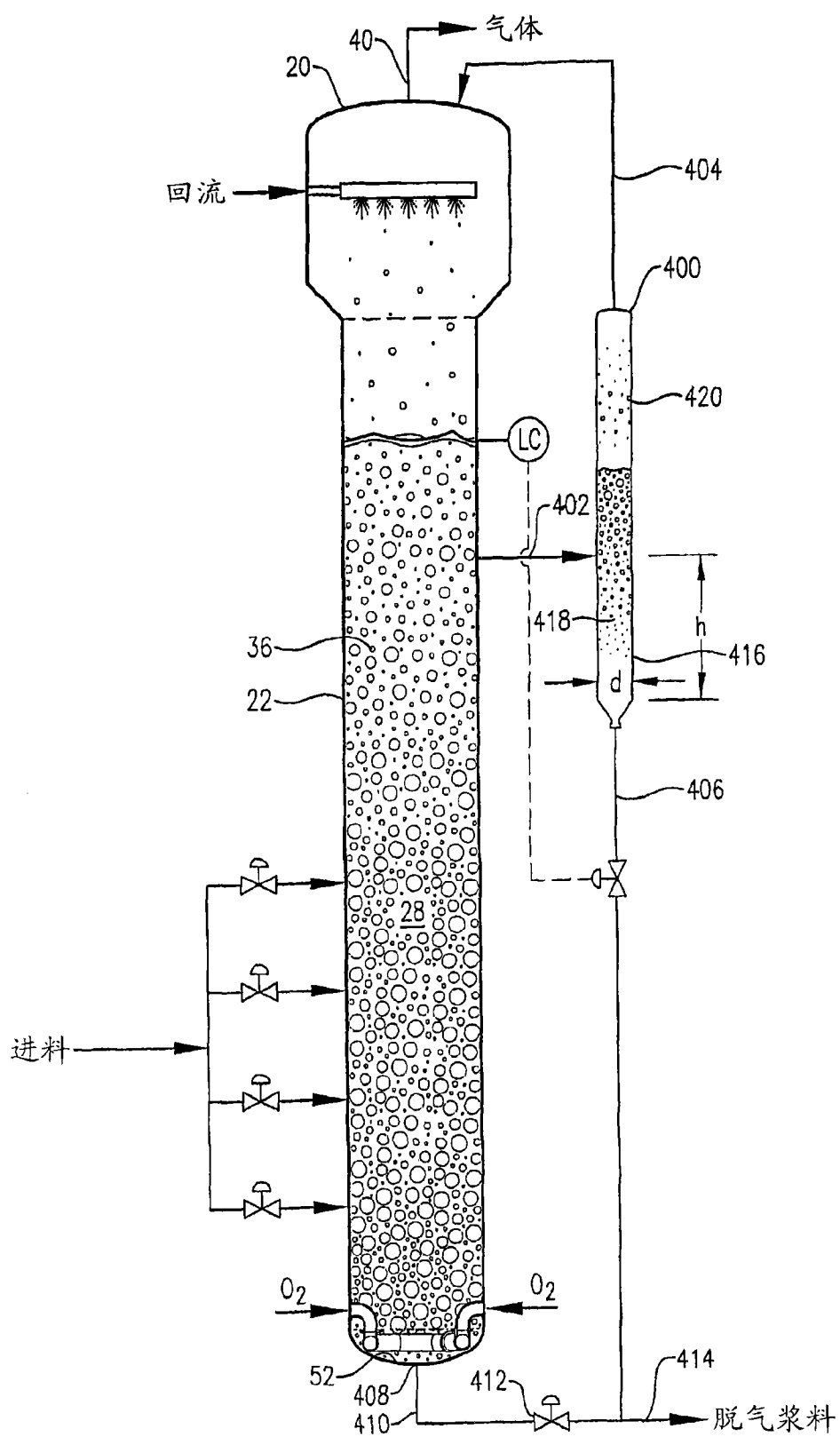


图 19

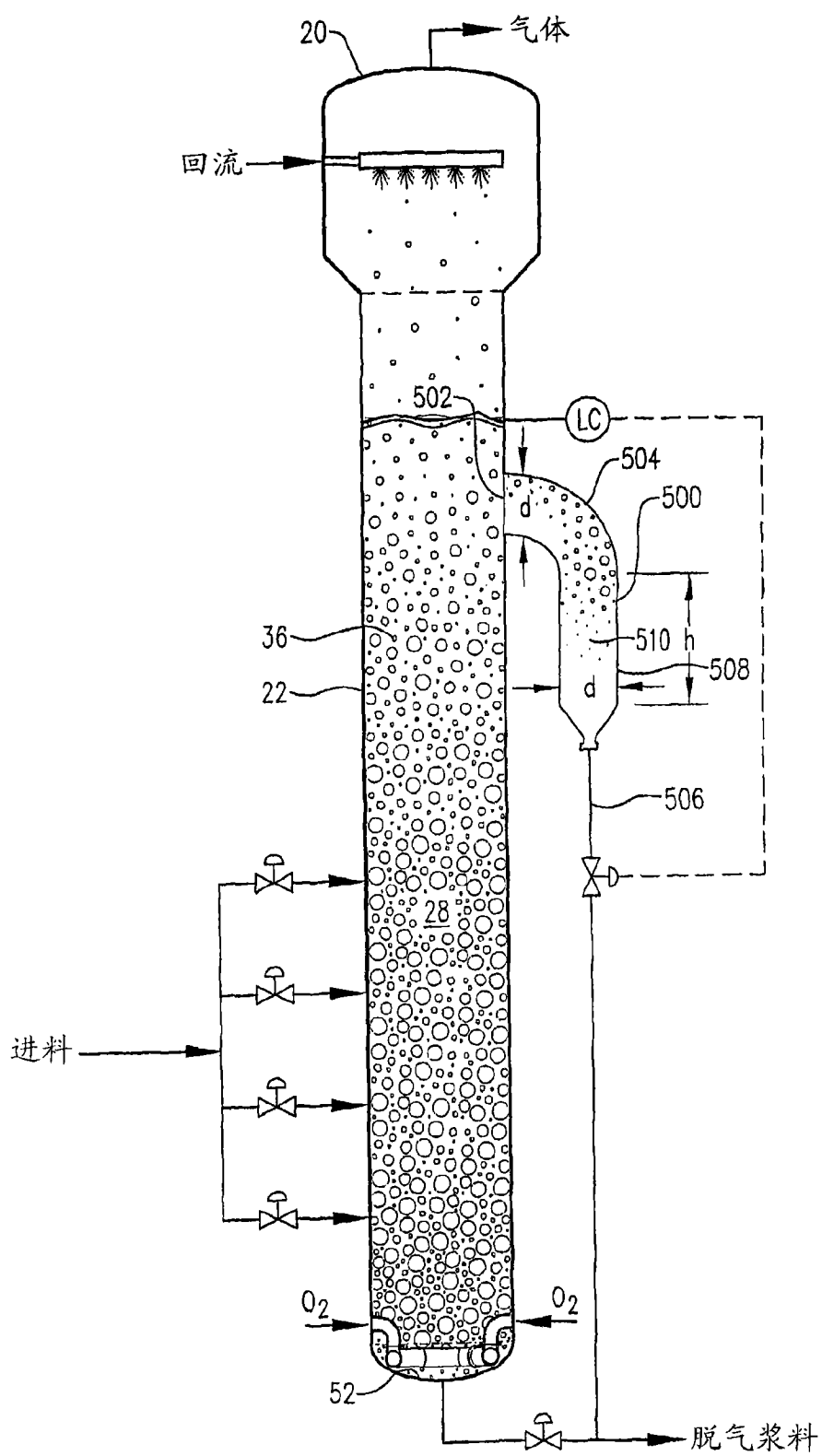


图 20

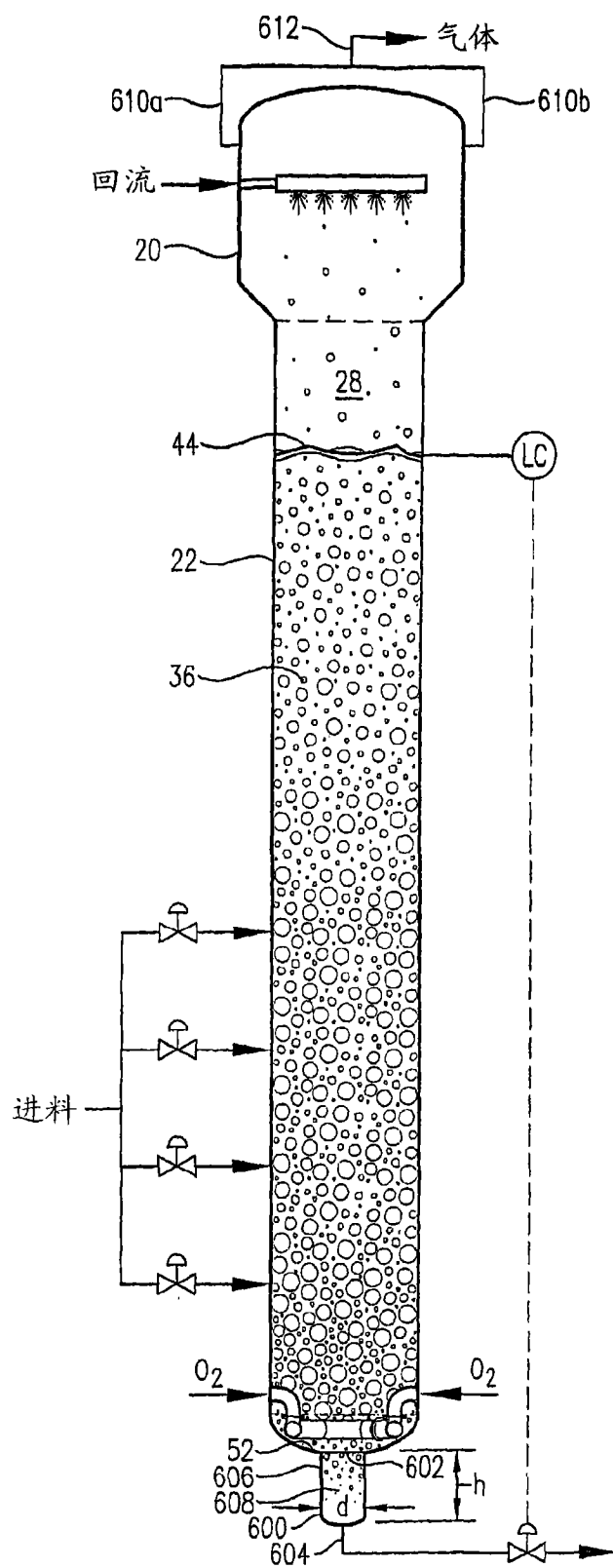
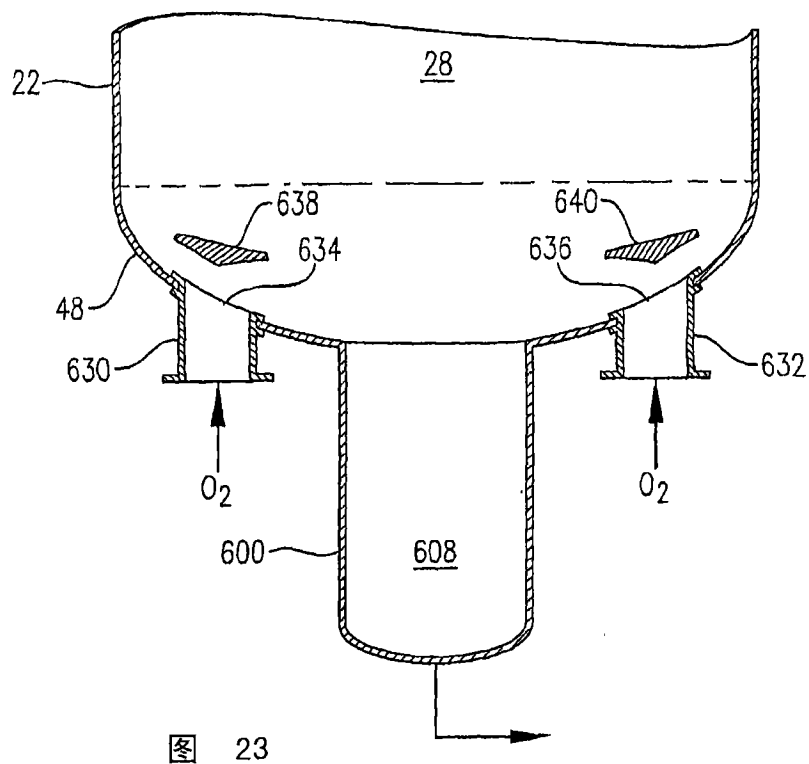
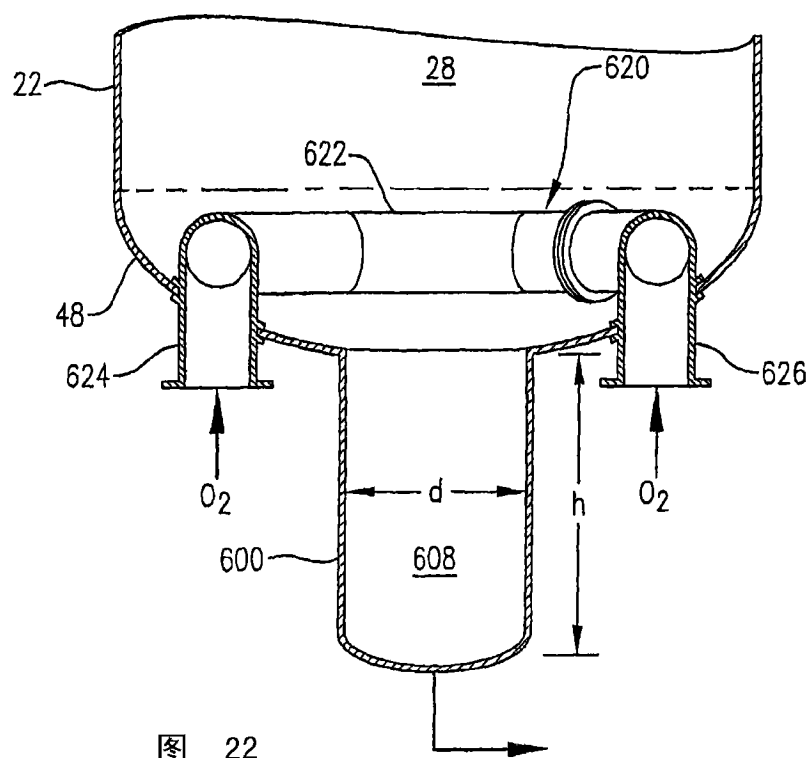


图 21



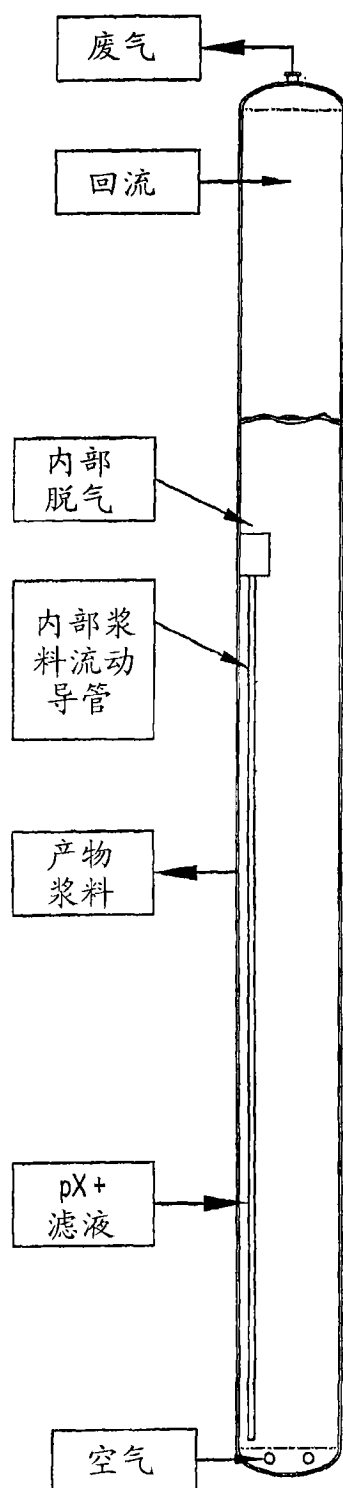


图 24

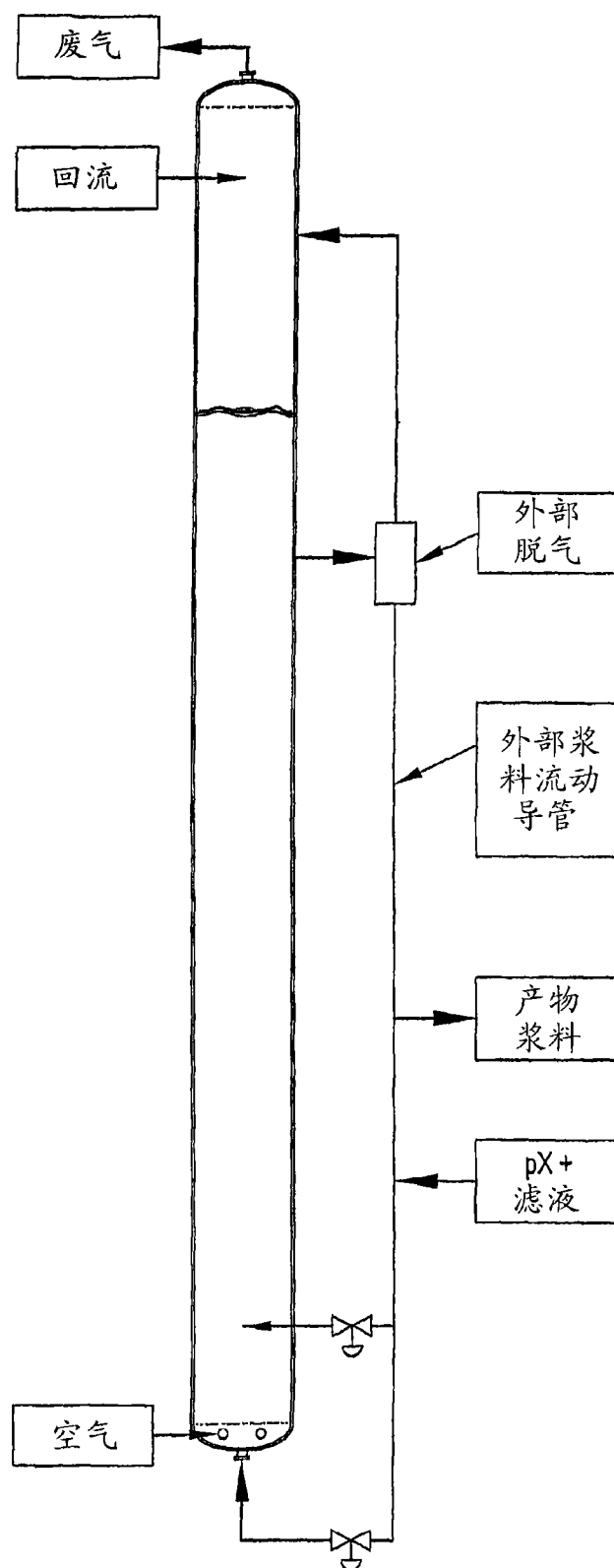


图 25

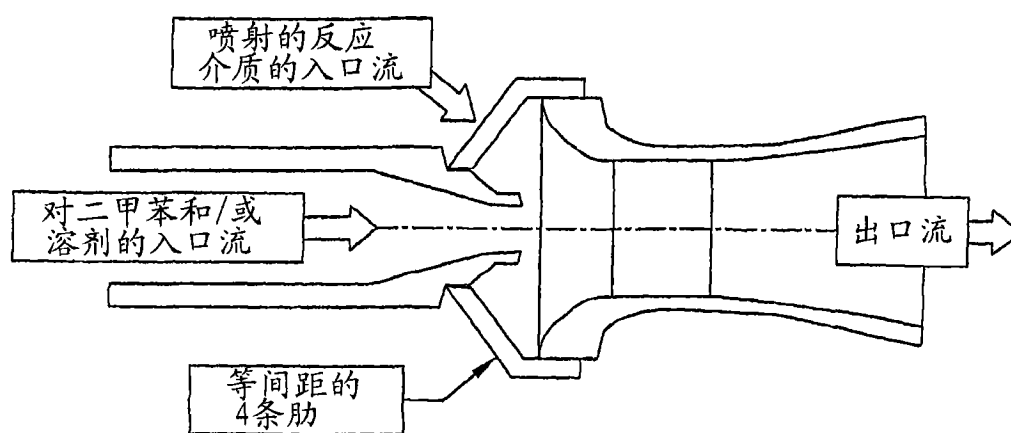


图 26

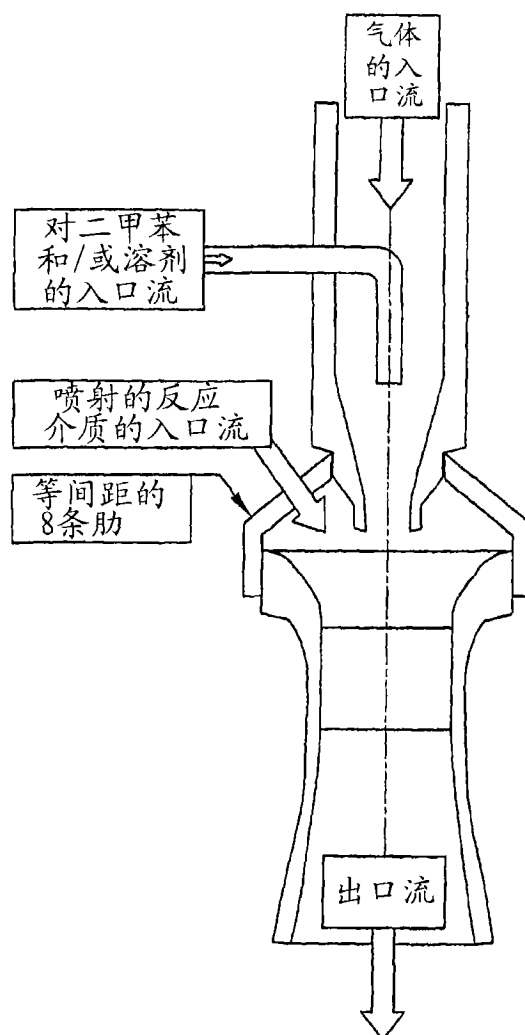


图 27

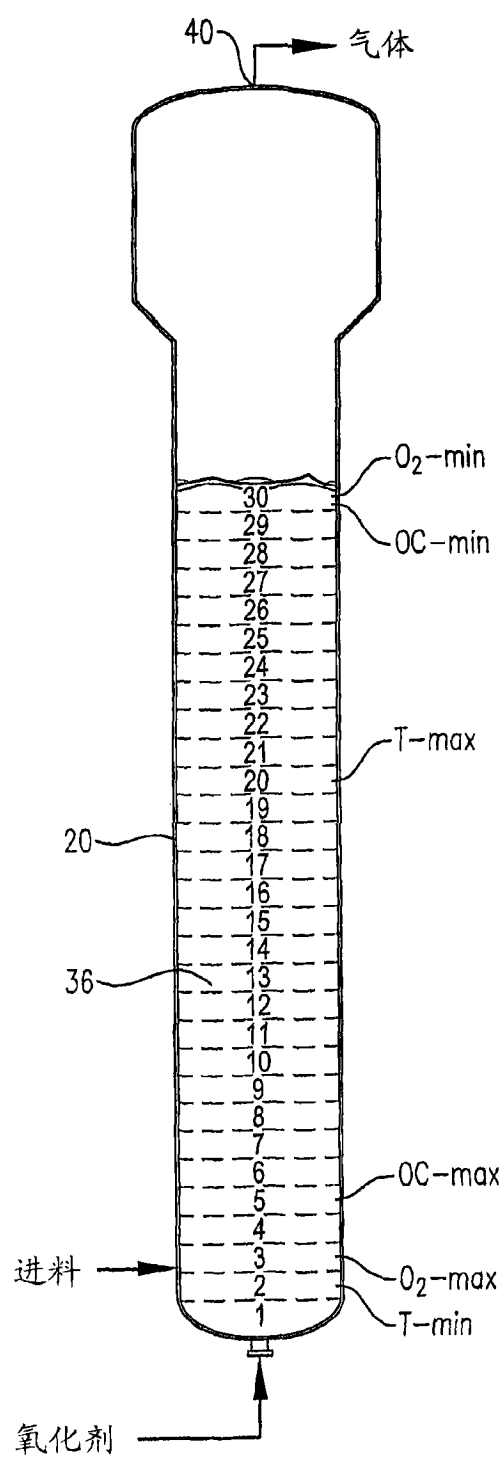


图 28

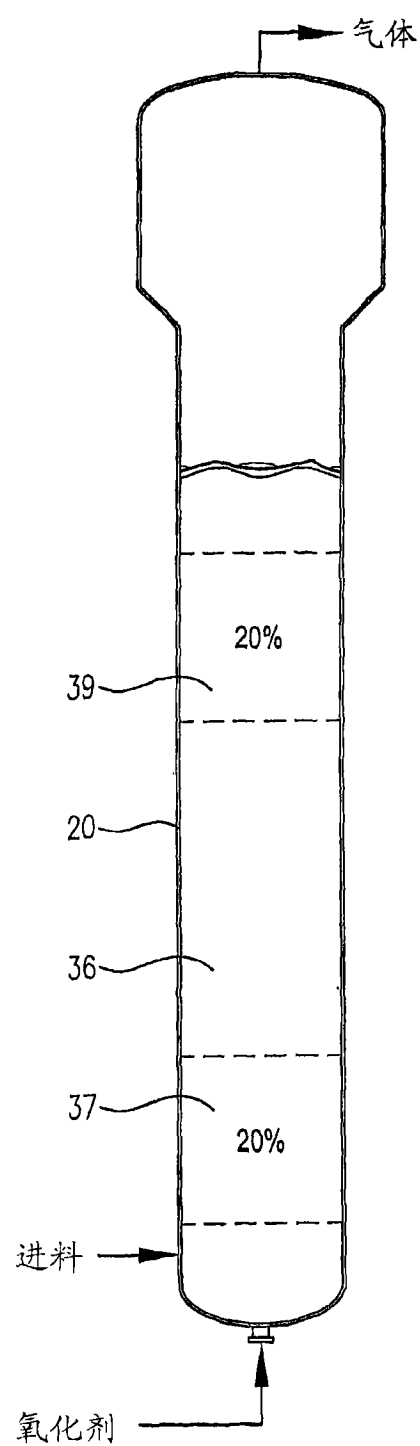


图 29

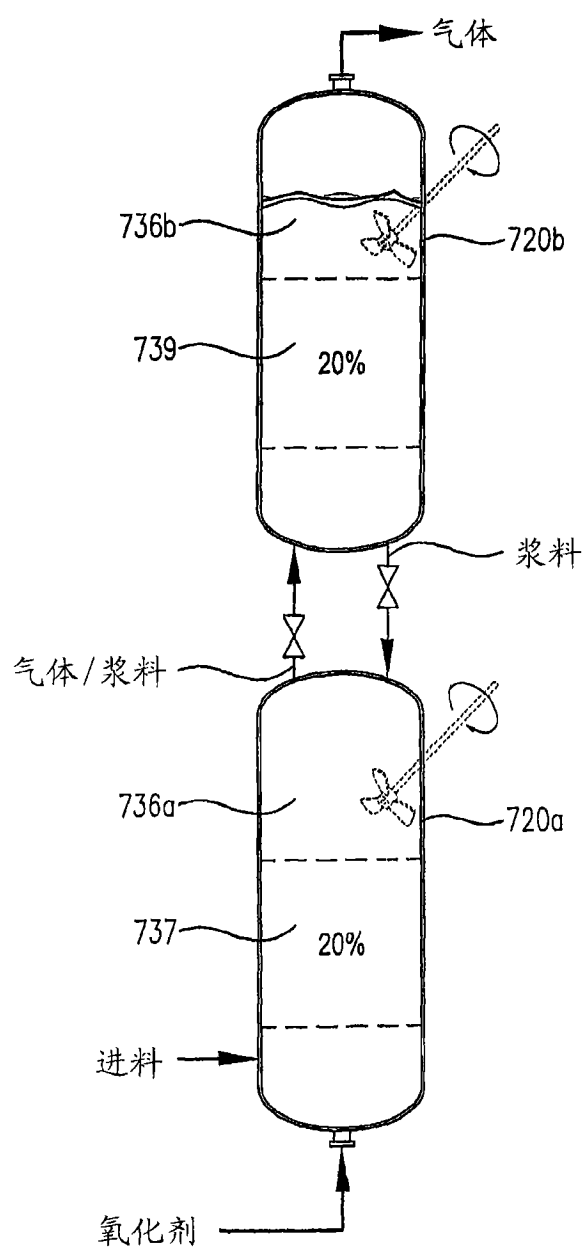


图 30

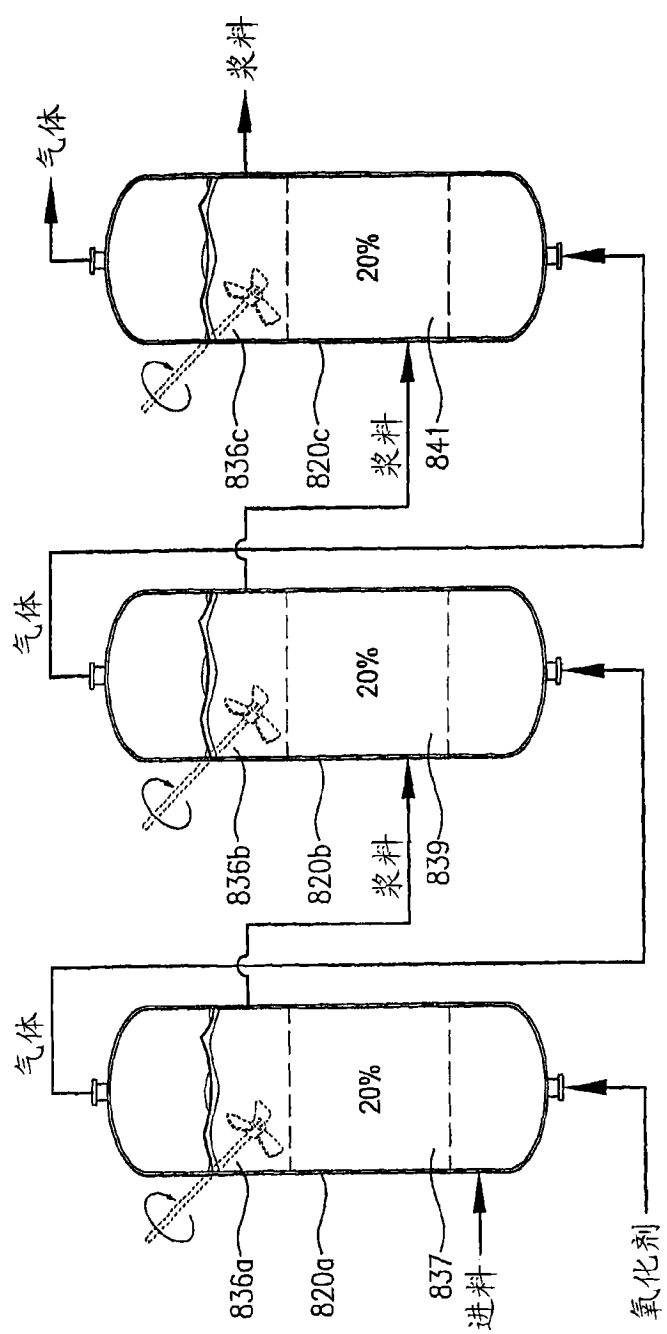


图 31

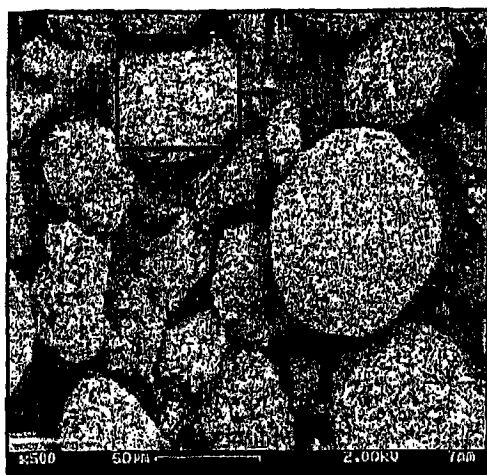


图 32A

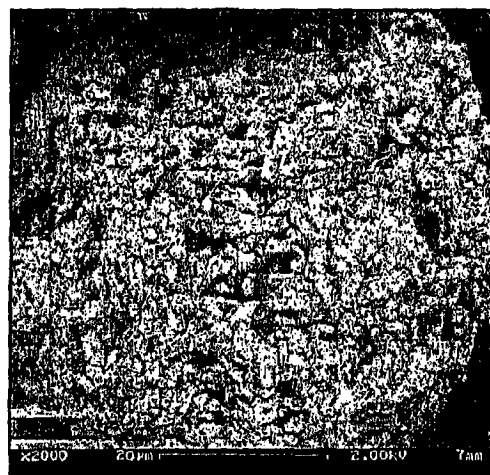


图 32B

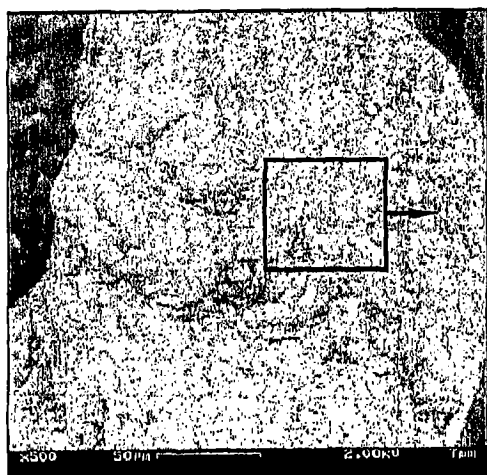


图 33A

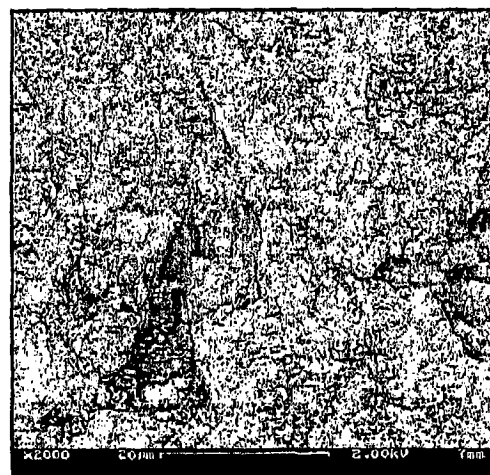


图 33B

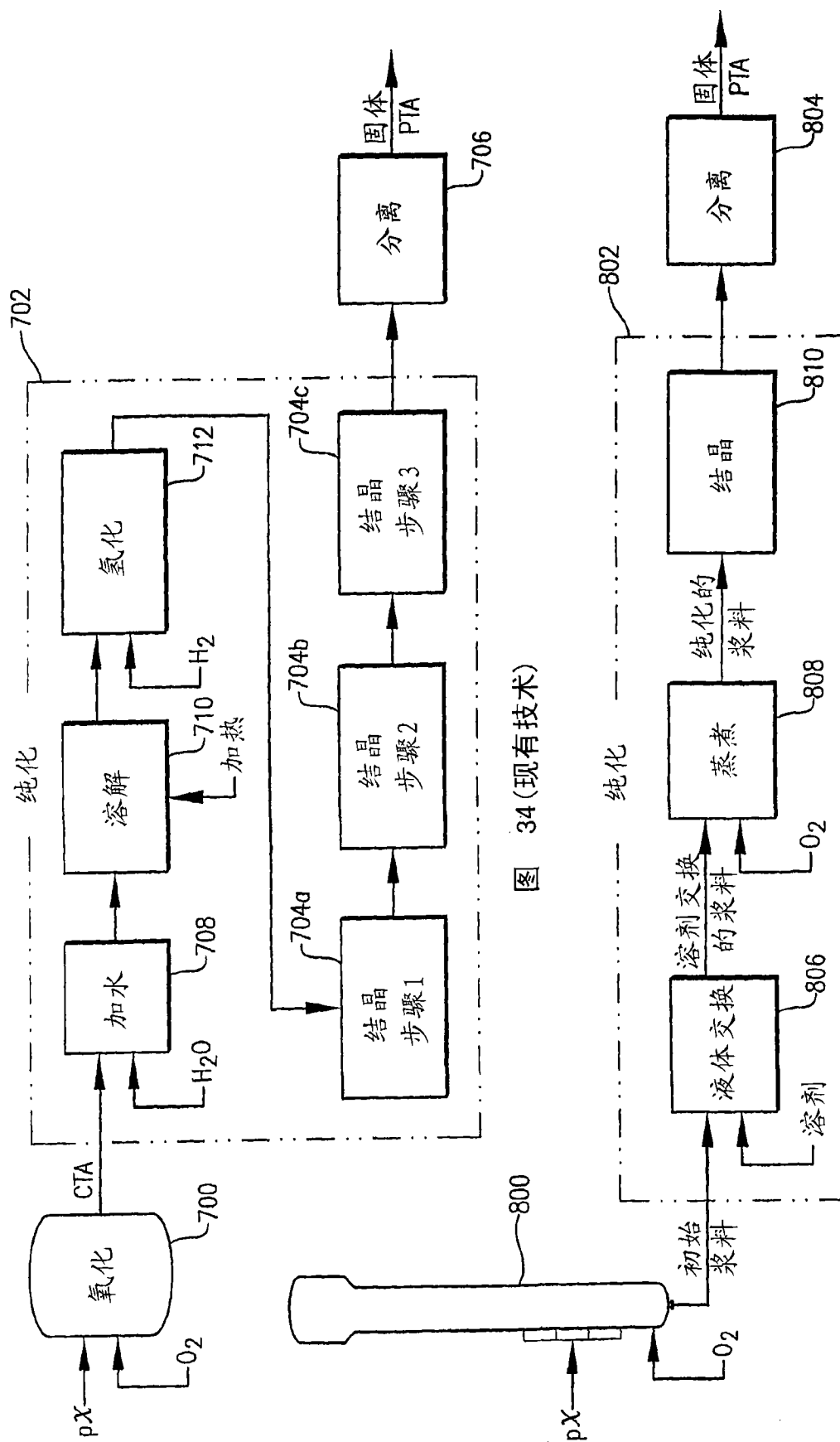


图 34 (现有技术)

图 35