



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 14 456 T2 2006.07.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 349 824 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 14 456.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/19960**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 946 662.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/055467**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 51/265 (2006.01)**
C07C 63/26 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

757458	10.01.2001	US
757455	10.01.2001	US
PCT/US01/00825	11.01.2001	WO
PCT/US01/00826	11.01.2001	WO
884184	19.06.2001	US
884381	19.06.2001	US

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**TURNER, John Arthur, Stokesley, Yorkshire TS9
5AS, GB; HOUSLEY, Samuel Duncan, Cleveland
TS15 0JG, GB**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER OXIDATIONSREAKTORPRODUKTIONSKAPAZITÄT**

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

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

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Nennleistung eines kommerziellen Oxidationsreaktors. Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Beseitigung der Engpässe bei einem kommerziellen Reaktorsystem des Typs, wie er für die katalytische Flüssigphasenoxidation von Paraxylyl zur Erzeugung von Terephthalsäure Anwendung findet.

[0002] Praktisch die gesamte Terephthalsäure wird auf kommerzieller Basis durch katalytische Luftoxidation von Paraxylyl in Flüssigphase erzeugt. Bei kommerziellen Prozessen gelangen Essigsäure als Lösemittel und ein mehrwertiges Schwermetall oder -Metalle als Katalysator zur Anwendung. Die am weitesten verbreiteten Schwermetallkatalysatoren sind Cobalt und Mangan, wobei Brom als eine erneuerbare Quelle für Freie Radikale in diesem Prozess verwendet wird.

[0003] Essigsäure, Luft (molekularer Sauerstoff), Paraxylyl und Katalysator werden kontinuierlich in einem rückvermischten Oxidationsreaktor zugeführt, der bei 175° bis 225°C und 1.000 bis 3.000 kPa (d.h. 10 bis 30 atm) gehalten wird. Das Beschickungsverhältnis von Essigsäure zu Paraxylyl beträgt typischerweise weniger als 5:1. Luft wird dem Reaktor in Mengen zugegeben, die die stöchiometrischen Anforderungen für eine vollständige Umwandlung des Paraxylyls zu Terephthalsäure überschreiten, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie beispielsweise Farbbildner, auf ein Minimum zu halten. Die Oxidationsreaktion verläuft exotherm und Wärme wird aus dem Reaktor abgeleitet, indem man die Essigsäure als Lösemittel verdampfen lässt. Der entsprechende Dampf wird kondensiert und der größte Teil des Kondensats zu dem Reaktor refluxiert, wobei einiges vom Kondensat zur Einstellung der Wasserkonzentration in dem System abgezogen wird (zwei Mol Wasser werden pro Mol Paraxylyl gebildet, das zu Terephthalsäure umgesetzt wird). Die Verweilzeit im Reaktor beträgt im typischen Fall 30 Minuten bis 12 Stunden und hängt von dem Prozess ab. In Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen des Oxidationsreaktors, wie beispielsweise Temperatur, Katalysatorkonzentration und Verweilzeit, kann ein erheblicher Abbau des Lösemittels und Präkursors auftreten, was wiederum die Betriebskosten des Prozesses erhöhen kann.

[0004] Der Abgang, d.h. Reaktionsprodukt aus dem Oxidationsreaktor, ist eine Aufschlammung von rohen Terephthalsäure(TA)-Kristallen in Essigsäure. Eine schwerwiegende und unerwünschte Verunreinigung in dem rohen TA ist 4-Karboxybenzaldehyd (4-CBA), bei dem es sich um unvollständig oxidiertes

Paraxylyl handelt, obgleich auch p-Tolualdehyd und p-Toluylsäure zusammen mit unerwünschten Farbbildnern vorhanden sein können. Die Aufschlammung von rohen Terephthalsäure-Kristallen wird weiterverarbeitet (z.B. durch Nachoxidation und/oder Hydrierung gereinigt) und nach etablierten Methoden gewonnen (z.B. durch Filtration, Waschen und Trocknen).

[0005] Die vorliegende Erfindung gewährt ein zuverlässiges und erschwingliches Verfahren zum Erhöhen der Produktionsleistung eines konventionellen Terephthalsäure-Prozesses bis zu 100 % durch einer Erhöhung der Kapazität des Reaktorsystems, d.h. einen "Debottlenecking" des Reaktorsystems. Das "Debottlenecking" wird nach der vorliegenden Erfindung mit Hilfe einer wirksamen Stufentrennung der Oxidationsreaktion unter Nutzung einer ersten Reaktionszone erzielt, d.h. dem ersten Reaktor, gefolgt von einer zweiten Reaktionszone, d.h. dem bestehenden konventionellen Reaktor.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der Produktionskapazität eines Oxidationsreaktors für die katalytische Flüssigphasenoxidation von Paraxylyl. Zulaufseitig zu dem konventionellen Reaktor ist eine erste Reaktionszone oder erster Reaktor angeordnet, wobei das Verfahren entsprechend den hintereinander geschalteten Schritten ausgeführt wird: Zuführen der Reaktionsteilnehmer und einschließend eines geeigneten Lösemittels, bei dem es sich um Essigsäure handelt, zu der ersten Reaktionszone bei erhöhtem Druck, wobei das Lösemittelverhältnis (d.h. das Masseverhältnis von Essigsäure zu Paraxylyl) und die Sauerstoffaufnahme in einer solchen Weise kontrolliert werden, dass jegliche Terephthalsäure, die sich bildet, in Lösung bleibt; und anschließendes Zuführen des resultierenden Reaktionsmediums zu der zweiten, d.h. konventionellen, Oxidationsreaktionszone.

[0007] Das Verfahren umfasst:

- (a) Erzeugen eines Essigsäure und Oxidationskatalysator aufweisenden Aufgabestroms bei einem Druck im Bereich von mindestens etwa 2.000 kPa bis zu 20.000 kPa;
- (b) den Aufgabestrom mit Sauerstoff versetzen;
- (c) kontinuierliches und gleichzeitiges Zuführen des (1) mit Sauerstoff versetzten Aufgabestroms und des (2) Paraxylyls zu der ersten Reaktionszone, um ein Reaktionsmedium zu erzeugen, worin das Masseverhältnis von Essigsäure zu Paraxylyl im Bereich von 10 ... 20:1 liegt;
- (d) Beschränken der Sauerstoffaufnahme in dem Reaktionsmedium in der ersten Reaktionszone auf einen Wert, der kleiner ist als 50 % des zur vollständigen Umwandlung des vorhandenen Paraxylyls zu Terephthalsäure erforderlichen Sauer-

stoffes;

(e) Zuführen des Reaktionsmediums zu einer zweiten Reaktionszone, der bereits vorhandene kommerzielle Reaktor, während gleichzeitig der Druck des Reaktionsmediums bis auf einen Wert im Bereich von 1.000 kPa bis unterhalb von 2.000 kPa verringert wird.

[0008] Die aus der zweiten Reaktionszone resultierende Terephthalsäure, bei der es sich typischerweise um eine Aufschlammung von Terephthalsäure-Kristallen handelt, lässt sich weiterverarbeiten und mit Hilfe eines beliebigen einfachen Verfahrens gewinnen.

[0009] Das bevorzugte Masseverhältnis von Essigsäure zu Paraxylol beträgt in Bezug auf Wirtschaftlichkeit und Betriebsfähigkeit des Prozesses 13 bis 16:1. Die Sauerstoffaufnahme in der ersten Reaktionszone ist auf einen Wert unterhalb von 50 % des für die vollständige Umwandlung des vorhandenen Paraxylols zu Terephthalsäure erforderlichen Sauerstoffes begrenzt, um zu verhindern, dass wesentliche Mengen an TA gebildet werden und Feststoffe ausgefällt werden. Die Sauerstoffaufnahme wird bevorzugt im Bereich von 30 bis 40 % des für die vollständige Umwandlung des vorhandenen Paraxylols erforderlichen Sauerstoffes liegen.

[0010] Die Sauerstoffaufnahme in der ersten Reaktionszone wird mit Hilfe einer oder mehrerer der folgenden Methoden kontrolliert: (i) Die Sauerstoffzufuhr innerhalb eines vorbestimmten Bereichs halten; (ii) die Katalysatorkonzentration innerhalb eines vorbestimmten Bereichs halten; (iii) Beschränken der Verweilzeit (festgelegt als das flüssige Reaktorvolumen, dividiert durch den Reaktordurchsatz) innerhalb der ersten Reaktionszone auf weniger als etwa 6 Minuten, bevorzugt jedoch weniger als 4 Minuten; und (iv) wahlweise Wärme aus dem Reaktionsmedium ableiten, d.h. kühlen, wenn dieses die erste Reaktionszone verlässt, und zwar bis zu einer Temperatur unterhalb von etwa 210°C.

[0011] Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Sauerstoff direkt in einen Aufgabestrom hinein, der Essigsäure und Oxidationskatalysator aufweist, aufgelöst und der mit Sauerstoff angereicherte Aufgabestrom anschließend kontinuierlich und gleichzeitig mit Paraxylol in die erste Oxidationsreaktionszone eingeführt, bei der es sich um eine Reaktionszone mit Pfropfenströmung handelt. Unmittelbar beim Eintritt in die erste Reaktionszone wird das Paraxylol gründlich mit der an Sauerstoff angereicherten Essigsäure gemischt, um dadurch die Reaktion einzuleiten. Durch Kontrollieren der Sauerstoffzufuhr, der Katalysatorkonzentration, der Verweilzeit und gegebenenfalls der Temperatur der ersten Reaktionszone ist es möglich, die Sauerstoffaufnahme innerhalb der Reaktionszone bis auf

einen Wert zu kontrollieren, d.h. zu beschränken, der kleiner ist als 50 % des für die vollständige Umwandlung des vorhandenen Paraxylols zu Terephthalsäure erforderlichen Sauerstoffes. Das Reaktionsmedium aus der ersten Reaktionszone wird sodann dem zweiten, konventionellen vorhandenen Reaktor zugeführt.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0012] [Fig. 1](#) ist eine vereinfachte schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung;

[0013] [Fig. 2](#) ist eine vereinfachte schematische Darstellung eines alternativen Prozessschemas, wie es in [Fig. 1](#) gezeigt ist, worin ein rückvermischter Reaktor veranschaulicht wird.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, dass es möglich ist, bei Ausführung einer katalytischen Flüssigphasenoxidation von Paraxylol in Gegenwart eines Essigsäure-Lösemittels die Oxidationsreaktion auf kommerzieller Basis aufzuteilen in eine erste Reaktionszone mit hohem Druck und hohem Lösemittelanteil, gefolgt von einer zweiten, konventionelleren Reaktionszone, wodurch die Prozesskapazität, der Wirkungsgrad und die Produktqualität wesentlich verbessert werden können. Die vorliegende Erfindung bezieht sich speziell auf die Erhöhung der Kapazität konventioneller Oxidationsreaktoren, d.h. auf ein "Debottlenecking" kommerziell arbeitender Produktionsanlagen, wodurch eine erste Reaktionszone vor dem konventionellen Reaktor angeordnet werden kann und die resultierende Leistung des gestaffelten Systems bis zu 70 % mühelos ohne wesentliches Investitionskapital erhöht werden kann, das anderenfalls bei einem neuen und/oder größeren und/oder neu konzipierten konventionellen Reaktor erforderlich wäre.

[0015] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die erste Reaktionszone ein Reaktor mit Pfropfenströmung. Der Begriff "Reaktor mit Pfropfenströmung" wird hierin verwendet, um eine in der Regel langgestreckte oder röhrenförmige Reaktionszone festzulegen, in der ein rasches und gründliches Radialmischen der Reaktionsteilnehmer erfolgt, wenn sie durch das Rohr oder die Leitung strömen. Die Erfindung soll jedoch jede beliebige Reaktorkonfiguration umfassen, die einer Reaktionszone mit Pfropfenströmung nahe kommt. Gemäß einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kann der erste Reaktor ein rückvermischter Reaktor sein, was einen stark gemischten Reaktor bedeutet, wie beispielsweise ein Rührkesselreaktor oder ein Blasen-säulenreaktor. Bei allen Reaktortypen, die sich als die

erste Reaktionszone gemäß der Erfindung charakterisieren lassen, besteht die Sauerstoffzufuhr dazu im Wesentlichen aus reinem gasförmigen Sauerstoff. Die erste Reaktionszone ist ferner gekennzeichnet durch ein relativ hohes Masseverhältnis von Essigsäure zu Paraxylol, das im Bereich von 10 bis 20:1 liegt, und durch einen relativ hohen Druck von beispielsweise im Bereich von mindestens 2.000 kPa bis zu 20.000 kPa. Der Arbeitsdruck des ersten Reaktors wird so gewählt, dass in der ersten Reaktionszone keine Dampfphase vorhanden ist, d.h. die erste Reaktionszone ist nicht siedend. Die erste Reaktionszone wird wahlweise, zur Beschränkung der Temperatur des Reaktionsmediums bei dessen Verlassen der ersten Reaktionszone bis auf weniger als 210°C, gekühlt.

[0016] Das Verfahren wird in Gegenwart eines Oxidationskatalysatorsystems ausgeführt, das homogen oder heterogen sein kann. Normalerweise wird ein homogener Katalysator verwendet und aus einer oder mehreren Schwermetallverbindungen ausgewählt, wie beispielsweise Cobalt-, Mangan- und/oder Zirkoniumverbindungen. Darüber hinaus wird in dem Katalysator normalerweise auch ein Promotor für die Oxidation einbezogen sein, wie beispielsweise Brom. Die Katalysatormetalle und der Oxidationspromotor bleiben während des gesamten Prozesses im Großen und Ganzen in Lösung und werden nach der Gewinnung des Produktes als eine Lösung zurückgewonnen und in den Kreislauf zurückgeführt und mit frischem Katalysator aufbereitet.

[0017] Der Aufgabestrom zu der ersten Reaktionszone enthält typische Komponenten des Oxidationskatalysators (z.B. Co, Mn, Br), jedoch um einen Faktor von etwa 3 bis 5 bezogen auf die Katalysatorkonzentration in der in den Kreislauf zurückgeführten Mutterlauge aus der Produktgewinnung verdünnt. Die Katalysatorkonzentration wird anschließend auf konventionellere Werte der Katalysatorkonzentration angehoben, wenn Lösemittel verdampft wird und über Kopf in der zweiten Reaktionszone abgezogen wird. Die Gesamtkonzentration der Katalysatormetalle in der ersten Reaktionszone wird im typischen Fall im Bereich von 150 bis 1.000 ppm (Gewicht/Gewicht) liegen, während die Konzentration der Katalysatormetalle in der zweiten Reaktionszone im typischen Fall im Bereich von 500 bis 3.000 ppm (Gewicht/Gewicht) liegen wird. Es ist beobachtet worden, dass bei Verwendung eines Systems mit Co- und Mn-Metallkatalysatoren und in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration eine Gesamtkonzentration der Katalysatormetalle in der ersten Reaktionszone größer als 200 ppm (Gewicht/Gewicht) eine zufriedenstellende Wirksamkeit und Selektivität ergibt. Vorzugsweise sollte jedoch die Gesamtkonzentration der Metalle in der ersten Reaktionszone größer sein als 250 ppm (Gewicht/Gewicht).

[0018] Die Oxidationsreaktion läuft stark exotherm ab. In Abhängigkeit von dem Lösemittelanteil in dem ersten Reaktor und der Sauerstoffaufnahme und ohne ein Mittel zum Kühlen der Reaktion könnte die Reaktionswärme die Temperatur des Reaktionsmediums bis zu einem Wert von mehr als 210°C erhöhen. Eine Austrittstemperatur aus dem ersten Reaktor unterhalb von 210°C ist wünschenswert, um ein Essigsäure-Verbrennen auf ein Minimum herabzusetzen. In die erste Reaktionszone kann daher wahlweise eine Kühlschlange einbezogen sein oder eine andere innere oder äußere Vorrichtung, um Wärme in zufriedenstellendem Maße aus dem Reaktor abzuleiten (und dem Reaktionsmedium), um die Austrittstemperatur des Reaktionsmediums auf unterhalb von 210°C zu regeln.

[0019] Durch Kontrolle der Temperatur, der Katalysatorkonzentration, der Verweilzeit im Reaktor und der Aufrechterhaltung der Sauerstoffzufuhr zu der ersten Reaktionszone innerhalb eines vorbestimmten Bereiches wird es möglich, auf einfache Weise die Sauerstoffaufnahme innerhalb des Reaktionsmediums auf einen Wert zu beschränken, der unterhalb von 50 % der für die vollständige Umwandlung des vorhandenen Paraxylols zu Terephthalsäure erforderlichen Sauerstoffes liegt.

[0020] Entscheidend ist die Vermeidung einer Ausfällung von fester Terephthalsäure (TA) in der ersten Reaktionszone auf irgendwelchen Kühlflächen. Die TA-Erzeugung wird durch beschränkte Sauerstoffaufnahme begrenzt und die TA-Ausfällung im Inneren der ersten Reaktionszone vermieden, indem im Reaktionsmedium ein hohes Verhältnis von Essigsäure zu Paraxylol aufrechterhalten wird und indem ein entsprechendes Kühlmittel gewählt wird (z.B. siedendes Wasser) und Kühlmaßnahmen getroffen werden, mit denen vermieden wird, dass sich an irgendeiner Stelle im Inneren des Reaktionsmediums kalte Stellen bilden.

[0021] Beim Austritt aus der ersten Reaktionszone wird der Druck des Reaktionsmediums gleichzeitig mit der Zuführung zu dem vorhandenen konventionellen Oxidationsreaktor herabgesetzt. Bei diesem Reaktor handelt es sich typischerweise um einen Rührkesselreaktor, wobei dieser beispielsweise auch ein Blasensäulenreaktor sein kann. Die Druckverminderung kann einfach dadurch erreicht werden, dass das Reaktionsmedium durch ein oder eine Mehrzahl von Druckentspannungsventilen geleitet wird, die an der Peripherie des Reaktors angeordnet sind. Die besten Ergebnisse sind dann erhalten worden, wenn das Reaktionsmedium rasch beim Eintritt in den zweiten Reaktor verteilt wurde. Eine schnelle Verteilung kann unter Anwendung etablierter Methoden des Verteilens von Paraxylol enthaltenden Beschickungen in konventionellen Reaktoren erzielt werden. In einem Rührkesselreaktor würde dieses bei-

spielsweise das Eindüsen des Reaktionsmediums in den Reaktor unterhalb der Flüssiglinie in unmittelbarer Nähe zu dem Austritt aus einem Impellerrührer bedeuten. Die rasche Verteilung des Reaktionsmediums lässt sich in einem Blasensäulenreaktor durch Eindüsen des Reaktionsmediums in unmittelbarer Nähe zu den Luftzufuhren erreichen.

[0022] Bezug nehmend nun auf die Zeichnungen ist [Fig. 1](#) eine vereinfachte schematische Darstellung eines Reaktorsystems nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

[0023] Die Erfindung wird ausgeführt, indem zunächst ein Aufgabestrom **10** erzeugt wird, der Essigsäure aufweist, Wasser und Oxidationskatalysator. In der Praxis wird der Aufgabestrom eine Mischung aufweisen aus: (i) in den Kreislauf zurückgeführter Essigsäure, in den Kreislauf zurückgeführter Mutterlauge und Katalysator, Leitung **11**; (ii) Reaktorkondensat aus dem zweiten Reaktor, Leitung **12**; und (iii) frisch aufbereiteter Essigsäure, Leitung **13**. Der gemischte Aufgabestrom wird im typischen Fall Katalysatorkomponenten enthalten (z.B. Co, Mn, Br), jedoch im Vergleich zu deren entsprechenden Konzentrationen in dem konventionellen Oxidationsreaktor verdünnt. Wahlweise, obgleich nicht gezeigt, lässt sich die Katalysatorkonzentration in der ersten Reaktionszone kontrollieren, indem ein Teil der Katalysator enthaltenden Mutterlauge, Leitung **11**, die von einem anderen Teil des Prozesses in den Kreislauf zurückgeführt wird, direkt in den zweiten Reaktor **20** eingeführt wird.

[0024] Der gemischte Aufgabestrom **10** wird allgemein eine Temperatur im Bereich von 130° bis 160°C basierend auf die Temperatur der verschiedenen Komponenten haben, welche den Aufgabestrom bilden. Eine Temperatur im Bereich von 130° bis 60°C hat sich für die Einleitung der Oxidationsreaktion als zufriedenstellend erwiesen.

[0025] Der Druck des gemischten Aufgabestroms **10** wird bis zu einem Wert im Bereich von mindestens, in der Regel jedoch oberhalb von 2.000 kPa mit Hilfe jeder beliebigen, geeigneten Vorrichtung **14** zum Pumpen erhöht. Der Druck wird so gewählt, dass der gesamte gasförmige Sauerstoff, der über Leitung **17a** zugeführt wird, leicht in dem Aufgabestrom vor dem ersten Reaktor **30** entsprechend der Darstellung aufgelöst wird. Der gemischte Aufgabestrom mit aufgelöstem Sauerstoff wird sodann gleichzeitig und kontinuierlich in den Reaktor **30** mit Pfropfenströmung zugeführt, wobei Paraxylyl über Leitung **31** zugeführt wird und die Reaktion eingeleitet wird. Das Paraxylyl kann wahlweise mit Essigsäure-Lösemittel vorgemischt sein und die Mischung über Leitung **31** zugeführt werden.

[0026] Obgleich es im Allgemeinen bevorzugt ist, das gesamte Paraxylyl dem ersten Reaktor **30** zuzu-

führen, gilt die Möglichkeit des Umführens eines Teils der Paraxylyl-Beschickung direkt zu dem zweiten Reaktor **20**, als in den Geltungsbereich der Erfindung mit einbezogen. In den Fällen, wo ein Teil der Paraxylyl-Beschickung **31** direkt dem zweiten Reaktor **20** zugeführt wird, wird das resultierende Masseverhältnis von Lösemittel zu Paraxylyl in dem Reaktionsmedium in dem ersten Reaktor in Reaktion auf denjenigen Teil der Paraxylyl-Beschickung nach oben korrigiert, der an dem ersten Reaktor vorbeigeführt wird, so dass das resultierende Masseverhältnis somit einen Wert im Bereich von 80:1 bis zu Werten im Bereich von 100:1 und noch höher erreicht.

[0027] Molekularer Sauerstoff wird in dem gemischten Aufgabestrom unter Verwendung jeder beliebigen geeigneten einzelnen In-line-Mischvorrichtung **33** gemischt, um eine Konzentration an aufgelöstem Sauerstoff in dem gemischten Aufgabestrom von bis zu 3,0 % Gewicht/Gewicht zu erreichen. Die Mischvorrichtung **33** könnte eine In-line-Düse sein, die so angeordnet ist, dass sie Sauerstoff direkt in den Aufgabestrom ausstößt. Statische In-line-Mischer (nicht gezeigt) lassen sich auch zulaufseitig zum ersten Reaktor **30** zur Erleichterung des Mischens anordnen.

[0028] Erfindungsgemäß ist es außerdem möglich, die Einführung von Sauerstoff in Schritten aufzuteilen, d.h. den Sauerstoff an einer Mehrzahl von Stellen entlang der Länge der ersten Reaktionszone **30** einzuführen. Unter stufenweiser Sauerstoffeindüsung wird die örtlich aufgelöste Höchstkonzentration von Sauerstoff verringert, was wiederum den Betriebsdruck des Reaktors abzusenken erlaubt. Die Verringerung des Reaktorbetriebsdruckes reduziert die Kosten des Reaktors, der Förderpumpe, des Sauerstoffkompressors und der dazugehörigen Anlage.

[0029] Die Verweilzeit des Reaktionsmediums in der Reaktionszone **30** mit Pfropfenströmung ist relativ kurz, d.h. sie beträgt weniger als 6 Minuten.

[0030] Der in [Fig. 1](#) gezeigte Reaktor **30** besteht aus einer Röhrenbündelkonstruktion. Das Reaktionsmedium strömt durch die Röhren, während ein Kühlmittel, z.B. unter Druck stehendes Wasser (PW), in die Mantelseite eingeführt wird, wo es siedet und als Dampf (S) abgenommen wird. Um den Verunreinigung-/Rückstand-Aufbau in dem Wassersystem zu kontrollieren, wird eine kleine Wasserspülung (Kessel-Ausblasen, BB) vorgesehen.

[0031] Die Temperatur des Reaktionsmediums wird an seinem Austritt aus dem ersten Reaktor **30** unterhalb von etwa 210°C gehalten, indem der Druck des erzeugten Dampfes geregelt wird und damit dessen Temperatur. Die Regelung der Prozessparameter, wie sie erfindungsgemäß beschrieben werden, macht es möglich, die Sauerstoffaufnahme in das Reaktionsmedium in der ersten Reaktionszone auf

einen Wert zu begrenzen, der kleiner ist als 50 % des für die vollständige Umwandlung des Paraxylols zu TA erforderlichen Sauerstoffes. Damit wird Paraxylol in dem ersten Reaktor **30** hauptsächlich zu TA-Intermediaten umgewandelt, wie beispielsweise p-Tolualdehyd, p-Toluylsäure und 4-CBA. Unter den beschriebenen Prozessbedingungen wird der erste Reaktor keinerlei feste TA erzeugen.

[0032] Obgleich in [Fig. 1](#) ein Reaktor mit Röhrenbündelkonstruktion dargestellt ist, kann der Reaktor **30** jede beliebige geeignete Reaktorkonstruktion mit Vorrichtungen zur wahlweisen Wärmeableitung und wahlweisen mehrfachen Sauerstoffeindüsung. Beispielsweise kann der Reaktor über mehrfache Röhrendurchgänge verfügen mit wahlweiser Sauerstoffeindüsung in das Reaktionsmedium zulaufseitig zu der jeweiligen Röhrenpassage. Alternativ kann der Reaktor ein einzelner gekühlter oder ungekühlter (adiabatisch) Rührkesselreaktor mit Sauerstoffeindüsung zulaufseitig zum/oder in den Reaktor sein. Alternativ kann der Reaktor eine Reihe von gekühlten oder ungekühlten Rührkesselreaktoren mit Sauerstoffeindüsung zulaufseitig zu/oder in den jeweiligen Reaktor sein. Als eine weitere Alternative lässt sich ein rückvermischter Reaktor einsetzen, wie beispielsweise ein Umlaufkessel mit Pumpenkreislauf mit Sauerstoffeindüsung in den Kreislauf und wahlweiser Wärmeableitung aus dem Kreislauf entsprechend der Veranschaulichung in [Fig. 2](#).

[0033] Das aus dem ersten Reaktor **30** mit Pfopfströmung austretende Reaktionsmedium wird über Leitung **19** einem zweiten Reaktor zugeführt, d.h. Oxidationszone **20**, bei der es sich entsprechend der Darstellung um einen konventionellen kontinuierlichen Rührkesselreaktor des in Frage stehenden Prozesses handelt, der Gegenstand des "Debottlenecking" ist. Gleichzeitig wird der Druck des Reaktionsmediums bis auf einen Wert im Bereich von 1.000 kPa bis unterhalb von 2.000 kPa reduziert. Die Druckverminderung kann geeigneterweise erfolgen, indem das Reaktionsmedium durch ein oder eine Mehrzahl von Druckänderungsventilen oder Düsen **21** geführt wird, die an der Peripherie des Reaktors **20** angeordnet sind und dadurch das Reaktionsmedium rasch durch Eindüsung in den Bereich Impellerührers unterhalb der Flüssiglinie des Reaktors verteilen. Die Prozessbedingungen im Inneren des Reaktors **20**, d.h. Temperatur, Druck, Katalysatorkonzentration und Verweilzeit, liegen innerhalb konventioneller Bereiche, obgleich die Sauerstoffaufnahme zur Verringerung der Oxidationsintensität verringert wird.

[0034] In das Reaktionsmedium in dem zweiten Reaktor **20** wird mit Hilfe geeigneter Mittel Frischluft oder Sauerstoff enthaltendes Gas über Leitung **22a** eingeführt und rasch verteilt.

[0035] TA wird unter Erzeugung einer Aufschlammung im Reaktor **20** ausgefällt und kann aus dem Reaktorsystem über Leitung **23** unter Anwendung konventioneller Methoden gewonnen werden. Im Kühler **24** wird Überkopf-Dampf aus Reaktor **20**, der notwendigerweise etwas Essigsäure und Wasser enthalten wird, kondensiert und der größte Teil des Kondensats zurückgeführt, d.h. über Leitung **12** im Recycling für die Aufgabestrom-Aufbereitung zu dem ersten Reaktor **30** zurückgeführt. Ein Teil des Kondensatsstroms aus Essigsäure und Wasser (sogeannter Wasserablauf) wird umgeleitet zu einem Lösemittel-Entwässerungssystem, um das Reaktionswasser zu entfernen. Wahlweise kann, hierin nicht gezeigt, ein Teil des Kondensats zum Reaktor **20** in den Reaktor-Kopfraum über eine Rücklaufschleuder zurückgeführt und/oder zur Reaktionszone über eine separate Zuführungsleitung oder durch Mischen mit dem vorhandenen Aufgabestrom, Leitung **19**, geführt werden.

[0036] Die Erfindung gewährt ein wirtschaftliches und zuverlässiges Verfahren zur stufenweisen Aufteilung der Reaktion der TA-Oxidation, wodurch die Produktionskapazität eines konventionellen einstufigen Oxidationsreaktors eines Typs, wie er in vielen kommerziell betriebenen Terephthalsäure-Prozessen angetroffen wird, um bis zu 100 % erhöht werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erhöhen der Produktionskapazität eines konventionellen Oxidationsreaktors für die katalytische Luftoxidation in Flüssigphase von p-Xylol zu Terephthalsäure, wobei das Verfahren die schrittweise Ausführung der Reaktion entsprechend den folgenden hintereinander geschalteten Schritten umfasst:
 - (a) Erzeugen eines Essigsäure und Oxidationskatalysator aufweisenden Aufgabestroms bei einem erhöhten Druck im Bereich von 2.000 bis zu 20.000 kPa;
 - (b) den Aufgabestrom mit Sauerstoff versetzen;
 - (c) kontinuierliches und gleichzeitiges Zuführen des (1) mit Sauerstoff versetzten Aufgabestroms und des (2) p-Xylols zu einer ersten Reaktionszone, die zulaufseitig zu dem konventionellen Oxidationsreaktor angeordnet ist, um ein Reaktionsmedium zu erzeugen, worin das Masseverhältnis der Essigsäure:p-Xylol im Bereich von 10 bis 20:1 liegt und die Reaktionsprodukte bei ihrer Erzeugung in Lösung gehalten werden;
 - (d) Beschränken der Sauerstoffaufnahme in dem Reaktionsmedium in der ersten Reaktionszone auf einen Wert, der kleiner ist als 50% des zur vollständigen Umwandlung des vorhandenen p-Xylols zu Terephthalsäure erforderlichen Sauerstoffes ist;
 - (e) Zuführen des Reaktionsmediums zu dem konventionellen Oxidationsreaktor, während gleichzeitig der Druck des Reaktionsmediums bis auf einen Wert im Bereich von 1.000 kPa bis 2.000 kPa herabgesetzt

wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die erste Reaktionszone ein Reaktionsapparat mit Pfropfenströmung oder ein rückvermischter Reaktor ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, welches Verfahren die zusätzlichen Schritte umfasst:

- (a) Verdampfen eines Teils der in dem konventionellen Oxidationsreaktor vorhandenen Essigsäure;
- (b) Entfernen des Dampfes aus dem Kopf des Reaktors;
- (c) Kondensieren des Dampfes; und
- (d) einen Teil oder das gesamte Kondensat in den Kreislauf zu dem Aufgabestrom zurückführen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, welches Verfahren den zusätzlichen Schritt des Ableitens eines Teils der p-Xylolbeschickung aus der ersten Reaktionszone zu dem konventionellen Reaktor einschließt, wodurch das resultierende Masseverhältnis von Lösemittel:p-Xylol in dem Reaktionsmedium in der ersten Reaktionszone in Reaktion auf denjenigen Teil der p-Xylolbeschickung nach oben geregelt wird, der um den ersten Reaktor umgeleitet wird, um einen entsprechenden Wert von über 25:1 zu erzielen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

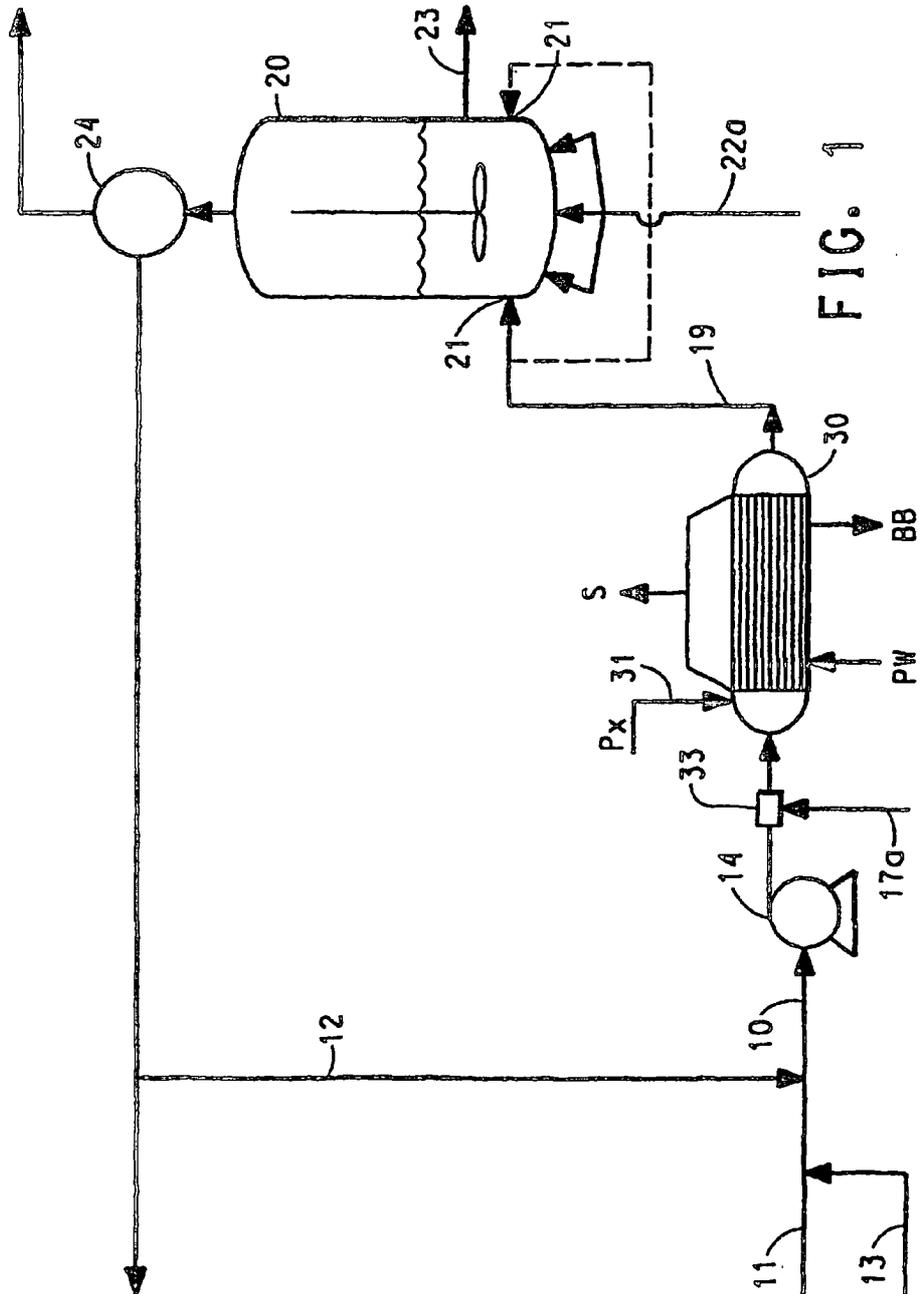


FIG. 1

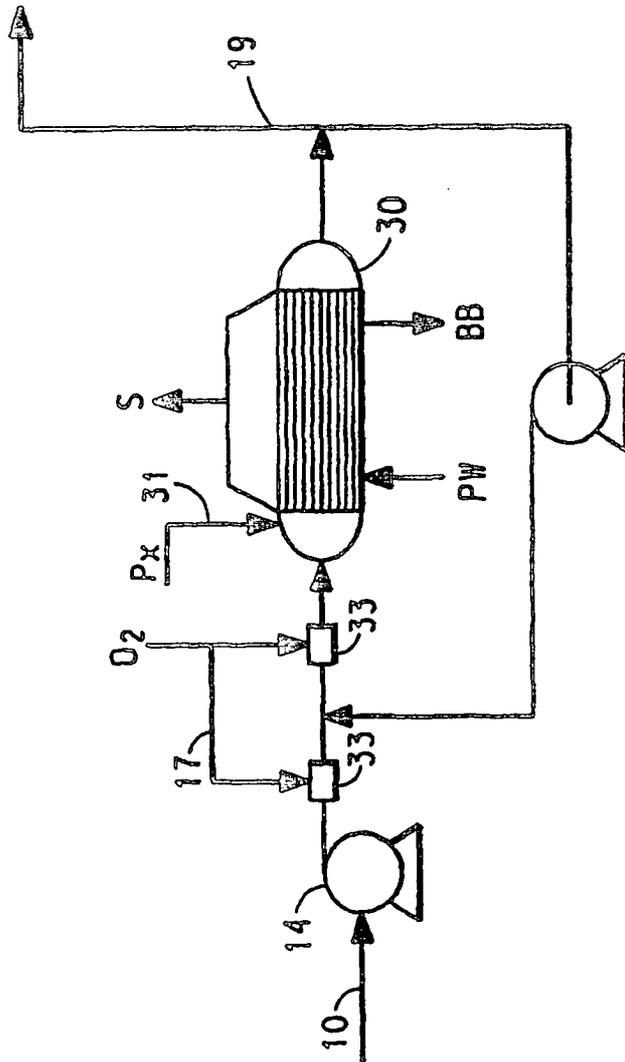


FIG. 2