



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월19일
(11) 등록번호 10-1364801
(24) 등록일자 2014년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/265 (2006.01) C07C 51/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7029262
(22) 출원일자(국제) 2006년05월24일
심사청구일자 2011년05월23일
(85) 번역문제출일자 2007년12월14일
(65) 공개번호 10-2008-0025679
(43) 공개일자 2008년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/020120
(87) 국제공개번호 WO 2006/138029
국제공개일자 2006년12월28일
(30) 우선권주장
11/154,163 2005년06월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020069261 A*
GB1237298 A*
US19995994567 A1
W02006096311 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그루포 페트로테멕스 에스.에이. 데 씨.브이.
멕시코 누에보 레온 66265 산 페드로 가르차 가르
시아 콜 발레 델 캄페스트레 피소 16 토레 수르
리카르도 마르가인 넘버 444
(72) 발명자
원더스 알랜 조지
미국 테네시주 37660 킹스포트 윈체스터 레인
1005
라보이에 지노 조지스
미국 테네시주 37664 킹스포트 벨미드 드라이브
1517
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 40 항

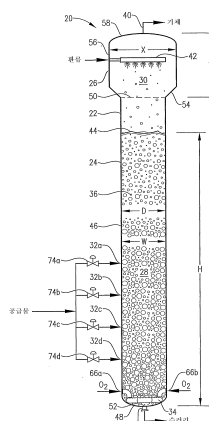
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 최적화된 액상 산화

(57) 요약

산화 가능한 화합물의 액상 산화를 더욱 효과적이고 경제적으로 실시하기 위한 최적의 방법과 장치가 개시되어 있다. 이러한 액상 산화는 비교적 낮은 온도에서 더욱 효율적인 반응을 위해 제공하는 개선된 기포 칼럼 반응기 내에서 실시된다. 산화된 화합물이 파라-자일렌이고, 산화 반응으로부터의 생성물이 조질의 테레프탈산(CTA)인 경우, 이러한 CTA 생성물은 CTA가 통상의 고온 산화 공정에 의해 형성되는 경우에 사용되는 것보다 더욱 경제적인 기술에 의해 정제 및 분리될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

섬너 찰스 에드완 주니어

미국 테네시주 37664 킹스포트 오레뱅크 로드 4280

다벤포트 브라이언 웨인

미국 사우스캐롤라이나주 29212 콜럼비아 월넛 레
인 233

드 브리드 마르셀

네덜란드 엔엘-2993 에이치이 바렌드레흐트 보엘르
하벤 6

테난트 브랜트 알랜

미국 테네시주 37664 킹스포트 클리어워터 드라이
브 374

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 파라-자일렌, 메타-자일렌, 파라-톨루알데하이드, 메타-톨루알데하이드, 파라-톨루산, 메타-톨루산, 아세트알데하이드 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 화합물을 산화 반응기에 공급하는 단계;

(b) 촉매의 존재하에 방향족 화합물의 적어도 일부를 산화 반응기 내에 함유된 액상 및 기상, 또는 고상, 액상 및 기상을 함유하는 다상 반응 매질의 액상 중에서 산화시켜서 조질의 테레프탈산을 제조하되, 산화로 인해 이산화탄소, 일산화탄소 및/또는 메틸 아세테이트가 제조되는 단계; 및

(c) 산화 도중,

(i) 제조된 탄소 산화물의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.02:1 내지 0.24:1의 범위로 유지하거나,

(ii) 제조된 이산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.01:1 내지 0.21:1의 범위로 유지하거나,

(iii) 제조된 일산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.005:1 내지 0.09:1의 범위로 유지하거나, 또는

(iv) 제조된 메틸 아세테이트의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.005:1 내지 0.09:1의 범위로 유지하는,

상기 작동 비 중 하나 이상을 상기 특정 비로 유지하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제조된 탄소 산화물의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.02:1 내지 0.24:1의 범위로 유지하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

제조된 이산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.01:1 내지 0.21:1의 범위로 유지하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

제조된 일산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.005:1 내지 0.09:1의 범위로 유지하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

제조된 메틸 아세테이트의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.005:1 내지 0.09:1의 범위로 유지하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

제조된 탄소 산화물의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.02:1 내지 0.24:1의 범위로 유지하고, 제조된 이산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.01:1 내지 0.21:1의 범위로 유지하고, 제조된 일산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.005:1 내지 0.09:1의 범위로 유지하고, 제조된 메틸 아세테이트의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.005:1 내지 0.09:1의 범위로 유지하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

작동 비 중 하나 이상을 12시간 이상 동안 유지하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

작동 비 중 2개 이상을 12시간 이상 동안 유지하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

작동 비 중 3개 이상을 12시간 이상 동안 유지하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

작동 비 모두를 12시간 이상 동안 유지하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

제조된 탄소 산화물의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.05:1 내지 0.19:1의 범위로 유지하고, 제조된 이산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.04:1 내지 0.16:1의 범위로 유지하고, 제조된 일산화탄소의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.015:1 내지 0.05:1의 범위로 유지하고, 제조된 메틸 아세테이트의 물 대 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 0.01:1 내지 0.07:1의 범위로 유지하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

작동 비 모두를 36시간 이상 동안 유지하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1 항에 있어서,

방향족 화합물이 파라-자일렌인 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

산화로 인해 방향족 화합물의 50몰% 이상이 테레프탈산으로 전환되는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

산화로 인해 방향족 화합물의 10중량% 이상이 반응 매질 중에서 고체를 형성하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

산화가 열을 발생시키되, 산화에 의해 발생된 열의 50% 미만이 열 교환 표면에 의해 반응 매질로부터 제거되는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

산화제 스트림을 산화 반응기에 공급하는 단계를 포함하되, 산화제 스트림이 50몰% 미만의 분자 산소를 포함하는 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

산화 반응기가 기포 칼럼(bubble column) 반응기인 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

반응 매질이 고상, 액상 및 기상을 함유하는 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

방향족 화합물이 파라-자일렌이되, 산화로 인해 파라-자일렌의 90몰% 이상이 테레프탈산으로 전환되고, 산화로 인해 파라-자일렌의 50중량% 이상이 반응 매질 중에서 고체 테레프탈산을 형성하고,

산화가 열을 발생시키되, 산화에 의해 발생된 열의 30% 미만이 열 교환 표면에 의해 반응 매질로부터 제거되며,

반응기에 산화제 스트림을 공급시키는 단계를 포함하되, 산화제 스트림이 15 내지 30몰%의 범위의 분자 산소를 포함하는 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

반응 매질의 액상 중의 파라-톨루산의 농도가 8,000ppmw 미만인 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

산화 반응기로부터 슬러리를 회수하는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 상기 슬러리가 액체 모액 및 조질의 테레프탈산의 고체 입자를 포함하고, 슬러리의 대표적인 샘플이, 합쳐진 고체와 액체 슬러리 성분들에 기초하여, (v) 1,500ppmw 미만의 아이소프탈산(IPA)을 함유하는 것, (vi) 500ppmw 미만의 프탈산(PA)을 함유하는 것, (vii) 500ppmw 미만의 트라이멜리트산(TMA)을 함유하는 것, 및 (viii) 2,000ppmw 미만의 벤조산(BA)을 함유하는 것의 특징들 중 하나 이상을 갖는 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

산화 반응기로부터의 무수 배출 기체 중의 이산화탄소의 함량이 0.1 내지 1.5몰%의 범위이고, 산화 반응기로부터의 무수 배출 기체 중의 일산화탄소의 함량이 0.05 내지 0.6몰%의 범위이고, 산화 반응기로부터의 무수 배출 기체 중의 분자 산소의 함량이 0.1 내지 6몰%의 범위인 방법.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

반응 매질을 통한 방향족 화합물의 물 생존(survival) 비가 98 내지 99.9%의 범위에 존재하고, 상기 물 생존 비가 반응 매질에서 나가는 모든 방향족 화합물의 물수의 합을 반응 매질에 유입되는 모든 방향족 화합물의 물수의 합으로 나눈 값으로 정의되는 방법.

청구항 26

제 1 항에 있어서,
산화물 코발트가 포함된 촉매 시스템의 존재 하에 실시하는 방법.

청구항 27

제 17 항에 있어서,
촉매 시스템이 브룸 및 망간을 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제 1 항에 있어서,
조질의 테레프탈산의 실질 부분이 고체 입자로서 존재하되, 조질의 테레프탈산 입자의 대표적인 샘플이 (ix) 12ppmw 미만의 4,4-다이카복시스티렌(4,4-DCS)을 함유하는 것, (x) 800ppmw 미만의 아이소프탈산(IPA)을 함유하는 것, (xi) 100ppmw 미만의 2,6-다이카복시플루오렌온(2,6-DCF)을 함유하는 것, 및 (xii) 340nm에서 25 초과의 %투과율(%T₃₄₀)을 갖는 것의 특징들 중 하나 이상을 갖는 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

제 1 항에 있어서,
조질의 테레프탈산의 적어도 일부를 제 2 산화 반응기 내에서 산화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 32

- (a) 파라-자일렌, 메타-자일렌, 파라-톨루알데하이드, 메타-톨루알데하이드, 파라-톨루산, 메타-톨루산, 아세트알데하이드 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 화합물을 산화 반응기에 공급하는 단계;
- (b) 촉매의 존재하에 방향족 화합물의 적어도 일부를 산화 반응기 내에 함유된 액상 및 기상, 또는 고상, 액상 및 기상을 함유하는 다상 반응 매질의 액상 중에서 산화시켜서 조질의 테레프탈산을 제조하는 단계; 및
- (c) 산화 도중, 방향족 화합물의 물 생존(survival) 비를 99 내지 99.7%로 유지하는 단계를 포함하고, 상기 물 생존 비는 반응 매질에서 나가는 모든 방향족 화합물의 물수의 합을 반응 매질에 유입되는 모든 방향족 화합물의 물수의 합으로 나눈 값으로 정의되는 방법.

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

제 32 항에 있어서,

산화로 인해 방향족 화합물의 50몰% 이상이 테레프탈산으로 전환되는 방법.

청구항 37

제 32 항에 있어서,

산화로 인해 방향족 화합물의 10중량% 이상이 반응 매질 중에서 고체를 형성하는 방법.

청구항 38

제 32 항에 있어서,

산화가 열을 발생시키되, 산화에 의해 발생된 열의 50% 미만이 열 교환 표면에 의해 반응 매질로부터 제거되는 방법.

청구항 39

제 32 항에 있어서,

산화제 스트림을 산화 반응기에 공급하는 단계를 포함하되, 산화제 스트림이 50몰% 미만의 분자 산소를 포함하는 방법.

청구항 40

제 32 항에 있어서,

물 잔존 비를 12시간 이상 동안 유지하는 방법.

청구항 41

제 32 항에 있어서,

산화 반응기가 기포 칼럼 반응기인 방법.

청구항 42

제 32 항에 있어서,

반응 매질이 고상, 액상 및 기상을 함유하는 방법.

청구항 43

제 32 항에 있어서,

방향족 화합물이 파라-자일렌이되, 산화로 인해 파라-자일렌의 90몰% 이상이 테레프탈산으로 전환되고, 산화로 인해 파라-자일렌의 50중량% 이상이 반응 매질 중에서 고체 테레프탈산을 형성하고,

산화가 열을 발생시키되, 산화에 의해 발생된 열의 30% 미만이 열 교환 표면에 의해 반응 매질로부터 제거되고,

반응기에 산화제 스트림을 공급시키는 단계를 포함하되, 산화제 스트림이 15 내지 30몰%의 범위의 분자 산소를 포함하며,

물 잔존 비를 36시간 이상 동안 유지하는 방법.

청구항 44

제 32 항에 있어서,

반응 매질의 액상 중의 파라-톨루산의 농도가 8,000ppmw 미만인 방법.

청구항 45

제 32 항에 있어서,

산화를 코발트, 브롬 및 망간이 포함된 촉매 시스템의 존재 하에 실시하는 방법.

청구항 46

제 32 항에 있어서,

조질의 테레프탈산의 적어도 일부를 제 2 산화 반응기 내에서 산화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 방향족 화합물의 액상 촉매적 산화 방법에 관한 것이다. 본 발명의 한 양태는 다이알킬 방향족 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 부분 산화시켜 조질의 방향족 다이카복실산(예컨대, 조질의 테레프탈산)을 생성시키고, 이를 이후 정제 및 분리시킬 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 양태는 더욱 효과적이고 경제적인 액상 산화 공정을 제공하는 개선된 기포 칼럼(bubble column) 반응기에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액상 산화 반응들은 다양한 현존 상업적 공정에 이용된다. 예를 들면, 현재 알데하이드의 산으로의 산화(예컨대, 프로피온알데하이드의 프로피온산으로의 산화), 사이클로헥세인의 아디프산으로의 산화, 및 알킬 방향족 화합물의 알코올, 산 또는 이산으로의 산화에 액상 산화가 이용되고 있다. 상기 후자의 카테고리(알킬 방향족 화합물의 산화)에서 특히 중요한 상업적 산화 공정은 파라-자일렌의 테레프탈산으로의 액상 촉매적 부분 산화이다. 테레프탈산은 다양한 용도를 갖는 중요한 화합물이다. 테레프탈산의 주된 용도는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 제조시 공급원료로서의 것이다. PET는 전 세계에서 병, 섬유 및 포장재 같은 제품을 제조하기 위하여 다량으로 사용되는 널리 공지되어 있는 플라스틱이다.

[0003] 파라-자일렌의 테레프탈산으로의 부분 산화를 비롯한 전형적인 액상 산화 공정에서는, 액상 공급물 스트림 및 기상 산화제 스트림을 반응기 내로 도입하고 반응기에서 다상 반응 매질을 생성시킨다. 반응기 내로 도입되는 액상 공급물 스트림은 하나 이상의 산화 가능한 유기 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 함유하는 한편, 기상 산화제 스트림은 분자 산소를 함유한다. 기체로서 반응기 내로 도입되는 분자 산소의 적어도 일부는 반응 매질의 액상에 용해되어 산소가 액상 반응에 이용될 수 있도록 한다. 다상 반응 매질의 액상이 불충분한 농도의 분자 산소를 함유하는 경우(즉, 반응 매질의 특정 부분이 "산소-결핍"되는 경우), 원하지 않는 부반응들이 불순물을 생성시키고/시키거나, 의도된 반응들이 속도 면에서 지연될 수 있다. 반응 매질의 액상이 산화 가능한 화합물을 너무 적게 함유하면, 반응 속도가 원하지 않게 낮을 수 있다. 또한, 반응 매질의 액상이 과도한 농도의 산화 가능한 화합물을 함유하면, 추가의 원하지 않는 부반응이 불순물을 생성시킬 수 있다.

[0004] 종래의 액상 산화 반응기에는 그 안에 함유되는 다상 반응 매질을 혼합하기 위한 진탕(agitation) 수단이 설치되어 있다. 분자 산소가 반응 매질의 액상 내로 용해되는 것을 촉진시키고, 반응 매질의 액상 중 용해된 산소의 농도를 비교적 균일하게 유지시키며, 반응 매질의 액상 중 산화 가능한 유기 화합물의 농도를 비교적 균일하게 유지시키고자 하는 노력으로서 반응 매질의 진탕이 제공된다.

[0005] 흔히 예를 들어 연속 교반식 탱크 반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR) 같은 용기에서 기계적 진탕 수단에 의해, 액상 산화되는 반응 매질의 진탕이 제공된다. CSTR에 의해 반응 매질을 완전히 혼합시킬 수 있기는 하지만, CSTR은 여러 단점을 갖는다. 예를 들면, CSTR은 값비싼 모터, 유체-밀봉 베어링 및 구동 샤프트 및/또는 복잡한 교반 메커니즘(mechanism)이 필요하기 때문에 비교적 높은 자본 비용을 갖는다. 또한, 종래의 CSTR의 회전 및/또는 진동 기계 구성요소는 규칙적인 정비를 필요로 한다. 이러한 정비에 수반되는 노력 및 작동중지 시간으로 인해, CSTR의 작동 비용이 늘어난다. 그러나, 규칙적인 정비에도 불구하고, CSTR에 사용되는 기계적 진탕 시스템은 기계 고장을 일으키기 쉽고 비교적 짧은 기간에 걸쳐 교체를 필요로 할 수 있다.

[0006] 기포 칼럼 반응기는 CSTR 및 다른 기계 진탕식 산화 반응기에 대한 호감을 갖는 대안을 제공한다. 기포 칼럼 반응기는 값싸고 신뢰할 수 없는 기계 설비를 필요로 하지 않으면서 반응 매질을 진탕시킨다. 기포 칼럼 반응기는 전형적으로 반응 매질이 함유되는 가늘고 긴 직립형 반응 대역을 포함한다. 주로 반응 매질의 액상을 통해 떠오르는 기포의 자연적인 부력에 의해 반응 대역의 반응 매질이 진탕된다. 기포 칼럼 반응기에 제공되는 이 자연적인 부력 진탕에 의해, 기계 진탕식 반응기에 관련된 자본과 정비 비용이 감소된다. 또한, 기포 칼럼

반응기에 수반되는 움직임은 기계 부품들이 실질적으로 없기 때문에, 기계 진탕식 반응기보다 기계 고장을 덜 일으킨다.

[0007] 종래의 산화 반응기(CSTR 또는 기포 칼럼)에서 파라-자일렌의 액상 부분 산화를 수행하는 경우, 반응기로부터 회수되는 생성물은 전형적으로 조질의 테레프탈산(CTA) 및 모액을 포함하는 슬러리이다. CTA는 이를 PET 제조용 공급원료로서 부적합하게 만드는 비교적 높은 수준의 불순물(예컨대, 4-카복시벤즈알데하이드, 파라-톨루산, 플루오렌 및 다른 색상을 나타내는 물체)을 함유한다. 따라서, 종래의 산화 반응기에서 생성된 CTA는 전형적으로 정제 공정에 가해져서, CTA를 PET 제조에 적합한 정제된 테레프탈산(PTA)으로 전환시킨다.

[0008] CTA를 PTA로 전환시키는 한 전형적인 정제 방법은 하기 단계들을 포함한다: (1) CTA-함유 슬러리의 모액을 물로 대체하는 단계, (2) CTA/물 슬러리를 가열하여 CTA를 물에 용해시키는 단계, (3) CTA/물 용액을 촉매에 의해 수소화시켜, 불순물을 더욱 바람직하고/하거나 용이하게 분리될 수 있는 화합물로 전환시키는 단계, (4) 생성된 PTA를 다중 결정화 단계를 통해 수소화된 용액으로부터 침전시키는 단계, 및 (5) 결정화된 PTA를 나머지 액체로부터 분리하는 단계. 이 유형의 종래의 정제 방법은 효과적이기는 하지만 매우 비쌀 수 있다. 종래의 CTA 정제 방법의 높은 비용에 기여하는 공업적 요인은 예를 들어 물 중 CTA의 용해를 촉진시키는데 필요한 열 에너지, 수소화에 필요한 촉매, 수소화에 요구되는 수소 스트림, 일부 테레프탈산의 수소화에 의해 야기되는 수율 손실 및 다단계 결정화에 필요한 다수의 용기를 포함한다. 따라서, 열에 의해 촉진되는 물에서의 용해, 수소화 및/또는 다단계 결정화를 필요로 하지 않으면서 정제될 수 있는 CTA 생성물을 제공하는 것이 요구된다.

[0009] 발명의 목적

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 더욱 효과적이고 경제적인 액상 산화 반응기와 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 파라-자일렌의 테레프탈산으로의 액상 촉매적 부분 산화를 위한 더욱 효과적이고 경제적인 반응기와 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 불순물 생성을 감소시키면서 개선된 액상 산화 반응을 촉진시키는 기포 칼럼 반응기를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은, 파라-자일렌의 액상 산화를 통해 조질의 테레프탈산(CTA)을 제조한 후 CTA를 테레프탈산(PTA)으로 정제시키는, 순수 PTA를 생성시키기 위한 더욱 효과적이고 경제적인 시스템을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 추가의 목적은, 파라-자일렌을 산화시키며, 물 중 CTA의 열-촉진된 용해, 용해된 CTA의 수소화 및/또는 수소화된 PTA의 다단계 결정화를 필요로 하지 않으면서 정제될 수 있는 CTA 생성물을 생성시키기 위한 기포 칼럼 반응기를 제공하는 것이다.

[0015] 첨부된 청구의 범위에서 정의되는 본 발명의 범위는 앞서 나열된 목적을 모두 달성할 수 있는 방법 또는 장치로 한정되지 않음에 주목해야 한다. 오히려, 청구되는 본 발명의 범위는 앞서 나열된 목적들 모두 또는 이들 중 임의의 목적을 달성하지 않는 다양한 시스템을 포괄할 수 있다. 당해 분야의 숙련자는 하기 상세한 설명 및 첨부된 도면을 검토할 때 본 발명의 추가 목적과 이점을 용이하게 알 것이다.

[0016] 발명의 요약

[0017] 본 발명의 한 실시양태는 하기 단계들을 포함하는 방법에 관한 것이다: (a) 방향족 화합물을 산화 반응기에 공급하는 단계; (b) 상기 방향족 화합물의 적어도 일부를 상기 산화 반응기 내에 함유된 다상 반응 매질의 액상 중에서 산화시켜서 조질의 테레프탈산 및 하나 이상의 탄소 산화물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 산화 도중, 상기 제조된 탄소 산화물의 물 대 상기 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 약 0.02:1 내지 약 0.24:1의 범위로 유지하는 단계.

[0018] 본 발명의 한 실시양태는 하기 단계들을 포함하는 방법에 관한 것이다: (a) 방향족 화합물을 산화 반응기에 공급하는 단계; (b) 상기 방향족 화합물의 적어도 일부를 상기 산화 반응기 내에 함유된 다상 반응 매질의 액상 중에서 산화시켜서 조질의 테레프탈산 및 이산화탄소를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 산화 도중, 상기 제조된 이산화탄소의 물 대 상기 공급된 방향족 화합물의 물의 비를 약 0.01:1 내지 약 0.21:1의 범위로 유지하는 단계.

[0019] 본 발명의 한 실시양태는 하기 단계들을 포함하는 방법에 관한 것이다: (a) 방향족 화합물을 산화 반응기에 공급하는 단계; (b) 상기 방향족 화합물의 적어도 일부를 상기 산화 반응기 내에 함유된 다상 반응 매질의 액상 중에서 산화시켜서 조질의 테레프탈산 및 일산화탄소를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 산화 도중, 상기 제조된 일

산화탄소의 몰 대 상기 공급된 방향족 화합물의 몰의 비를 약 0.005:1 내지 약 0.09:1의 범위로 유지하는 단계.

[0020] 본 발명의 한 실시양태는 하기 단계들을 포함하는 방법에 관한 것이다: (a) 방향족 화합물을 산화 반응기에 공급하는 단계; (b) 상기 방향족 화합물의 적어도 일부를 상기 산화 반응기 내에 함유된 다상 반응 매질의 액상 중에서 산화시켜서 조질의 테레프탈산 및 이산화탄소를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 산화 도중, 상기 방향족 화합물의 몰 잔존 비를 약 98% 초과로 유지하는 단계.

[0021] 본 발명의 한 실시양태는 하기 단계들을 포함하는 방법에 관한 것이다: (a) 방향족 화합물을 산화 반응기에 공급하는 단계; (b) 상기 방향족 화합물의 적어도 일부를 상기 산화 반응기 내에 함유된 다상 반응 매질의 액상 중에서 산화시켜서 조질의 테레프탈산 및 메틸 아세테이트를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 산화 도중, 상기 제조된 메틸 아세테이트의 몰 대 상기 공급된 방향족 화합물의 몰의 비를 약 0.005:1 내지 약 0.09:1의 범위로 유지하는 단계.

발명의 상세한 설명

[0058] 본 발명의 한 실시양태는 산화 가능한 화합물의 액상 부분 산화에 관한 것이다. 이러한 산화는 바람직하게는 하나 이상의 진탕식 반응기에 함유된 다상 반응 매질의 액상에서 수행된다. 적합한 진탕식 반응기는 예를 들어 기포-진탕식 반응기(예컨대, 기포 칼럼 반응기), 기계 진탕식 반응기(예컨대, 연속 교반식 탱크 반응기) 및 유동 진탕식 반응기(예컨대, 제트 반응기)를 포함한다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 단일 기포 칼럼 반응기에서 액상 산화를 수행한다.

[0059] 본원에 사용되는 용어 "기포 칼럼 반응기"는, 주로 반응 매질을 통한 기포의 상향 이동에 의해 반응 매질을 진탕하는, 다상 반응 매질에서의 화학 반응을 촉진시키기 위한 반응기를 일컫는다. 본원에 사용되는 용어 "진탕"은 반응 매질을 흔드려서 유체 유동 및/또는 혼합을 야기하는 작업을 말한다. 본원에 사용되는 용어 "대다수", "주로" 및 "우세하게"는 50%보다 더 많음을 의미한다. 본원에 사용되는 용어 "기계적 진탕"은 강성 또는 가요성 요소(들)의 반응 매질에 대한 또는 반응 매질 내에서의 물리적 움직임에 의해 야기되는 반응 매질의 진탕을 나타낸다. 예를 들면, 기계적 진탕은 반응 매질 중에 위치한 내부 교반기, 패들, 진동기 또는 음향 반사판의 회전, 진동 및/또는 떨림에 의해 제공될 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "유동 진탕"은 반응 매질 중에서의 하나 이상의 유체의 고속 주입 및/또는 재순환에 의해 야기되는 반응 매질의 진탕을 일컫는다. 예를 들면, 유동 진탕은 노즐, 배출기 및/또는 추출기에 의해 제공될 수 있다.

[0060] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 산화 동안 기포 칼럼 반응기의 반응 매질의 진탕의 약 40% 미만이 기계적 및/또는 유동 진탕에 의해 제공되고, 더욱 바람직하게는 진탕의 약 20% 미만이 기계적 및/또는 유동 진탕에 의해 제공되며, 가장 바람직하게는 진탕의 5% 미만이 기계적 및/또는 유동 진탕에 의해 제공된다. 바람직하게는, 산화 동안 다상 반응 매질에 부여되는 기계적 및/또는 유동 진탕의 양은 반응 매질 1m³당 약 3킬로와트 미만, 더욱 바람직하게는 약 2킬로와트 미만, 가장 바람직하게는 1킬로와트 미만이다.

[0061] 이하, 도 1에는, 바람직한 기포 칼럼 반응기(20)가 반응 구역(24) 및 분리 구역(26)을 갖는 용기 셸(22)을 포함하는 것으로 도시되어 있다. 반응 구역(24)은 내부 반응 대역(28)을 한정하는 한편, 분리 구역(26)은 내부 분리 대역(30)을 한정한다. 우세하게 액상인 공급물 스트림을 공급물 입구(32a, b, c, d)를 통해 반응 대역(28) 내로 도입한다. 우세하게 기상인 산화제 스트림을 반응 대역(28)의 하부에 위치한 산화제 스파저(sparger)(34)를 통해 반응 대역(28) 내로 도입한다. 액상 공급물 스트림과 기상 산화제 스트림은 협력하여 반응 대역(28) 내에 다상 반응 매질(36)을 형성한다. 다상 반응 매질(36)은 액상 및 기상을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 다상 반응 매질(36)은 고상, 액상 및 기상 성분을 갖는 3상 매질을 포함한다. 반응 매질(36)의 고상 성분은 바람직하게는 반응 매질(36)의 액상에서 수행되는 산화 반응의 결과로서 반응 대역(28) 내에서 침전된다. 기포 칼럼 반응기(20)는 반응 대역(28)의 저부 근처에 위치하는 슬러리 출구(38) 및 분리 대역(30)의 상부 근처에 위치하는 기체 출구(40)를 포함한다. 반응 매질(36)의 액상 및 고상 성분을 포함하는 슬러리 유출물은 슬러리 출구(38)를 통해 반응 대역(28)으로부터 회수되는 반면, 우세하게 기상인 유출물은 기체 출구(40)를 통해 분리 대역(30)으로부터 회수된다.

[0062] 공급물 입구(32a, b, c, d)를 통해 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 액상 공급물 스트림은 바람직하게는 산화 가능한 화합물, 용매 및 촉매 시스템을 포함한다.

[0063] 액상 공급물 스트림에 존재하는 산화 가능한 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 하이드로카빌 기를 포함한다.

더욱 바람직하게는, 산화 가능한 화합물은 방향족 화합물이다. 더욱더 바람직하게는, 산화 가능한 화합물은 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기 또는 하나 이상의 부착된 치환된 하이드로카빌 기 또는 하나 이상의 부착된 헤테로원자 또는 하나 이상의 부착된 카복실산 작용기(-COOH)를 갖는 방향족 화합물이다. 더더욱 바람직하게는, 산화 가능한 화합물은 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기 또는 하나 이상의 부착된 치환된 하이드로카빌 기(부착된 기 각각은 1 내지 5개의 탄소 원자를 가짐)를 갖는 방향족 화합물이다. 더욱더 바람직하게는, 산화 가능한 조성물은 각각 정확하게 하나의 탄소 원자를 포함하고 메틸 기 및/또는 치환된 메틸 기 및/또는 하나 이하의 카복실산 기로 구성된 정확하게 2개의 부착된 기를 갖는 방향족 화합물이다. 더더욱 바람직하게는, 산화 가능한 화합물은 파라-자일렌, 메타-자일렌, 파라-톨루알데하이드, 메타-톨루알데하이드, 파라-톨루산, 메타-톨루산 및/또는 아세트알데하이드이다. 가장 바람직하게는, 산화 가능한 화합물은 파라-자일렌이다.

[0064] 본원에 정의되는 "하이드로카빌 기"는 수소 원자 또는 다른 탄소 원자에만 결합되는 하나 이상의 탄소 원자이다. 본원에 정의되는 "치환된 하이드로카빌 기"는 하나 이상의 헤테로원자 및 하나 이상의 수소 원자에 결합되는 하나 이상의 탄소 원자이다. 본원에 정의되는 "헤테로원자"는 탄소 및 수소 원자 외의 모든 원자이다. 본원에 정의되는 방향족 화합물은 바람직하게는 6개 이상의 탄소 원자, 더더욱 바람직하게는 고리의 일부로서 탄소 원자만 갖는 방향족 고리를 포함한다. 이러한 방향족 고리의 적합한 예는 벤젠, 바이페닐, 터페닐, 나프탈렌 및 다른 탄소-계 융합된 방향족 고리를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다.

[0065] 산화 가능한 화합물의 적합한 예는 지방족 탄화수소(예컨대, 알케인, 분지된 알케인, 환상 알케인, 지방족 알켄, 분지된 알켄 및 환상 알켄); 지방족 알데하이드(예컨대, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 아이소뷰티르알데하이드 및 n-뷰티르알데하이드); 지방족 알코올(예컨대, 에탄올, 아이소프로판올, n-프로판올, n-뷰탄올 및 아이소뷰탄올); 지방족 케톤(예컨대, 다이메틸 케톤, 에틸 메틸 케톤, 다이에틸 케톤 및 아이소프로필 메틸 케톤); 지방족 에스터(예컨대, 메틸 폼에이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트); 지방족 퍼옥사이드, 과산 및 하이드로퍼옥사이드(예컨대, t-뷰틸 하이드로퍼옥사이드, 퍼아세트산 및 다이-t-뷰틸 하이드로퍼옥사이드); 상기 지방족 부류와 다른 헤테로원자의 조합인 기를 갖는 지방족 화합물(예컨대, 나트륨, 브롬, 코발트, 망간 및 지르코늄과 조합된 탄화수소, 알데하이드, 알코올, 케톤, 에스터, 퍼옥사이드, 과산 및/또는 하이드로퍼옥사이드의 하나 이상의 분자 분절을 포함하는 지방족 화합물); 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기를 갖는 다양한 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 바이페닐, 터페닐 및 다른 방향족 기(예컨대, 톨루엔, 에틸벤젠, 아이소프로필벤젠, n-프로필벤젠, 네오펜틸벤젠, 파라-자일렌, 메타-자일렌, 오르쏘-자일렌, 트라이메틸벤젠의 모든 이성질체, 테트라메틸벤젠의 모든 이성질체, 펜타메틸벤젠, 헥사메틸벤젠, 에틸-메틸벤젠의 모든 이성질체, 다이에틸벤젠의 모든 이성질체, 에틸-다이메틸벤젠의 모든 이성질체, 다이메틸나프탈렌의 모든 이성질체, 에틸-메틸나프탈렌의 모든 이성질체, 다이에틸나프탈렌의 모든 이성질체, 다이메틸바이페닐의 모든 이성질체, 에틸-메틸바이페닐의 모든 이성질체, 및 다이에틸바이페닐의 모든 이성질체, 스틸벤 및 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기를 갖는 스틸벤, 플루오렌 및 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기를 갖는 플루오렌, 안트라센 및 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기를 갖는 안트라센, 및 다이페닐에테인 및 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기를 갖는 다이페닐에테인); 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기 및/또는 다른 원자 또는 원자의 기에 연결될 수 있는 하나 이상의 부착된 헤테로원자를 갖는 다양한 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 바이페닐, 터페닐 및 다른 방향족 기(예컨대, 페놀, 메틸페놀의 모든 이성질체, 다이메틸페놀의 모든 이성질체, 나프톨의 모든 이성질체, 벤질 메틸 에터, 브로모페놀의 모든 이성질체, 브로모벤젠, 알파-브로모톨루엔을 비롯한 브로모톨루엔의 모든 이성질체, 다이브로모벤젠, 코발트 나프텐에이트, 및 브로모바이페닐의 모든 이성질체); 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기 및/또는 하나 이상의 부착된 헤테로원자 및/또는 하나 이상의 부착된 치환된 하이드로카빌 기를 갖는 다양한 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 바이페닐, 터페닐 및 다른 방향족 기(예컨대, 벤즈알데하이드, 브로모벤즈알데하이드의 모든 이성질체, 알파-브로모톨루알데하이드의 모든 이성질체를 비롯한 브롬화된 톨루알데하이드의 모든 이성질체, 하이드록시벤즈알데하이드의 모든 이성질체, 브로모-하이드록시벤즈알데하이드의 모든 이성질체, 벤젠 다이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 벤젠 트라이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 파라-톨루알데하이드, 메타-톨루알데하이드, 오르쏘-톨루알데하이드, 톨루엔 다이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 톨루엔 트라이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 톨루엔 테트라카복스알데하이드의 모든 이성질체, 다이메틸벤젠 다이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 다이메틸벤젠 트라이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 다이메틸벤젠 테트라카복스알데하이드의 모든 이성질체, 트라이메틸벤젠 트라이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 에틸톨루알데하이드의 모든 이성질체, 트라이메틸벤젠 다이카복스알데하이드의 모든 이성질체, 테트라메틸벤젠 다이카복스알데하이드, 하이드록시메틸-벤젠, 하이드록시메틸-톨루엔의 모든 이성질체, 하이드록시메틸-브로모톨루엔의 모든 이성질체, 하이드록시메틸-톨루알데하이드의 모든 이성질체, 하이드록시메틸-브로모톨루알데하이드의 모든 이성질체, 벤질

하이드로퍼옥사이드, 벤조일 하이드로퍼옥사이드, 톨릴 메틸-하이드로퍼옥사이드의 모든 이성질체 및 메틸페놀 메틸-하이드로퍼옥사이드의 모든 이성질체); 하나 이상의 부착된 선택된 기(이 선택된 기는 하이드로카빌 기 및/또는 부착된 헤테로원자 및/또는 치환된 하이드로카빌 기 및/또는 카복실산 기 및/또는 퍼옥시산 기를 의미함)를 갖는 다양한 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 바이페닐, 터페닐 및 다른 방향족 기(예컨대, 벤조산, 파라-톨루산, 메타-톨루산, 오르쏘-톨루산, 에틸벤조산의 모든 이성질체, 프로필벤조산의 모든 이성질체, 뷰틸벤조산의 모든 이성질체, 펜틸벤조산의 모든 이성질체, 다이메틸벤조산의 모든 이성질체, 에틸메틸벤조산의 모든 이성질체, 트라이메틸벤조산의 모든 이성질체, 테트라메틸벤조산의 모든 이성질체, 펜타메틸벤조산, 다이에틸벤조산의 모든 이성질체, 벤젠 다이카복실산의 모든 이성질체, 벤젠 트라이카복실산의 모든 이성질체, 메틸벤젠 다이카복실산의 모든 이성질체, 다이메틸벤젠 다이카복실산의 모든 이성질체, 메틸벤젠 트라이카복실산의 모든 이성질체, 브로모벤조산의 모든 이성질체, 다이브로모벤조산의 모든 이성질체, 알파-브로모톨루산을 비롯한 브로모톨루산의 모든 이성질체, 톨릴 아세트산, 하이드록시벤조산의 모든 이성질체, 하이드록시메틸-벤조산의 모든 이성질체, 하이드록시톨루산의 모든 이성질체, 하이드록시메틸-톨루산의 모든 이성질체, 하이드록시메틸-벤젠 다이카복실산의 모든 이성질체, 하이드록시브로모벤조산의 모든 이성질체, 하이드록시브로모톨루산의 모든 이성질체, 하이드록시메틸-브로모벤조산의 모든 이성질체, 카복시 벤즈알데하이드의 모든 이성질체, 다이카복시 벤즈알데하이드의 모든 이성질체, 퍼벤조산, 하이드로퍼옥시메틸-벤조산의 모든 이성질체, 하이드로퍼옥시메틸-하이드록시벤조산의 모든 이성질체, 하이드로퍼옥시카본일-벤조산의 모든 이성질체, 하이드로퍼옥시카본일-톨루엔의 모든 이성질체, 메틸바이페닐 카복실산의 모든 이성질체, 다이메틸바이페닐 카복실산의 모든 이성질체, 메틸바이페닐 다이카복실산의 모든 이성질체, 바이페닐 트라이카복실산의 모든 이성질체, 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 스틸벤의 모든 이성질체, 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 플루오렌온의 모든 이성질체, 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 나프탈렌의 모든 이성질체, 벤질, 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 벤질의 모든 이성질체, 벤조페논, 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 벤조페논의 모든 이성질체, 안트라퀴논, 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 안트라퀴논의 모든 이성질체, 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 다이페닐에테인의 모든 이성질체, 벤조쿠마린, 및 하나 이상의 부착된 선택된 기를 갖는 벤조쿠마린의 모든 이성질체)를 포함한다.

[0066] 액상 공급물 스트림에 존재하는 산화 가능한 화합물이 통상 고형 화합물(즉, 표준 온도 및 압력에서 고체)인 경우에는, 산화 가능한 화합물을 반응 대역(28)에 도입할 때 용매에 실질적으로 용해시키는 것이 바람직하다. 대기압에서 산화 가능한 화합물의 비점이 약 50℃ 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 산화 가능한 화합물의 비점은 약 80 내지 약 400℃, 가장 바람직하게는 125 내지 155℃이다. 액상 공급물에 존재하는 산화 가능한 화합물의 양은 바람직하게는 약 2 내지 약 40중량%, 더욱 바람직하게는 약 4 내지 약 20중량%, 가장 바람직하게는 6 내지 15중량%이다.

[0067] 액상 공급물에 존재하는 산화 가능한 화합물이 둘 이상의 상이한 산화 가능한 화학약품의 혼합물을 포함할 수 있음에 주의한다. 이들 둘 이상의 상이한 화학약품을 액상 공급물 스트림으로 혼합하여 공급할 수 있거나 또는 다중 공급물 스트림으로 별도로 공급할 수 있다. 예를 들면, 파라-자일렌, 메타-자일렌, 파라-톨루알데하이드, 파라-톨루산 및 아세트알데하이드를 포함하는 산화 가능한 화합물을 단일 입구 또는 다수의 별도의 입구를 통해 반응기에 공급할 수 있다.

[0068] 액상 공급물 스트림에 존재하는 용매는 바람직하게는 산 성분 및 물 성분을 포함한다. 용매는 바람직하게는 약 60 내지 약 98중량%, 더욱 바람직하게는 약 80 내지 약 96중량%, 가장 바람직하게는 85 내지 94중량%의 농도로 액상 공급물 스트림에 존재한다. 용매 중 산 성분은 바람직하게는 주로 1 내지 6개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 갖는 유기 저분자량 모노카복실산이다. 가장 바람직하게는, 용매의 산 성분은 주로 아세트산이다. 바람직하게는, 산 성분은 용매의 약 75중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 80중량% 이상, 가장 바람직하게는 85 내지 98중량%를 구성하고, 나머지는 주로 물이다. 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 용매는 예컨대 파라-톨루알데하이드, 테레프탈알데하이드, 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA), 벤조산, 파라-톨루산, 파라-톨루산 알데하이드, 알파-브로모-파라-톨루산, 아이소프탈산, 프탈산, 트라이멜리트산, 폴리방향족 화합물 및/또는 현탁된 미립자 같은 불순물을 소량 포함할 수 있다. 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 용매 중 불순물의 총량이 약 3중량% 미만인 것이 바람직하다.

[0069] 액상 공급물 스트림에 존재하는 촉매 시스템은 바람직하게는 산화 가능한 화합물의 산화(부분 산화 포함)를 촉진시킬 수 있는 균질 액상 촉매 시스템이다. 더욱 바람직하게는, 촉매 시스템은 하나 이상의 다가 전이 금속을 포함한다. 더더욱 바람직하게는, 다가 전이금속은 코발트를 포함한다. 더욱더 바람직하게는, 촉매 시스템은 코발트 및 브롬을 포함한다. 가장 바람직하게는, 촉매 시스템은 코발트, 브롬 및 망간을 포함한다.

- [0070] 코발트가 촉매 시스템에 존재하는 경우, 액상 공급물 스트림에 존재하는 코발트의 양은, 반응 매질(36)의 액상 중 코발트의 농도가 약 300 내지 약 6,000ppmw(part per million by weight), 더욱 바람직하게는 약 700 내지 약 4,200ppmw, 가장 바람직하게는 1,200 내지 3,000ppmw로 유지되도록 하는 것이 바람직하다. 브롬이 촉매 시스템에 존재하는 경우, 액상 공급물 스트림에 존재하는 브롬의 양은 반응 매질(36)의 액상 중 브롬의 농도가 약 300 내지 약 5,000ppmw, 더욱 바람직하게는 약 600 내지 약 4,000ppmw, 가장 바람직하게는 900 내지 3,000ppmw로 유지되도록 하는 것이 바람직하다. 망간이 촉매 시스템에 존재하는 경우, 액상 공급물 스트림에 존재하는 망간의 양은 반응 매질(36)의 액상 중 망간의 농도가 약 20 내지 약 1,000ppmw, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 500ppmw, 가장 바람직하게는 50 내지 200ppmw로 유지되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0071] 앞서 기재된, 반응 매질(36)의 액상 중 코발트, 브롬 및/또는 망간의 농도는 시간-평균 및 부피-평균에 기초하여 표현된다. 본원에 사용되는 용어 "시간-평균"은 100초 이상의 연속적인 시간에 걸쳐 동일하게 측정된 10개 이상의 측정치의 평균을 일컫는다. 본원에 사용되는 용어 "부피-평균"은 특정 부피 전체에서 균일한 3차원 간격으로 측정된 10개 이상의 측정치의 평균을 말한다.
- [0072] 반응 대역(28) 내로 도입되는 촉매 시스템 중 코발트 대 브롬의 중량 비(Co:Br)는 바람직하게는 약 0.25:1 내지 약 4:1, 더욱 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 3:1, 가장 바람직하게는 0.75:1 내지 2:1이다. 반응 대역(28) 내로 도입되는 촉매 시스템 중 코발트 대 망간의 중량 비(Co:Mn)는 바람직하게는 약 0.3:1 내지 약 40:1, 더욱 바람직하게는 약 5:1 내지 약 30:1, 가장 바람직하게는 10:1 내지 25:1이다.
- [0073] 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 액상 공급물 스트림은 예를 들어 톨루엔, 에틸벤젠, 파라-톨루알데하이드, 테레프탈알데하이드, 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA), 벤조산, 파라-톨루산, 파라-톨루산 알데하이드, 알파 브로모 파라-톨루산, 아이소프탈산, 프탈산, 트라이멜리트산, 폴리방향족 화합물 및/또는 현탁된 미립자 같은 불순물을 소량 포함할 수 있다. 테레프탈산을 제조하는데 기포 칼럼 반응기(20)를 이용하는 경우에는, 메타-자일렌 및 오르쏘-자일렌도 불순물로 간주된다. 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 액상 공급물 스트림 중 불순물의 총량이 약 3중량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0074] 도 1에서는, 산화 가능한 화합물, 용매 및 촉매 시스템이 함께 혼합되어 단일 공급물 스트림으로서 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 실시양태를 도시하고 있으나, 본 발명의 다른 실시양태에서는, 산화 가능한 화합물, 용매 및 촉매를 기포 칼럼 반응기(20) 내로 별도로 도입할 수 있다. 예를 들면, 용매 및 촉매 입구(들)로부터 분리된 입구를 통해 순수한 파라-자일렌 스트림을 기포 칼럼 반응기(20) 내로 공급할 수 있다.
- [0075] 산화제 스프레이(34)를 통해 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 우세하게 기상인 산화제 스트림은 분자 산소(O₂)를 포함한다. 바람직하게는, 산화제 스트림은 약 5 내지 약 40몰%, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 30몰%, 가장 바람직하게는 18 내지 24몰%의 분자 산소를 포함한다. 산화제 스트림의 나머지가 산화에 대해 불활성인 질소 같은 기체 또는 기체들로 주로 구성되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 산화제 스트림은 본질적으로 분자 산소 및 질소로 이루어진다. 가장 바람직하게는, 산화제 스트림은 분자 산소 약 21몰% 및 질소 약 78 내지 약 81몰%를 포함하는 무수 공기이다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 산화제 스트림은 실질적으로 순수한 산소를 포함할 수 있다.
- [0076] 다시 도 1을 보면, 기포 칼럼 반응기(20)에는 바람직하게는 반응 매질(36)의 상부 표면(44) 위에 위치한 환류 분배기(42)가 설치되어 있다. 환류 분배기(42)는 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 소적 형성 수단에 의해 우세하게 액상인 환류 스트림의 소적을 분리 대역(30) 내로 도입하도록 작동될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 환류 분배기(42)는 반응 매질(36)의 상부 표면(44)을 향해 하향으로 소적의 스프레이를 생성시킨다. 바람직하게는, 소적의 하향 스프레이는 분리 대역(30)의 최대 수평 단면적의 약 50% 이상을 덮는다(즉, 대응하여 영향을 끼친다). 더욱 바람직하게는, 소적의 스프레이는 분리 대역(30)의 최대 수평 단면적의 약 75% 이상을 덮는다. 가장 바람직하게는, 소적의 스프레이는 분리 대역(30)의 최대 수평 단면적의 90% 이상을 덮는다. 이 하향 액체 환류 스프레이는 반응 매질(36)의 상부 표면(44)에서 또는 그보다 위에서 기포를 발생시키지 못하도록 하는데 도움을 줄 수 있으며, 또한 기체 출구(40)를 향해 유동하는 상향 이동 기체에 연행된 임의의 액체 또는 슬러리 소적을 분리시키는 데에도 도움을 줄 수 있다. 또한, 액체 환류는 기체 출구(40)를 통해 분리 대역(30)으로부터 회수되는 기상 유출물에 존재하는 미립자 및 가능하게는 침전되는 화합물(예컨대, 용해된 벤조산, 파라-톨루산, 4-CBA, 테레프탈산 및 촉매 금속 염)의 양을 감소시키는 역할을 할 수 있다. 또한, 환류 소적을 분리 대역(30) 내로 도입함으로써 증류 작용에 의해 기체 출구(40)를 통해 회수되는 기상 유출물의 조성을 조정할 수 있다.

- [0077] 환류 분배기(42)를 통해 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 액체 환류 스트림은 바람직하게는 공급물 입구(32a, b, c, d)를 통해 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 액상 공급물 스트림의 용매 성분과 대략 동일한 조성을 갖는다. 따라서, 액체 환류 스트림이 산 성분 및 물을 포함하는 것이 바람직하다. 환류 스트림의 산 성분은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 갖는 저분자량 유기 모노카복실산이다. 가장 바람직하게는, 환류 스트림의 산 성분은 아세트산이다. 바람직하게는, 산 성분은 환류 스트림의 약 75중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 80중량% 이상, 가장 바람직하게는 85 내지 98중량%를 구성하고, 나머지는 물이다. 환류 스트림이 전형적으로 액상 공급물 스트림의 용매와 실질적으로 동일한 조성을 갖기 때문에, 이러한 기체가 반응기 내로 도입되는 "전체 용매"를 일컫는 경우, 이러한 "전체 용매"는 환류 스트림 및 공급물 스트림의 용매 부분 둘 다를 포함한다.
- [0078] 기포 칼럼 반응기(20)에서의 액상 산화 동안, 기체 및 슬러리 유출물 스트림을 반응 대역(28)으로부터 실질적으로 연속해서 회수하면서, 공급물, 산화제 및 환류 스트림을 반응 대역(28) 내로 실질적으로 연속해서 도입하는 것이 바람직하다. 본원에 사용되는 용어 "실질적으로 연속해서"는 10분 미만으로 단절되는 10시간 이상의 기간을 의미한다. 산화 동안, 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 1시간당 약 8,000kg 이상, 더욱 바람직하게는 약 13,000 내지 약 80,000kg, 더더욱 바람직하게는 약 18,000 내지 약 50,000kg, 가장 바람직하게는 22,000 내지 30,000kg의 속도로 반응 대역(28) 내로 실질적으로 연속해서 도입하는 것이 바람직하다. 들어가는 공급물, 산화제 및 환류 스트림의 유속이 실질적으로 변함없는 것이 바람직하지만, 여기에서는 본 발명의 한 실시양태가 혼합 및 물질 전달을 개선시키기 위하여 들어가는 공급물, 산화제 및/또는 환류 스트림을 펄스식으로 변동시키는 것을 고려함에 주의한다. 들어가는 공급물, 산화제 및/또는 환류 스트림을 펄스식으로 변동시켜 도입하는 경우, 이들의 유속이 본원에서 언급된 정상상태 유속의 약 0 내지 약 500%, 더욱 바람직하게는 본원에서 언급된 정상상태 유속의 약 30 내지 약 200%, 가장 바람직하게는 본원에서 언급된 정상상태 유속의 80 내지 120% 내에서 변화되는 것이 바람직하다.
- [0079] 기포 칼럼 산화 반응기(20)에서의 반응의 평균 공간-시간 속도(STR)는 단위 시간당 반응 매질(36) 단위 부피당 공급되는 산화 가능한 화합물의 질량(예컨대, 1시간당 1m^3 당 공급되는 파라-자일렌의 kg 수)으로서 정의된다. 종래의 사용시에는, STR을 계산하기 전에 생성물로 전환되지 않은 산화 가능한 화합물이 양을 전형적으로 공급물 스트림 중 산화 가능한 화합물의 양으로부터 뺀다. 그러나, 본원에 바람직한 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 중 다수는 전환율 및 수율이 전형적으로 높으며, 본원에서는 앞서 언급한 바와 같이 이 용어를 정의하는 것이 편리하다. 특히 자본 비용 및 작동 인벤토리(inventory)상의 이유로, 반응을 높은 STR로 수행하는 것이 일반적으로 바람직하다. 그러나, 점점 더 높은 STR에서 반응을 수행하면 부분 산화의 품질 또는 수율에 영향을 끼칠 수 있다. 기포 칼럼 반응기(20)는 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 STR이 약 $25\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 약 $400\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$, 더욱 바람직하게는 약 $30\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 약 $250\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$, 더욱더 바람직하게는 약 $35\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 약 $150\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$, 가장 바람직하게는 $40\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 $100\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 인 경우에 특히 유용하다.
- [0080] 기포 칼럼 반응기(20)의 산소-STR은 단위 시간당 반응 매질(36)의 단위 부피당 소비되는 분자 산소의 중량(예컨대, 1시간당 1m^3 당 소비되는 분자 산소의 kg 수)으로서 정의된다. 특히 자본 비용 및 용매의 산화에 의한 소비면에서의 이유로, 높은 산소-STR로 반응을 수행하는 것이 통상적으로 바람직하다. 그러나, 점점 더 높은 산소-STR로 반응을 수행하면 결국 부분 산화의 품질 또는 수율을 감소시킨다. 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 이는 가능하게는 계면 표면적에서 기상으로부터 액체 내로, 이어 벌크 액체 내로 분자 산소를 전달하는 속도에 관련되는 것으로 보인다. 산소-STR이 너무 높으면 반응 매질의 벌크 액상 중 용해된 산소 함량이 너무 낮아질 수 있다.
- [0081] 전체-평균-산소-STR은 본원에서 단위 시간당 반응 매질(36)의 전체 부피에서 소비되는 모든 산소의 중량(예컨대, 1시간당 1m^3 당 소비되는 분자 산소의 kg 수)으로서 정의된다. 기포 칼럼 반응기(20)는 전체-평균-산소-STR이 약 $25\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 약 $400\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$, 더욱 바람직하게는 약 $30\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 약 $250\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$, 더욱더 바람직하게는 약 $35\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 약 $150\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$, 가장 바람직하게는 $40\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 내지 $100\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ 인 경우에 특히 유용하다.
- [0082] 기포 칼럼 반응기(20)에서의 산화 동안, 전체 용매(공급물 스트림 및 환류 스트림 둘 다로부터)의 물질 유속 대

반응 대역(28)에 들어가는 산화 가능한 화합물의 물질 유속의 비가 약 2:1 내지 약 50:1, 더욱 바람직하게는 약 5:1 내지 약 40:1, 가장 바람직하게는 7.5:1 내지 25:1로 유지되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 공급물 스트림의 일부로서 도입되는 용매의 물질 유속 대 환류 스트림의 일부로서 도입되는 용매의 물질 유속의 비는 약 0.5:1 내지 환류 스트림 유동의 부재, 더욱 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 4:1, 더더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 약 2:1, 가장 바람직하게는 1.25:1 내지 1.5:1로 유지된다.

[0083] 기포 칼럼 반응기(20)에서의 액상 산화 동안, 산화제 스트림을, 화학량론적 산소 요구량을 다소 초과하는 분자 산소를 제공하는 양으로 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입하는 것이 바람직하다. 특정의 산화 가능한 화합물을 사용하여 최선의 결과를 달성하는데 필요한 분자 산소를 초과하는 양은 액상 산화의 전체 경제적 측면에 영향을 끼친다. 기포 칼럼 반응기(20)에서의 액상 산화 동안, 산화제 스트림의 물질 유속 대 반응기(20)에 들어가는 산화 가능한 유기 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 물질 유속의 비를 약 0.5:1 내지 약 20:1, 더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 약 10:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 6:1로 유지시키는 것이 바람직하다.

[0084] 다시 도 1을 보면, 기포 칼럼 반응기(20) 내로 도입되는 공급물, 산화제 및 환류 스트림은 협력하여 다상 반응 매질(36)의 적어도 일부를 형성한다. 반응 매질(36)은 바람직하게는 고상, 액상 및 기상을 포함하는 3상 매질이다. 앞서 언급된 바와 같이, 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 산화는 반응 매질(36)의 액상에서 우세하게 이루어진다. 따라서, 반응 매질(36)의 액상은 용해된 산소 및 산화 가능한 화합물을 포함한다. 기포 칼럼 반응기(20)에서 일어나는 산화 반응의 발열 특성 때문에, 공급물 입구(32a, b, c, d)를 통해 도입되는 용매(예컨대, 아세트산 및 물)의 일부가 비등/기화된다. 그러므로, 반응기(20)의 반응 매질(36)의 기상은 주로 기화된 용매 및 산화제 스트림의 미용해, 미반응 부분으로 이루어진다. 특정한 종래 기술의 산화 반응기는 열 교환 판/핀(fin)을 이용하여 반응 매질을 가열 또는 냉각시킨다. 그러나, 이러한 열 교환 구조체는 본원에 기재된 본 발명의 반응기 및 방법에 바람직하지 못할 수 있다. 따라서, 기포 칼럼 반응기(20)가 반응 매질(36)과 접촉하고 $30,000 \text{ 와트}/\text{m}^2$ 보다 큰 시간-평균 열 유량(flux)을 나타내는 표면을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0085] 반응 매질(36)의 액상에 용해되는 산소의 농도는 기상으로부터의 물질 전달 속도와 액상 내에서의 반응물 소비 속도 사이에서의 동적 평형치이다(즉, 공급되는 기상 중 분자 산소의 분압이 용해되는 산소의 공급 속도의 한 인자이고 용해되는 산소의 상한 농도에 영향을 끼침에도 불구하고, 이는 상기 분압에 의해 단순하게 설정되지 않는다). 용해되는 산소의 양은 국부적으로 변하는데, 기포 계면 근처에서 더 높다. 전체적으로, 용해되는 산소의 양은 반응 매질(36)의 상이한 영역에서의 공급 및 수요 인자의 평형에 따라 달라진다. 일시적으로, 용해되는 산소의 양은 화학약품 소비 속도에 관련된 기체 및 액체 혼합의 균일성에 따라 달라진다. 반응 매질(36)의 액상 중 용해되는 산소의 공급 및 수요를 대략적으로 매치시키기 위하여 디자인함에 있어서, 반응 매질(36)의 액상 중 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도를 약 1ppm보다 높게, 더욱 바람직하게는 약 4 내지 약 1,000ppm, 더더욱 바람직하게는 약 8 내지 약 500ppm, 가장 바람직하게는 12 내지 120ppm으로 유지시키는 것이 바람직하다.

[0086] 기포 칼럼 반응기(20)에서 수행되는 액상 산화 반응은 바람직하게는 고체를 생성시키는 침전 반응이다. 더욱 바람직하게는, 기포 칼럼 반응기(20)에서 수행되는 액상 산화는 반응 대역(28) 내로 도입된 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 약 10중량% 이상이 반응 매질(36) 중에서 고형 화합물(예컨대, 조질의 테레프탈산 입자)을 생성시키도록 한다. 더더욱 바람직하게는, 액상 산화는 산화 가능한 화합물의 약 50중량% 이상이 반응 매질(36)에서 고형 화합물을 생성시키도록 한다. 가장 바람직하게는, 액상 산화에 의해 산화 가능한 화합물의 90중량% 이상이 반응 매질(36)에서 고형 화합물을 생성시킨다. 반응 매질(36) 중 고체의 총량이 시간-평균 및 부피-평균에 기초하여 약 3중량%보다 높은 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 반응 매질(36) 중 고체의 총량은 약 5 내지 약 40중량%, 더더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 35중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 30중량%로 유지된다. 기포 칼럼 반응기(20)에서 생성된 산화 생성물(예컨대, 테레프탈산)의 상당 부분이 반응 매질(36)의 액상에 용해된 채로 유지되지 않고 반응 매질(36)에서 고체로서 존재하는 것이 바람직하다. 반응 매질(36)에 존재하는 고상 산화 생성물의 양은 반응 매질(36) 중 전체 산화 생성물(고상 및 액상)의 약 25중량% 이상, 더욱 바람직하게는 반응 매질(36) 중 전체 산화 생성물의 약 75중량% 이상, 가장 바람직하게는 반응 매질(36) 중 전체 산화 생성물의 약 95중량% 이상이다. 반응 매질(36) 중 고체의 양에 대해 앞서 기재된 수치 범위는, 실질적으로 연속적인 시간에 걸친 기포 칼럼 반응기(20)의 실질적인 정상 상태 작동에 적용되고, 기포 칼럼 반응기(20)의 시동, 작동중지 또는 최적 미만의 작동에는 적용되지 않는다. 반응 매질(36) 중 고체의 양은 비중 방법에 의해 결정된다. 이 비중 방법에서는, 슬러리의 대표적인 부분을 반응 매질로부터 회수하고 칭량한다. 반응 매질 내에 존재하는 전체적인 고체-액체 분배를 효과적으로 유지시키는 조건에서, 침전된 고체

의 손실 없이, 또한 초기 액체 질량의 약 10% 미만을 고체 부분에 잔류시키면서 효과적으로, 침강 또는 여과에 의해 유리 액체를 고체 부분으로부터 제거한다. 고체에 잔류하는 액체는 고체의 승화 없이 효과적으로 건조할 때까지 증발시킨다. 잔류하는 고체 부분의 중량을 잰다. 고체 부분의 중량 대 원래 슬러리 부분의 중량의 비는 전형적으로 백분율로 표현되는 고체의 분율이다.

[0087] 기포 칼럼 반응기(20)에서 수행되는 침전 반응은 반응 매질(36)과 접촉하는 특정 강성 구조체의 표면 상에 오염(즉, 고체 축적)을 야기할 수 있다. 따라서, 본 발명의 한 실시양태에서는, 기포 칼럼 반응기(20)가 반응 대역(28)에 내부 열 교환, 교반 또는 배플(baffling) 구조체를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다(이러한 구조체가 오염되기 쉽기 때문에). 반응 대역(28)에 내부 구조체가 존재하는 경우에는, 상당량의 위로 향하는 평면상 표면적을 포함하는 외표면을 갖는 내부 구조체를 피하는 것이 바람직하다(이러한 위로 향하는 평면상 표면이 오염되기 매우 쉽기 때문에). 그러므로, 임의의 내부 구조체가 반응 대역(28)에 존재하는 경우에는, 이러한 내부 구조체의 위로 향하는 노출된 외표면적 전체의 약 20% 미만이 수평으로부터 약 15° 미만으로 기울어진 실질적인 평면상 표면으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0088] 다시 도 1을 살펴보면, 기포 칼럼 반응기(20)의 물리적 구성은 불순물을 최소한으로 발생시키면서 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 산화를 최적화시키는데 도움을 준다. 용기 셸(22)의 가늘고 긴 반응 구역(24)이 실질적인 원통형 주몸체부(46) 및 하부 헤드(48)를 포함하는 것이 바람직하다. 반응 대역(28)의 상부 말단은 원통형 주몸체부(46)의 상부를 가로질러 연장되는 수평 평면(50)에 의해 한정된다. 반응 대역(28)의 하부 말단(52)은 하부 헤드(48)의 최저 내부 표면에 의해 한정된다. 전형적으로, 반응 대역(28)의 하부 말단(52)은 슬러리 출구(38)용 개구에 근접하게 위치한다. 그러므로, 기포 칼럼 반응기(20) 내에 한정된 가늘고 긴 반응 대역(28)은 원통형 주몸체부(46)의 연장 축을 따라 반응 대역(28)의 상부 말단(50)으로부터 저부 말단(52)까지 측정된 최대 길이 "L"을 갖는다. 반응 대역(28)의 길이 "L"은 바람직하게는 약 10 내지 약 100m, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 75m, 가장 바람직하게는 25 내지 50m이다. 반응 대역(28)은 전형적으로 원통형 주몸체부(46)의 최대 내경과 동일한 최대 직경(폭) "D"를 갖는다. 반응 대역(28)의 최대 직경 "D"는 약 1 내지 약 12m, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 10m, 더욱더 바람직하게는 약 3.1 내지 약 9m, 가장 바람직하게는 4 내지 8m이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응 대역(28)은 약 6:1 내지 약 30:1의 길이 대 직경 "L:D" 비를 갖는다. 더욱더 바람직하게는, 반응 대역(28)은 약 8:1 내지 약 20:1의 L:D 비를 갖는다. 가장 바람직하게는, 반응 대역(28)은 9:1 내지 15:1의 L:D 비를 갖는다.

[0089] 앞서 개시된 바와 같이, 기포 칼럼 반응기(20)의 반응 대역(28)은 다상 반응 매질(36)을 수용한다. 반응 매질(36)은 반응 대역(28)의 하부 말단(52)과 일치되는 저부 말단 및 상부 표면(44)에 위치하는 상부 말단을 갖는다. 반응 매질(36)의 상부 표면(44)은 반응 대역(28)의 내용물이 기상-연속 상태에서 액상-연속 상태로 전이되는 수직 위치에서 반응 대역(28)을 통해 절단되는 수평 평면을 따라 한정된다. 상부 표면(44)은 바람직하게는 반응 대역(28)의 내용물의 얇은 수평 분층(slice)의 국부적인 시간-평균 기체 보유율(hold-up)이 0.9인 수직 위치에 위치한다.

[0090] 반응 매질(36)은 그의 상부 말단과 하부 말단 사이에서 측정된 최대 높이 "H"를 갖는다. 반응 매질(36)의 최대 폭 "W"는 전형적으로 원통형 주몸체부(46)의 최대 직경 "D"와 동일하다. 기포 칼럼 반응기(20)에서의 액상 산화 동안, H가 L의 약 60 내지 약 120%, 더욱 바람직하게는 약 80 내지 약 110%, 가장 바람직하게는 85 내지 100%로 유지되는 것이 바람직하다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응 매질(36)은 약 3:1보다 큰 높이-대-폭 "H:W" 비를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 반응 매질(36)은 약 7:1 내지 약 25:1의 H:W 비를 갖는다. 더욱더 바람직하게는, 반응 매질(36)은 약 8:1 내지 약 20:1의 H:W 비를 갖는다. 가장 바람직하게는, 반응 매질(36)은 9:1 내지 15:1의 H:W 비를 갖는다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 본원에서 L 및 D에 대해 제공되는 다양한 치수 또는 비가 H 및 W에도 적용되도록, 또한 그 반대로 되도록, L=H이고 D=W이다.

[0091] 본 발명의 실시양태에 따라 제공된 비교적 높은 L:D 및 H:W 비는 본 발명의 시스템의 몇몇 중요한 이점에 기여할 수 있다. 아래에 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 더 높은 L:D 및 H:W 비, 및 아래 논의되는 특정한 다른 특징은 반응 매질(36) 중 분자 산소 및/또는 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 농도 면에서 유리한 수직 구배를 촉진시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 전체적으로 비교적 균일한 농도를 갖는 잘-혼합된 반응 매질을 선호하는 종래의 지식과는 대조적으로, 산소 및/또는 산화 가능한 화합물 농도의 수직 단계화는 더욱 효과적이고 경제적인 산화 반응을 촉진시키는 것으로 밝혀졌다. 반응 매질(36)의 상부 근처에서 산소 및 산화 가능한 화합물 농도를 최소화시킴으로써, 상부 기체 출구(40)를 통한 미반응 산소 및 반응되지 않은 산화 가능한 화합물의 손실을 피하는데 도움을 줄 수 있다. 그러나, 산화 가능한 화합물 및 미반응 산소의 농도가 반응 매질(36) 전체에서 낮은 경우에는, 산화의 속도 및/또는 선택성이 감소된다. 그러므로, 분자 산소 및/또는 산화 가

능한 화합물의 농도가 반응 매질(36)의 상부 근처보다 반응 매질(36)의 저부 근처에서 상당히 더 높은 것이 바람직하다.

[0092] 또한, 높은 L:D 및 H:W 비는 반응 매질(36)의 저부에서의 압력이 반응 매질(36)의 상부에서의 압력보다 상당히 더 크도록 한다. 이 수직 압력 구배는 반응 매질(36)의 높이 및 밀도의 결과이다. 이 수직 압력 구배의 한 이점은, 용기의 저부에서의 높아진 압력 때문에, 얇은 반응기에서 필적할만한 온도 및 오버헤드 압력에서 달리 달성될 수 있는 것보다 더 높은 산소 용해도 및 더 많은 물질 전달이 이루어질 수 있다는 것이다. 그러므로, 더 얇은 용기에서 필요한 것보다 더 낮은 온도에서 산화 반응을 수행할 수 있다. 파라-자일렌을 부분 산화시켜 조질의 테레프탈산(CTA)을 생성시키는데 기포 칼럼 반응기(20)를 이용하는 경우, 동일하거나 더 우수한 산소 물질 전달 속도와 함께 더 낮은 반응 온도에서 작동될 수 있는 능력은 다수의 이점을 갖는다. 예를 들면, 파라-자일렌의 저온 산화는 반응 동안 연소되는 용매의 양을 감소시킨다. 이후 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 저온 산화는 또한 작고 표면적이 높으며 느슨하게 결합되고 용이하게 용해되는 CTA 입자의 생성을 촉진시키는데, 이러한 CTA 입자는 종래의 고온 산화 공정에 의해 생성되는 크고 표면적이 낮으며 조밀한 CTA 입자보다 더욱 경제적으로 정제될 수 있다.

[0093] 반응기(20)에서의 산화 동안, 반응 매질(36)의 시간-평균 및 부피-평균 온도를 약 125 내지 약 200℃, 더욱 바람직하게는 약 140 내지 약 180℃, 가장 바람직하게는 150 내지 170℃로 유지시키는 것이 바람직하다. 반응 매질(36) 위의 오버헤드 압력은 바람직하게는 약 1 내지 약 20바게이지(barg), 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 12barg, 가장 바람직하게는 4 내지 8barg로 유지된다. 바람직하게는, 반응 매질(36)의 상부와 반응 매질(36)의 저부 사이의 압력 차이는 약 0.4 내지 약 5바이고, 더욱 바람직하게는 압력 차이는 약 0.7 내지 약 3바이며, 가장 바람직하게는 압력 차이는 1 내지 2바이다. 반응 매질(36) 위의 오버헤드 압력이 비교적 일정한 값으로 유지되는 것이 일반적으로 바람직하지만, 본 발명의 한 실시양태는 반응 매질(36)에서의 개선된 혼합 및/또는 물질 전달을 촉진시키기 위하여 오버헤드 압력을 펄스식으로 변동시킴을 고려한다. 오버헤드 압력이 펄스식으로 변동되는 경우, 펄스식으로 변동되는 압력이 본원에 인용된 정상상태 오버헤드 압력의 약 60 내지 약 140%, 더욱 바람직하게는 본원에 인용된 정상상태 오버헤드 압력의 약 85 내지 약 115%, 가장 바람직하게는 본원에 인용된 정상상태 오버헤드 압력의 95 내지 105%인 것이 바람직하다.

[0094] 반응 대역(28)의 높은 L:D 비의 추가적인 이점은 이것이 반응 매질(36)의 평균 표면 속도의 증가에 기여할 수 있다는 것이다. 반응 매질(36)과 관련하여 본원에 사용되는 용어 "표면 속도" 및 "표면 기체 속도"는 특정 높이에서 반응기의 수평 단면적으로 나눈, 반응기의 상기 높이에서의 반응 매질(36)의 기상의 부피 유속을 일컫는다. 반응 대역(28)의 높은 L:D 비에 의해 제공되는 표면 속도 증가는 반응 매질(36)의 국부적인 혼합을 촉진시키고 기체 보유율을 증가시킨다. 반응 매질(36)의 높이의 1/4, 1/2 및/또는 3/4에서의 반응 매질(36)의 시간-평균 표면 속도는 바람직하게는 약 0.3m/초보다 크고, 더욱 바람직하게는 약 0.8 내지 약 5m/초이며, 더더욱 바람직하게는 약 0.9 내지 약 4m/초이고, 가장 바람직하게는 1 내지 3m/초이다.

[0095] 다시 도 1을 참조하면, 기포 칼럼 반응기(20)의 분리 구역(26)은 단순히 반응 구역(24) 바로 위에 위치한 용기 셸(22)의 확장된 부분이다. 분리 구역(26)은 기상이 반응 매질(36)의 상부 표면(44) 위로 올라가서 기체 출구(40)에 접근할 때 기포 칼럼 반응기(20) 내의 상향-이동 기상의 속도를 감소시킨다. 기상의 상향 속도의 이러한 감소는 상향 유동 기상 중에 연행된 액체 및/또는 고체의 용이한 제거를 돕고, 이에 따라 반응 매질(36)의 액상 중에 존재하는 특정 성분의 원하지 않는 손실을 감소시킨다.

[0096] 분리 구역(26)은 바람직하게는 대략 절두 원추형(frustoconical)인 전이 벽(54), 대략 원통형인 넓은 측벽(56) 및 상부 헤드(58)를 포함한다. 전이 벽(54)의 좁은 하부 말단은 반응 구역(24)의 원통형 주몸체부(46)의 상부에 연결된다. 전이 벽(54)의 넓은 상부 말단은 넓은 측벽(56)의 저부에 연결된다. 전이 벽(54)이 수직에서 약 10 내지 약 70°, 더욱 바람직하게는 수직에서 약 15 내지 약 50°, 가장 바람직하게는 수직에서 15 내지 45°의 각도로 그의 좁은 하부 말단으로부터 상향 및 외향 연장되는 것이 바람직하다. 반응 구역(24)의 상부가 반응 구역(24)의 전체적인 최대 직경보다 더 작은 직경을 갖는 경우, X가 실제로 D보다 더 작을 수 있기는 하지만, 넓은 측벽(56)은 일반적으로 반응 구역(24)의 최대 직경 "D"보다 더 큰 최대 직경 "X"를 갖는다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 넓은 측벽(56)의 직경 대 반응 구역(24)의 최대 직경의 비 "X:D"는 약 0.8:1 내지 약 4:1, 가장 바람직하게는 1.1:1 내지 2:1이다. 상부 헤드(58)는 넓은 측벽(56)의 상부에 연결된다. 상부 헤드(58)는 바람직하게는 기체가 기체 출구(40)를 통해 분리 대역(30)에서 나갈 수 있도록 하는 중심 개구를 한정하는 대략 타원형의 헤드 부재이다. 다르게는, 상부 헤드(58)는 원추형을 비롯한 임의의 형상일 수 있다. 분리 대역(30)은 반응 대역(28)의 상부(50)로부터 분리 대역(30)의 최상부까지 측정된 최대 높이 "Y"를 갖는다. 반응 대역(28)의 길이 대 분리 대역(30)의 높이의 비 "L:Y"는 바람직하게는 약 2:1 내지 약 24:1, 더욱 바람직

하계는 약 3:1 내지 약 20:1, 가장 바람직하계는 4:1 내지 16:1이다.

[0097] 이하 도 1 내지 도 5를 참조하여, 산화제 스파저(34)의 위치 및 구성을 더욱 상세하게 논의한다. 도 2 및 도 3은 산화제 스파저(34)가 고리 부재(60), 횡단 부재(62) 및 한 쌍의 산화제 유입 도관(64a, b)을 포함할 수 있음을 보여준다. 편의를 위해, 이들 산화제 유입 도관(64a, b)은 고리 부재(60)보다 높은 위치에서 용기에 들어간 다음 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이 아래쪽으로 구부러질 수 있다. 다르게는, 산화제 유입 도관(64a, b)은 고리 부재(60) 아래에서 또는 고리 부재(60)와 거의 동일한 수평 평면 상에서 용기에 들어갈 수 있다. 각 산화제 유입 도관(64a, b)은 용기 쉘(22)에 형성된 개별적인 산화제 입구(66a, b)에 연결된 제 1 말단 및 고리 부재(60)에 가변적으로(fluidly) 연결된 제 2 말단을 포함한다. 고리 부재(60)는 바람직하계는 도관으로, 더욱 바람직하계는 복수개의 직선 도관 구획으로, 가장 바람직하계는 서로 강하게 연결되어 관상 다각형 고리를 형성하는 복수개의 직선 파이프 구획으로 이루어진다. 바람직하계는, 고리 부재(60)는 3개 이상의 직선 파이프 구획, 더욱 바람직하계는 6 내지 10개의 파이프 구획, 가장 바람직하계는 8개의 파이프 구획으로 이루어진다. 따라서, 고리 부재(60)가 8개의 파이프 구획으로 이루어지는 경우, 이는 개략적으로 팔각형 구조를 갖는다. 횡단 부재(62)는 바람직하계는 고리 부재(60)의 대향하는 파이프 구획 사이에 가변적으로 연결되고 상기 파이프 구획 사이에 대각선으로 연장되는 실질적인 직선 파이프 구획으로 이루어진다. 횡단 부재(62)에 사용되는 파이프 구획은 바람직하계는 고리 부재(60)를 형성하는데 사용되는 파이프 구획과 실질적으로 동일한 직경을 갖는다. 산화제 유입 도관(64a, b), 고리 부재(60) 및 횡단 부재(62)를 구성하는 파이프 구획이 약 0.1m보다 크고, 더욱 바람직하계는 약 0.2 내지 약 2m이고, 가장 바람직하계는 0.25 내지 1m인 공칭 직경을 갖는 것이 바람직하다. 도 3에 가장 잘 도시된 바와 같이, 고리 부재(60) 및 횡단 부재(62)는 각각 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 상향 방출시키기 위한 복수개의 상부 산화제 개구(68)를 제공한다. 도 4에 가장 잘 도시된 바와 같이, 고리 부재(60) 및/또는 횡단 부재(62)는 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 하향 방출시키기 위한 하나 이상의 하부 산화제 개구(70)를 제공할 수 있다. 하부 산화제 개구(70)를 이용하여 또한 고리 부재(60) 및/또는 횡단 부재(62) 내에 들어간 액체 및/또는 고체를 방출시킬 수도 있다. 산화제 스파저(34) 내부에 고체가 축적되는 것을 방지하기 위하여, 스파저(34)를 통해 액체 스트림을 연속적으로 또는 주기적으로 통과시켜, 임의의 축적된 고체를 플러쉬시킬 수 있다.

[0098] 다시 도 1 내지 도 4를 참조하면, 기포 칼럼 반응기(20)에서의 산화 동안, 산화제 스트림은 각각 산화제 입구(66a, b)를 통해 산화제 유입 도관(64a, b) 내로 밀려들어간다. 이어, 산화제 스트림은 산화제 유입 도관(64a, b)을 통해 고리 부재(60)로 운송된다. 산화제 스트림이 고리 부재(60)에 들어간 후에는, 고리 부재(60) 및 횡단 부재(62)의 내부 부피 전체에 산화제 스트림이 분배된다. 이어, 산화제 스트림은 고리 부재(60) 및 횡단 부재(62)의 상부 및 하부 산화제 개구(68, 70)를 통해 산화제 스파저(34) 밖으로 및 반응 대역(28) 내로 밀려나온다.

[0099] 상부 산화제 개구(68)의 출구는 서로 측방향으로 이격되어 있고 반응 대역(28)에서 실질적으로 동일한 높이에 위치한다. 그러므로, 상부 산화제 개구(68)의 출구는 일반적으로 산화제 스파저(34)의 상부에 의해 한정되는 실질적인 수평 평면을 따라 위치된다. 하부 산화제 개구(70)의 출구는 서로 측방향으로 이격되어 있고 반응 대역(28)에서 실질적으로 동일한 높이에 위치한다. 따라서, 하부 산화제 개구(70)의 출구는 일반적으로 산화제 스파저(34)의 저부에 의해 한정되는 실질적인 수평 평면을 따라 위치된다.

[0100] 본 발명의 한 실시양태에서, 산화제 스파저(34)는 그 안에 형성된 약 20개 이상의 상부 산화제 개구(68)를 갖는다. 더욱 바람직하계는, 산화제 스파저(34)는 그 안에 형성된 상부 산화제 개구를 약 40 내지 약 800개 갖는다. 가장 바람직하계는, 산화제 스파저(34)는 그 안에 형성된 상부 산화제 개구(68)를 60 내지 400개 갖는다. 산화제 스파저(34)는 바람직하계는 그 안에 형성된 하부 산화제 개구(70)를 대략 하나 이상 갖는다. 더욱 바람직하계는, 산화제 스파저(34)는 그 안에 형성된 하부 산화제 개구(70)를 약 2 내지 약 40개 갖는다. 가장 바람직하계는, 산화제 스파저(34)는 그 안에 형성된 하부 산화제 개구(70)를 8 내지 20개 갖는다. 산화제 스파저(34)의 상부 산화제 개구(68) 대 하부 산화제 개구(70)의 수의 비는 바람직하계는 약 2:1 내지 약 100:1, 더욱 바람직하계는 약 5:1 내지 약 25:1, 가장 바람직하계는 8:1 내지 15:1이다. 실질적으로 모든 상부 및 하부 산화제 개구(68, 70)의 직경은 바람직하계는 실질적으로 동일하여, 상부 개구(68) 및 하부 개구(70) 밖으로 나오는 산화제 스트림의 부피 유속의 비가 상부 산화제 개구(68) 및 하부 산화제 개구(70)의 상대적인 수에 대해 앞서 기재된 비와 실질적으로 동일하다.

[0101] 도 5는 상부 및 하부 산화제 개구(68, 70)로부터의 산화제 방출 방향을 도시한다. 상부 산화제 개구(68)와 관련하여, 상부 산화제 개구(68)의 적어도 일부가 산화제 스트림을 수직으로부터 기울어진 각도 "A"로 방출시키는 것이 바람직하다. 수직으로부터 각도 "A"만큼 기울어진 상부 산화제 개구(68)의 백분율이 약 30 내지 약 90%,

더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 80%, 더더욱 바람직하게는 60 내지 75%, 가장 바람직하게는 약 67%인 것이 바람직하다. 각도 "A"는 바람직하게는 약 5 내지 약 60°, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 45°, 가장 바람직하게는 15 내지 30°이다. 하부 산화제 개구(70)에 대해서는, 실질적으로 모든 하부 산화제 개구(70)가 고리 부재(60) 및/또는 횡단 부재(62)의 가장 저부 근처에 위치되는 것이 바람직하다. 따라서, 의도치 않게 산화제 스파저(34)에 들어갈 수 있는 임의의 액체 및/또는 고체를 하부 산화제 개구(70)를 통해 산화제 스파저(34)로부터 용이하게 방출시킬 수 있다. 바람직하게는, 하부 산화제 개구(70)는 실질적으로 수직인 각도로 산화제 스트림을 하향 방출시킨다. 본원에서, 상부 산화제 개구는 산화제 스트림을 개략적으로 위쪽 방향으로(즉, 수평보다 큰 각도로) 방출시키는 임의의 개구일 수 있고, 하부 산화제 개구는 산화제 스트림을 개략적으로 아래쪽 방향으로(즉, 수평 미만의 각도로) 방출시키는 임의의 개구일 수 있다.

[0102] 다상 반응 매질을 함유하는 다수의 종래의 기포 칼럼 반응기에서는, 산화제 스파저(또는 산화제 스트림을 반응 대역 내로 도입하기 위한 다른 메커니즘) 아래에 위치되는 실질적으로 모든 반응 매질이 매우 낮은 기체 보유율 값을 갖는다. 당해 분야에 공지되어 있는 바와 같이, "기체 보유율"은 단순히 기상 상태인 다상 매질의 부피 분율이다. 매질 중 낮은 기체 보유율의 대역을 "탈기된 대역(deaerated zone)"이라고도 할 수 있다. 다수의 종래의 슬러리 기포 칼럼 반응기에서는, 반응 매질의 총 부피의 상당 부분이 산화제 스파저(또는 산화제 스트림)을 반응 대역 내로 도입하기 위한 다른 메커니즘) 아래에 위치한다. 따라서, 종래의 기포 칼럼 반응기의 저부에 존재하는 반응 매질의 상당 부분이 탈기된다.

[0103] 기포 칼럼 반응기에서 산화되는 반응 매질 중 탈기된 대역의 양을 최소화시키면 특정 유형의 바람직한 못한 불순물의 발생을 최소화시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 반응 매질의 탈기된 대역은 비교적 소량의 산화제 기포를 함유한다. 산화제 기포가 이렇게 적은 부피로 존재함으로써 반응 매질의 액상 내로 용해되는데 이용될 수 있는 분자 산소의 양이 감소된다. 따라서, 반응 매질의 탈기된 대역중 액상은 비교적 낮은 분자 산소 농도를 갖는다. 반응 매질의 이러한 산소-결핍된 탈기된 대역은 목적하는 산화 반응보다는 원하지 않는 부반응을 촉진시키는 경향을 갖는다. 예를 들면, 파라-자일렌을 부분 산화시켜 테레프탈산을 생성시키는 경우, 반응 매질의 액상에서의 불충분한 산소 이용 효율 때문에 원하지 않는 다량의 벤조산 및 커플링된 방향족 고리(주목할 것은 플루오렌 및 안트라퀴논으로 알려져 있는 매우 원하지 않는 착색된 분자 포함함)를 생성시킬 수 있다.

[0104] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 낮은 기체 보유율 값을 갖는 반응 매질의 부피 분율이 최소화되도록 하는 방식으로 구성 및 작동되는 기포 칼럼 반응기에서 액상 산화를 수행한다. 반응 매질의 전체 부피를 균일한 부피의 별개의 수평 분층 2,000개로 이론적으로 분할함으로써 이러한 탈기된 대역의 최소화를 정량할 수 있다. 최고 수평 분층 및 최저 수평 분층을 제외하고, 각각의 수평 분층은 반응기의 측벽에 의해 측부의 경계가 세워지고 가상의 수평 평면에 의해 그의 상부 및 저부의 경계가 세워지는 별개의 부피이다. 최고 수평 분층은 가상의 수평 평면에 의해 그의 저부의 경계가 세워지고 반응 매질의 상부 표면에 의해 그의 상부의 경계가 세워진다. 최저 수평 분층은 가상의 수평 평면에 의해 그의 상부의 경계가 세워지고 용기의 하부 말단에 의해 저부의 경계가 세워진다. 반응 매질을 동일한 부피의 별개의 수평 분층 2,000개로 이론적으로 분할시킨 후에는, 각 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 기체 보유율을 결정할 수 있다. 탈기된 대역의 양을 정량하는 이 방법을 이용하는 경우, 0.1 미만의 시간-평균 및 부피-평균 기체 보유율을 갖는 수평 분층의 수가 30개 미만, 더욱 바람직하게는 15개 미만, 더더욱 바람직하게는 6개 미만, 더더욱 바람직하게는 4개 미만, 가장 바람직하게는 2개 미만인 것이 바람직하다. 0.2 미만의 기체 보유율을 갖는 수평 분층의 수가 80개 미만, 더욱 바람직하게는 40개 미만, 더더욱 바람직하게는 20개 미만, 더더욱 바람직하게는 12개 미만, 가장 바람직하게는 5개 미만인 것이 바람직하다. 0.3 미만의 기체 보유율을 갖는 수평 분층의 수가 120개 미만, 더욱 바람직하게는 80개 미만, 더더욱 바람직하게는 40개 미만, 더더욱 바람직하게는 20개 미만, 가장 바람직하게는 15개 미만인 것이 바람직하다.

[0105] 다시 도 1 및 도 2에서, 산화제 스파저(34)를 반응 대역(28)의 하부에 위치시키면, 반응 매질(36) 중 탈기된 대역의 양의 감소를 비롯한 몇 가지 이점을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 반응 매질(36)의 높이 "H", 반응 대역(28)의 길이 "L" 및 반응 대역(28)의 최대 직경 "D"가 주어질 때, 산화제 스트림의 대부분(즉, 50중량%보다 많음)이 반응 대역(28)의 하부 말단(52)의 약 0.025H, 0.022L 및/또는 0.25D 내에서 반응 대역(28) 내로 도입되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 산화제 스트림의 대부분은 반응 대역(28)의 하부 말단(52)의 약 0.02H, 0.018L 및/또는 0.2D 내에서 반응 대역(28) 내로 도입된다. 가장 바람직하게는, 산화제 스트림의 대부분은 반응 대역(28)의 하부 말단(52)의 0.015H, 0.013L 및/또는 0.15D 내에서 반응 대역(28) 내로 도입된다.

[0106] 도 2에 도시된 실시양태에서, 반응 대역(28)의 하부 말단(52)과 산화제 스파저(34)의 상부 산화제 개구(68)의 출구 사이의 수직 거리 "Y₁"은 약 0.25H, 0.022L 및/또는 0.25D 미만이며, 실질적으로 모든 산화제 스트림이

반응 대역(28)의 하부 말단(52)의 약 0.25H, 0.022L 및/또는 0.25D 내에서 반응 대역(28)에 들어간다. 더욱 바람직하게는, Y_1 은 약 0.02H, 0.018L 및/또는 0.2D 미만이다. 가장 바람직하게는, Y_1 은 0.015H, 0.013L 및/또는 0.15D 미만이고 0.005H, 0.004L 및/또는 0.06D보다 크다. 도 2는 용기 쉘(22)의 원통형 주몸체부(46)의 저부 가장자리가 용기 쉘(22)의 타원형 하부 헤드(48)의 상부 가장자리와 연결되는 위치에 접선을 도시한다. 다르게는, 하부 헤드(48)는 원주형을 비롯한 임의의 형상일 수 있고, 접선은 여전히 원통형 주몸체부(46)의 저부 가장자리로서 정의된다. 접선(72)과 산화제 스파저(34)의 상부 사이의 수직 거리 " Y_2 "는 바람직하게는 약 0.0012H, 0.001L 및/또는 0.01D 이상; 더욱 바람직하게는 약 0.005H, 0.004L 및/또는 0.05D 이상; 가장 바람직하게는 0.01H, 0.008L 및/또는 0.1D 이상이다. 반응 대역(28)의 하부 말단(52)과 산화제 스파저(34)의 하부 산화제 개구(70)의 출구 사이의 수직 거리 " Y_3 "은 바람직하게는 약 0.015H, 0.013L 및/또는 0.15D 미만; 더욱 바람직하게는 약 0.012H, 0.01L 및/또는 0.1D 미만; 가장 바람직하게는 0.01H, 0.008L 및/또는 0.075D 미만이고, 0.003H, 0.002L 및/또는 0.025D보다 크다.

[0107] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 산화제 스트림 및 공급물 스트림을 반응 대역 내로 방출시키는 개구는, 개구로부터 방출되는 산화제 또는 공급물 스트림의 양(중량 기준)이 개구의 개방 면적에 직접적으로 비례하도록 구성된다. 따라서, 예를 들어 모든 산화제 개구에 의해 한정되는 누적 개방 면적의 50%가 반응 대역의 저부의 0.15D 내에 위치하면, 산화제 스트림의 50중량%가 반응 대역의 저부의 0.15D 내에서 반응 대역에 들어가고, 그 역도 성립한다.

[0108] 반응 매질(36) 중 탈기된 대역(즉, 낮은 기체 보유율을 갖는 대역)을 최소화시킴으로써 제공되는 이점에 덧붙여, 전체 반응 매질(36)의 기체 보유율을 최대화시킴으로써 산화를 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 반응 매질(36)은 바람직하게는 약 0.4 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.6 내지 약 0.9, 가장 바람직하게는 0.65 내지 0.85의 시간-평균 및 부피-평균 기체 보유율을 갖는다. 기포 칼럼 반응기(20)의 몇몇 물리적 속성 및 작동 속성은 앞서 논의된 높은 기체 보유율에 기여한다. 예를 들어, 소정의 반응기 크기 및 산화제 스트림의 유동에 있어서, 반응 대역(28)의 높은 L:D 비는 직경을 더 작게 만들고, 이는 반응 매질(36)에서의 표면 속도를 증가시키며, 이는 다시 기체 보유율을 증가시킨다. 또한, 기포 칼럼의 실제 직경 및 L:D 비는 소정의 일정한 표면 속도에서 평균 기체 보유율에 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 또한, 특히 반응 대역(28)의 저부에서의 탈기된 대역의 최소화는 증가된 기체 보유율 값에 기여한다. 또한, 기포 칼럼 반응기의 오버헤드 압력 및 기계적 구성은 높은 표면 속도 및 본원에 개시된 기체 보유율 값에서 작동 안정성에 영향을 끼칠 수 있다.

[0109] 뿐만 아니라, 본 발명자들은 증가된 기체 보유율 및 증가된 물질 전달을 수득하기 위하여 최적화된 오버헤드 압력에서의 작동의 중요성을 발견하였다. 헨리의 법칙(Henry's Law) 효과에 따라 분자 산소의 용해도를 감소시키는 보다 낮은 오버헤드 압력에서의 작동은 기체로부터 액체로의 분자 산소의 물질 전달 속도를 감소시키는 것으로 보인다. 기계 진탕식 용기에서는, 폭기(aeration) 수준 및 물질 전달 속도가 진탕기 디자인 및 오버헤드 압력에 의해 좌우되기 때문에, 이는 전형적으로 상기의 경우에 해당된다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따른 기포 칼럼 반응기에서는, 보다 낮은 오버헤드 압력을 이용하여 기상 산화제 스트림의 소정 질량이 더 많은 부피를 점유하도록 함으로써 반응 매질(36)에서의 표면 속도를 증가시키고 다시 기체 보유율 및 분자 산소의 전달 속도를 증가시키는 방법을 발견하였다.

[0110] 기포 응집과 붕괴 사이의 평형은, 한편으로는 액상의 내부 순환 속도를 감소시키고 매우 큰 분리 대역을 필요로 할 수 있는 발포 경향, 및 다른 한편으로는 보다 낮은 기체 보유율 및 산화제 스트림으로부터 액상으로의 더 낮은 물질 전달 속도를 나타내는 매우 큰 기포가 더 적은 경향을 야기하는 매우 복잡한 현상이다. 액상과 관련하여, 다른 인자 중에서도 그의 조성, 밀도, 점도 및 표면 장력은 매우 복잡한 방식으로 상호 작용하여, 고상의 부재시에도 매우 복잡한 결과를 생성시키는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 실험실 연구자들은 매우 간단한 물-기포 칼럼의 경우에도 보고 및 평가를 위한 관찰시에는 "물"이 수돗물, 증류수 또는 탈이온수인지의 여부를 한정하는 것이 유용함을 발견하였다. 액상에서의 복잡한 혼합물 및 고상의 첨가의 경우에는, 복잡함의 정도가 더 높아진다. 다른 것들 중에서도, 고체의 개별적인 입자의 표면 불균일, 고체의 평균 크기, 입자 크기 분포, 액상에 대한 고체의 양, 및 고체의 표면을 습윤시키는 액체의 능력은 모두 어떤 발포 거동 및 천연 환류 유동 패턴이 야기되는지를 결정하는데 있어서 액상 및 산화제 스트림과의 상호작용에 중요하다.

[0111] 그러므로, 기포 칼럼 반응기가 본원에 개시된 바와 같이 높은 표면 속도 및 높은 기체 보유율을 나타내면서 유용하게 기능하는 능력은 예를 들어 (1) 반응 매질의 액상의 조성; (2) 침전되는 고체의 양 및 유형(이 둘은 모두 반응 조건에 의해 조정될 수 있음); (3) 반응기로 공급되는 산화제 스트림의 양; (4) 산화제 스트림의 부피 유동, 기포의 안정성 및 에너지 평형을 통해 반응 온도에 영향을 끼치는 오버헤드 압력; (5) 유체 특성, 침전되

는 고체의 특성 및 산화제 스트림의 특정 부피에 영향을 끼치는 반응 온도 자체; 및 (6) L:D 비를 비롯한 반응 용기의 기하학적 구조 및 기계적 세부사항의 적절한 선택에 따라 달라진다.

[0112] 다시 도 1을 보면, 다수의 수직으로 이격된 위치에서 액상 공급물 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입함으로써 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 반응 매질(36) 중에 개선되게 분배할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 3개 이상의 공급물 개구, 더욱 바람직하게는 4개 이상의 공급물 개구를 통해 액상 공급물 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입한다. 본원에 사용되는 용어 "공급물 개구"는 반응 매질(36)과 혼합시키기 위하여 액상 공급물 스트림을 반응 대역(28) 내로 방출시키는 개구를 일컫는다. 공급물 개구중 2개 이상이 약 0.5D 이상, 더욱 바람직하게는 약 1.5D 이상, 가장 바람직하게는 3D 이상 서로 수직으로 이격되는 것이 바람직하다. 그러나, 최고 공급물 개구가 최저 산화제 개구로부터 약 0.75H, 0.65L 및/또는 8D 이하, 더욱 바람직하게는 0.5H, 0.4L 및/또는 5D 이하, 가장 바람직하게는 0.4H, 0.35L 및/또는 4D 이하만큼 수직으로 이격되는 것이 바람직하다.

[0113] 다수의 수직 위치에서 액상 공급물 스트림을 도입하는 것이 바람직하기는 하지만, 액상 공급물 스트림의 대다수가 반응 매질(36) 및/또는 반응 대역(28)의 저부 절반 내로 도입된다면 반응 매질(36) 중에 산화 가능한 화합물을 개선되게 분배시키는 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 액상 공급물 스트림의 약 75중량% 이상을 반응 매질(36) 및/또는 반응 대역(28)의 저부 절반 내로 도입한다. 가장 바람직하게는, 액상 공급물 스트림의 90중량% 이상을 반응 매질(36) 및/또는 반응 대역(28)의 저부 절반 내로 도입한다. 또한, 액상 공급물 스트림의 약 30 중량% 이상을, 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 최저 수직 위치의 약 1.5D 이내에서 반응 대역(28) 내로 도입하는 것이 바람직하다. 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 이 최저 수직 위치는 전형적으로 산화제 스파저의 저부이다. 그러나, 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 다양한 다른 구성도 본 발명의 바람직한 실시양태에 의해 고려된다. 바람직하게는, 액상 공급물의 약 50중량% 이상을, 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 최저 수직 위치의 약 2.5D 이내에서 도입한다. 바람직하게는, 액상 공급물 스트림의 약 75중량% 이상을, 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 최저 수직 위치의 약 5D 이내에서 도입한다.

[0114] 각각의 공급물 개구는 공급물을 방출하는 개방 면적을 한정한다. 모든 공급물 입구의 누적 개방 면적의 약 30% 이상을, 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 최저 수직 위치의 약 1.5D 이내에 위치시키는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 모든 공급물 입구의 누적 개방 면적의 약 50% 이상을, 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 최저 수직 위치의 약 2.5D 이내에 위치시킨다. 바람직하게는, 모든 공급물 입구의 누적 개방 면적의 약 75% 이상을, 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하는 최저 수직 위치의 약 5D 이내에 위치시킨다.

[0115] 다시 도 1을 보면, 본 발명의 한 실시양태에서, 공급물 입구(32a, b, c, d)는 단순히 용기 셀(22)의 한쪽 측부를 따라 존재하는 일련의 수직 정렬된 개구이다. 이들 공급물 개구는 바람직하게는 약 7cm 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.25 내지 약 5cm, 가장 바람직하게는 0.4 내지 2cm의 실질적으로 유사한 직경을 갖는다. 기포 칼럼 반응기(20)에는 각각의 공급물 개구로부터 나오는 액상 공급물 스트림의 유속을 조절하기 위한 시스템이 바람직하게 설치된다. 이러한 유동 조절 시스템은 바람직하게는 각각의 개별적인 공급물 입구(32a, b, c, d)에 대한 개별적인 유동 조절 밸브(74a, b, c, d)를 포함한다. 뿐만 아니라, 액상 공급물 스트림의 적어도 일부를 약 2m/초 이상, 더욱 바람직하게는 약 5m/초 이상, 더더욱 바람직하게는 약 6m/초 이상, 가장 바람직하게는 8 내지 20m/초의 높은 입구 표면 속도로 반응 대역(28) 내로 도입할 수 있는 유동 조절 시스템을 기포 칼럼 반응기(20)에 설치하는 것이 바람직하다. 본원에 사용되는 용어 "입구 표면 속도"는 공급물 개구의 면적으로 나눈, 공급물 개구로부터 나오는 공급물 스트림의 시간-평균 부피 유속을 말한다. 바람직하게는, 공급물 스트림의 약 50중량% 이상을 높은 입구 표면 속도로 반응 대역(28) 내로 도입한다. 가장 바람직하게는, 실질적으로 모든 공급물 스트림을 높은 입구 표면 속도로 반응 대역(28) 내로 도입한다.

[0116] 이하 도 6 및 도 7을 참조하면, 액상 공급물 스트림을 반응 대역(28) 내로 도입하기 위한 다른 시스템이 도시되어 있다. 이 실시양태에서는, 공급물 스트림을 4개의 상이한 높이에서 반응 대역(28) 내로 도입한다. 각각의 높이에는 개별적인 공급물 분배 시스템(76a, b, c, d)이 설치되어 있다. 각각의 공급물 분배 시스템(76)은 주 공급물 도관(78) 및 매니폴드(80)를 포함한다. 각각의 매니폴드(80)에는 용기 셀(22)의 반응 대역(28) 내로 연장되는 개별적인 삽입 도관(86, 88)과 연결된 둘 이상의 출구(82, 84)가 있다. 각각의 삽입 도관(86, 88)은 공급물 스트림을 반응 대역(28) 내로 방출시키기 위한 개별적인 공급물 개구(87, 89)를 제공한다. 공급물 개구(87, 89)는 바람직하게는 약 7cm 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.25 내지 약 5cm, 가장 바람직하게는 0.4 내지 2cm의 실질적으로 유사한 직경을 갖는다. 공급물 스트림을 대향하는 방향에서 반응 대역(28) 내로 도입하기 위

하여 각각의 공급물 분배 시스템(76a, b, c, d)의 공급물 개구(87, 89)를 직경 기준으로 대향하게 위치시키는 것이 바람직하다. 또한, 인접한 공급물 분배 시스템(76)의 직경 기준으로 대향하게 위치된 공급물 개구(86, 88)를 서로에 대해 90° 회전시켜 배향시키는 것이 바람직하다. 작동시, 액상 공급물 스트림은 주 공급물 도관(78)으로 방출된 후 매니폴드(80)에 들어간다. 매니폴드(80)는 공급물 개구(87, 89)를 통해 반응기(20)의 대향하는 쪽에서 동시에 도입하기 위하여 공급물 스트림을 균일하게 분배한다.

[0117] 도 8은 각각의 공급물 분배 시스템(76)에 삽입 도관(86, 88)(도 7에 도시됨)보다는 바요넷(bayonet) 관(90, 92)이 설치된 다른 구성을 도시한다. 바요넷 관(90, 92)은 반응 대역(28) 내로 돌출되고, 액상 공급물을 반응 대역(28) 내로 방출시키기 위한 복수개의 작은 공급물 개구(94, 96)를 포함한다. 바요넷 관(90, 92)의 작은 공급물 개구(94, 96)가 약 50mm 미만, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 25mm, 가장 바람직하게는 4 내지 15mm의 실질적으로 동일한 직경을 갖는 것이 바람직하다.

[0118] 도 9 내지 도 11은 다른 공급물 분배 시스템(100)을 도시한다. 공급물 분배 시스템(100)은 기포 칼럼 반응기(20)의 측벽의 다수의 관통구(penetration)를 필요로 하지 않으면서 복수개의 수직으로 이격된 위치 및 측방향으로 이격된 위치에서 액상 공급물 스트림을 도입한다. 공급물 도입 시스템(100)은 일반적으로 단일 유입 도관(102), 헤더(104), 복수개의 직립형 분배 관(106), 측방향 지지 메커니즘(108) 및 수직 지지 메커니즘(110)을 포함한다. 유입 도관(102)은 용기 셸(22)의 주몸체부(46)의 측벽을 관통한다. 유입 도관(102)은 헤더(104)에 가변적으로 연결된다. 헤더(104)는 유입 도관(102)으로부터 수령한 공급물 스트림을 직립형 분배 관(106) 각각에 균일하게 분배한다. 각각의 분배 관(106)은 공급물 스트림을 반응 대역(28) 내로 방출시키기 위한 복수개의 수직으로 이격된 공급물 개구(112a, b, c, d)를 갖는다. 측방향 지지 메커니즘(108)은 각 분배 관(106)에 연결되고, 분배 관(106)의 상대적인 측방향 이동을 억제한다. 수직 지지 메커니즘(110)은 바람직하게는 측방향 지지 메커니즘(108)에 또한 산화제 스파저(34)의 상부에 연결된다. 수직 지지 메커니즘(110)은 반응 대역(28)에서 분배 관(106)의 수직 이동을 실질적으로 억제한다. 공급물 개구(112)가 약 50mm 미만, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 25mm, 가장 바람직하게는 4 내지 15mm의 실질적으로 동일한 직경을 갖는 것이 바람직하다. 도 9 내지 도 11에 도시된 공급물 분배 시스템(100)의 공급물 개구(112)의 수직 간격은 도 1의 공급물 분배 시스템과 관련하여 앞서 기재된 것과 실질적으로 동일할 수 있다.

[0119] 다수의 기포 칼럼 반응기에서 반응 매질의 유동 패턴은 특히 산화 가능한 화합물이 반응 매질의 한쪽 측부를 따라서 주로 도입되는 경우에 반응 매질 중 산화 가능한 화합물의 불균일한 방위각 분포를 허용할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본원에 사용되는 용어 "방위각"이란 반응 대역의 직립 연장축 주변의 각도 또는 간격을 일컫는다. 본원에 사용되는 "직립"이란 수직에서 45° 이내를 의미한다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 함유하는 공급물 스트림을 복수개의 방위각 면에서 이격된 공급물 개구를 통해 반응 대역 내로 도입한다. 이들 방위각 면에서 이격된 공급물 개구는 반응 매질 중 지나치게 높은 산화 가능한 화합물 농도 및 지나치게 낮은 산화 가능한 화합물 농도를 방지하는데 도움을 줄 수 있다. 도 6 내지 도 11에 도시된 다양한 공급물 도입 시스템은 공급물 개구의 적절한 방위각 간격을 제공하는 시스템의 예이다.

[0120] 다시 도 7을 참조하면, 액상 공급물 스트림의 반응 매질 중으로의 방위각 면에서 이격된 도입을 정량하기 위하여, 반응 매질을 대략 동일한 부피의 직립형의 사분된 방위각 " Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 "로 이론적으로 분할시킬 수 있다. 이들 사분된 방위각 " Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 "는 반응 매질의 최대 수직 치수 및 최대 방사상 치수를 지나 연장되는 가상의 교차하는 직교 수직 평면 " P_1, P_2 " 쌍에 의해 한정된다. 반응 매질이 원통형 용기에 함유되는 경우, 가상 교차 수직 평면 P_1, P_2 의 교선은 원통의 수직 중심선과 대략 일치되고, 각각의 사분된 방위각 " Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 "는 일반적으로 반응 매질의 높이와 동일한 높이를 갖는 웨지-형상의 수직 부피이다. 산화 가능한 화합물의 상당량을, 둘 이상의 상이한 사분된 방위각에 위치하는 공급물 개구를 통해 반응 매질 중으로 방출시키는 것이 바람직하다.

[0121] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 산화 가능한 화합물의 약 80중량% 이하를 사분된 방위각 중 하나에 위치할 수 있는 공급물 개구를 통해 반응 매질 중으로 방출시킨다. 더욱 바람직하게는, 산화 가능한 화합물의 약 60중량% 이하를 사분된 방위각 중 하나에 위치할 수 있는 공급물 개구를 통해 반응 매질 중으로 방출시킨다. 가장 바람직하게는, 산화 가능한 화합물의 40중량% 이하를 사분된 방위각 중 하나에 위치할 수 있는 공급물 개구를 통해 반응 매질 중으로 방출시킨다. 산화 가능한 화합물의 가능한 최대량이 사분된 방위각 중 하나 내로 방출되도록 사분된 방위각이 방위각-배향될 때, 산화 가능한 화합물의 방위각 분포의 이들 매개변수를 측정한다. 예를 들면, 4개의 사분된 방위각에서의 방위각 분포를 결정하기 위하여, 서로 89°로 방위각 면에서 이격된 두 개구를 통해 전체 공급물 스트림을 반응 매질 중으로 방출시키는 경우, 사분된 방위각이 두 공급물 개구가 모두

사분된 방위각 중 하나에 위치하도록 하는 방식으로 방위각-배향될 수 있기 때문에 공급물 스트림의 100중량%를 사분된 방위각 중 하나에서 반응 매질 중으로 방출시킨다.

[0122] 공급물 개구의 적절한 방위각 간격과 관련된 이점에 덧붙여, 기포 칼럼 반응기에서의 공급물 개구의 적절한 방사상 간격도 중요할 수 있음을 발견하였다. 반응 매질 중으로 도입되는 산화 가능한 화합물의 상당량을 용기 측벽으로부터 방사상 안쪽으로 이격된 공급물 개구를 통해 방출시키는 것이 바람직하다. 그러므로, 본 발명의 한 실시양태에서는, 산화 가능한 화합물의 상당량이 반응 대역을 한정하는 직립형 측벽으로부터 안쪽으로 이격된 "바람직한 방사상 공급 대역"에 위치하는 공급물 개구를 통해 반응 대역에 들어간다.

[0123] 다시 도 7을 참조하면, 바람직한 방사상 공급 대역 "FZ"는 반응 대역(28)에 중심을 두고 0.9D(여기에서 "D"는 반응 대역(28)의 직경임)의 외경 "D_o"를 갖는 이론적인 직립형 원통의 형상을 취할 수 있다. 그러므로, 0.05D의 두께를 갖는 외부 환 "OA"는 바람직한 방사상 공급 대역(FZ)과 반응 대역(28)을 한정하는 측벽 내부 사이인 것으로 정의된다. 산화 가능한 화합물이 이 외부 환(OA)에 위치하는 공급물 개구를 통해 반응 대역(28) 내로 거의 또는 전혀 도입되지 않는 것이 바람직하다.

[0124] 다른 실시양태에서는, 산화 가능한 화합물이 반응 대역(28)의 중심 내로 거의 또는 전혀 도입되지 않는 것이 바람직하다. 그러므로, 도 8에 도시된 바와 같이, 바람직한 방사상 공급 대역(FZ)은 반응 대역(28)에 중심을 두고 0.9D의 외경 D_o 및 0.2D의 내경 D_i를 갖는 이론적인 직립형 환의 형상을 취할 수 있다. 따라서, 이 실시양태에서, 0.2D의 직경을 갖는 내부 원통(IC)은 바람직한 방사상 공급 대역(FZ)의 중심의 "삭제부"이다. 산화 가능한 화합물이 이 내부 원통(IC)에 위치하는 공급물 개구를 통해 반응 대역(28) 내로 거의 또는 전혀 도입되지 않는 것이 바람직하다.

[0125] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 바람직한 방사상 공급 대역이 앞서 기재된 원통형 또는 환형인지의 여부에 관계없이, 바람직한 방사상 공급 대역에 위치하는 공급물 개구를 통해 산화 가능한 화합물의 상당량을 반응 매질(36) 중으로 도입한다. 더욱 바람직하게는, 산화 가능한 화합물의 약 25중량% 이상을 바람직한 방사상 공급 대역에 위치하는 공급물 개구를 통해 반응 매질(36) 중으로 방출시킨다. 더더욱 바람직하게는, 산화 가능한 화합물의 약 50중량% 이상을 바람직한 방사상 공급 대역에 위치하는 공급물 개구를 통해 반응 매질(36) 중으로 방출시킨다. 가장 바람직하게는, 산화 가능한 화합물의 75중량% 이상을 바람직한 방사상 공급 대역에 위치하는 공급물 개구를 통해 반응 매질(36) 중으로 방출시킨다.

[0126] 도 7 및 도 8에 도시된 이론적인 사분된 방위각 및 이론적인 바람직한 방사상 공급 대역이 액상 공급물 스트림의 분배와 관련하여 기재되기는 하였으나, 기상 산화제 스트림의 적절한 방위각 분배 및 방사상 분배도 특정 이점을 제공할 수 있음을 발견하였다. 그러므로, 본 발명의 한 실시양태에서는, 앞서 기재된 액상 공급물 스트림의 방위각 분배 및 방사상 분배에 대한 기재들, 기상 산화제 스트림을 반응 매질(36) 중으로 도입하는 방식에도 적용시킨다.

[0127] 이하 도 12 내지 도 15를 보면, 다른 산화제 스파저(200)가 일반적으로 고리 부재(202) 및 한쌍의 산화제 유입 도관(204, 206)을 포함하는 것으로 도시되어 있다. 도 12 내지 도 15의 산화제 스파저(200)는 도 1 내지 도 11의 산화제 스파저(34)와 유사하지만, 하기 세 가지 주요한 차이점을 갖는다: (1) 산화제 스파저(200)가 대각선 횡단 부재를 포함하지 않고; (2) 고리 부재(202)의 상부가 상향으로 산화제를 방출시키기 위한 개구를 갖지 않으며; (3) 산화제 스파저(200)가 고리 부재(202)의 하부에 다수의 더 많은 개구를 갖는다.

[0128] 도 14 및 도 15에 가장 잘 도시된 바와 같이, 산화제 스파저 고리(202)의 저부는 복수개의 산화제 개구(208)를 제공한다. 산화제 개구(208)는 산화제 개구(208)에 의해 한정되는 총 개방 면적의 약 1% 이상이 고리 부재(202)의 중심선(210)(도 15) 미만에 위치하도록(중심선(210)이 고리 부재(202)의 부피 중심의 높이에 위치하는 경우) 바람직하게 구성된다. 더욱 바람직하게는, 모든 산화제 개구(208)에 의해 한정되는 총 개방 면적의 약 5% 이상이 중심선(210) 미만에 위치하고, 총 개방 면적의 약 2% 이상이 산화제 스트림을 수직에서 약 30° 이내로 통상 하향 방출시키는 개구(208)에 의해 한정된다. 더더욱 바람직하게는, 모든 산화제 개구(208)에 의해 한정되는 총 개방 면적의 약 20% 이상이 중심선(210) 미만에 위치하고, 총 개방 면적의 약 10% 이상이 산화제 스트림을 수직에서 30° 이내로 통상 하향 방출시키는 개구(208)에 의해 한정된다. 가장 바람직하게는, 모든 산화제 개구(208)에 의해 한정되는 총 개방 면적의 약 75% 이상이 중심선(210) 미만에 위치하고, 총 개방 면적의 약 40% 이상이 산화제 스트림을 수직에서 30° 이내로 통상 하향 방출시키는 개구(208)에 의해 한정된다. 중심선(210)보다 높이 위치하는 모든 산화제 개구(208)에 의해 한정되는 총 개방 면적의 분율은 바람직하게는 약 75% 미만, 더욱 바람직하게는 약 50% 미만, 더욱더 바람직하게는 약 25% 미만, 가장 바람직하게는 5% 미만이다.

- [0129] 도 14 및 도 15에 도시되어 있는 바와 같이, 산화제 개구(208)는 하향 개구(208a) 및 비스듬한 개구(208b)를 포함한다. 하향 개구(208a)는 산화제 스트림을 수직에서 약 30° 이내, 더욱 바람직하게는 수직에서 약 15° 이내, 가장 바람직하게는 수직에서 5° 이내로 통상 하향 방출시키도록 구성된다. 기울어진 개구(208b)는 산화제 스트림을 수직으로부터 약 15 내지 약 75° 인 각도 "A"에서 통상 외향 및 하향으로 방출시키며, 더욱 바람직하게는 각도 A는 수직으로부터 약 30 내지 약 60° 이고, 가장 바람직하게는 각도 A는 수직으로부터 40 내지 50° 이다.
- [0130] 실질적으로 모든 산화제 개구(208)가 대략 동일한 직경을 갖는 것이 바람직하다. 산화제 개구(208)의 직경은 바람직하게는 약 2 내지 약 300mm, 더욱 바람직하게는 약 4 내지 약 120mm, 가장 바람직하게는 8 내지 60mm이다. 고리 부재(202) 중 산화제 개구(208)의 총수는 아래 상세하게 기재되는 낮은 압력 강하 기준을 충족시키도록 선택된다. 바람직하게는, 고리 부재(202)에 생성된 산화제 개구(208)의 총수는 약 10개 이상이고, 더욱 바람직하게는 산화제 개구(208)의 총수는 약 20 내지 약 200개이며, 가장 바람직하게는 산화제 개구(208)의 총수는 40 내지 100개이다.
- [0131] 도 12 내지 도 15가 산화제 스파저(200)의 매우 특이적인 구성을 도시하지만, 본원에 기재된 이점을 달성하기 위하여 다양한 산화제 스파저 구성을 이용할 수 있음에 주의한다. 예를 들면, 산화제 스파저는 반드시 도 12 및 도 13에 도시된 팔각형 고리 부재 구조를 가질 필요는 없다. 그보다는, 산화제 스트림을 방출시키기 위한 복수개의 이격된 개구를 사용하는 유동 도관(들)의 임의의 구조로 산화제 스파저를 구성할 수 있다. 유동 도관 중 산화제 개구의 크기, 수 및 방출 방향은 바람직하게는 앞서 언급된 범위 내에 있다. 또한, 산화제 스파저는 앞서 기재된 분자 산소의 방위각 분포 및 방사상 분포를 제공하도록 바람직하게 구성된다.
- [0132] 산화제 스파저의 구체적인 구성에 관계없이, 유동 도관(들)으로부터 산화제 개구를 통해 반응 대역 내로의 산화제 스트림의 방출에 수반되는 압력 강하를 최소화시키는 방식으로 산화제 스파저를 구성 및 작동시키는 것이 바람직하다. 산화제 스파저의 산화제 개구(66a, b)에서 유동 도관 내부의 산화제 스트림의 시간-평균 정적 압력으로부터, 산화제 스트림의 절반이 특정 수직 위치보다 위에서 도입되고 산화제 스트림의 절반이 상기 수직 위치 미만에서 도입되는 높이에서 반응 대역의 시간-평균 정적 압력을 뺀으로써, 이러한 압력 강하를 계산한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 산화제 스파저로부터의 산화제 스트림의 방출에 수반되는 시간-평균 압력 강하는 약 0.3MPa 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.2MPa 미만, 더더욱 바람직하게는 약 0.1MPa 미만, 가장 바람직하게는 0.05MPa 미만이다. 본원에 기재된 기포 칼럼 반응기의 바람직한 작동 조건 하에서, 산화제 스파저의 유동 도관(들) 내부에서 산화제 스트림의 압력은 바람직하게는 약 0.35 내지 약 1MPa, 더욱 바람직하게는 약 0.45 내지 약 0.85MPa, 가장 바람직하게는 0.5 내지 0.7MPa이다.
- [0133] 도 2 내지 도 5에 도시된 산화제 스파저 구성과 관련하여 앞서 언급한 바와 같이, 산화제 스파저를 액체(예컨대, 아세트산, 물 및/또는 파라-자일렌)로 연속적으로 또는 주기적으로 플러쉬시켜 산화제 스파저가 고체로 오염되는 것을 방지하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 액체 플러쉬를 이용하는 경우, 매일 1분보다 긴 시간동안 1회 이상 액체 효과량(즉, 산화제 스트림에 자연적으로 존재하는 미량의 액체 소적이 아님)을 산화제 스파저를 통해 산화제 개구 밖으로 통과시키는 것이 바람직하다. 액체를 산화제 스파저로부터 연속적으로 또는 주기적으로 방출시키는 경우, 산화제 스파저를 통한 액체의 질량 유속 대 산화제 스파저를 통한 분자 산소의 질량 유속의 시간-평균 비가 약 0.05:1 내지 약 30:1, 또는 약 0.1:1 내지 약 2:1, 또는 0.2:1 내지 1:1인 것이 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 한 실시양태에서는, 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 중 상당량을 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입할 수 있다. 이러한 구성에서는, 산화 가능한 화합물 및 분자 산소를 산화제 스파저의 동일한 개구를 통해 산화제 스파저로부터 방출시키는 것이 바람직하다. 앞서 나타낸 바와 같이, 산화 가능한 화합물은 STP에서 전형적으로 액체이다. 따라서, 이 실시양태에서는, 2상 스트림을 산화제 스파저로부터 방출시킬 수 있으며, 이 때 액상은 산화 가능한 화합물을 포함하고 기상은 분자 산소를 포함한다. 그러나, 산화 가능한 화합물의 적어도 일부가 산화제 스파저로부터 방출될 때 기체 상태일 수 있음을 알아야 한다. 한 실시양태에서, 산화제 스파저로부터 방출되는 액상은 우세하게 산화 가능한 화합물로 구성된다. 다른 실시양태에서, 산화제 스파저로부터 방출되는 액상은 앞서 기재된 공급물 스트림과 실질적으로 동일한 조성을 갖는다. 산화제 스파저로부터 방출되는 액상이 공급물 스트림과 실질적으로 동일한 조성을 갖는 경우, 이러한 액상은 공급물 스트림의 구성과 관련하여 앞서 기재된 양 및 비로 용매 및/또는 촉매 시스템을 포함할 수 있다.
- [0135] 본 발명의 한 실시양태에서는, 반응 대역으로 도입되는 모든 산화 가능한 화합물의 약 10중량% 이상이 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 산화 가능한 화합물의 약 40중량%

이상이 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입되며, 가장 바람직하게는 산화 가능한 화합물의 80중량% 이상이 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입된다. 산화 가능한 화합물 중 모두 또는 일부가 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입되는 경우, 반응 대역 내로 도입되는 모든 분자 산소중 약 10중량% 이상이 동일한 산화제 스파저를 통해 도입되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 분자 산소의 약 40중량% 이상이 동일한 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입되며, 가장 바람직하게는 분자 산소의 80중량% 이상이 동일한 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입된다. 산화 가능한 화합물 상당량이 산화제 스파저를 통해 반응 대역 내로 도입되는 경우에는, 하나 이상의 온도 감지 장치(예컨대, 열전쌍)를 산화제 스파저에 배치시키는 것이 바람직하다. 이들 온도 센서를 이용하여 산화제 스파저 내의 온도가 위험할 정도로 높아지지 않도록 보장하는데 도움을 줄 수 있다.

[0136] 이하 도 16 내지 도 18을 참조하면, 기포 칼럼 반응기(20)가 슬러리 출구(38) 부근에서 반응 대역(28)의 저부에 배치된 내부 탈기 장치(300)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 반응 매질(36)의 탈기 동안 비교적 높은 속도로 불순물-생성 부반응이 일어나는 것으로 밝혀졌다. 본원에 사용되는 "탈기"는 다상 반응 매질로부터 기상을 분리시킴을 말한다. 반응 매질(36)이 고도로 폭기되는 경우에는(>0.3 기체 보유율), 불순물 생성이 최소한이다. 반응 매질(36)이 고도로 탈기되는 경우에도(<0.01 기체 보유율), 불순물 생성이 최소한이다. 그러나, 반응 매질이 부분적으로 폭기되면(0.01 내지 0.3의 기체 보유율), 원하지 않는 부반응이 촉진되고 불순물이 더 많이 생성된다. 탈기 용기(300)는 부분적으로 탈기된 상태인 반응 매질(36)의 부피를 최소화시키고 반응 매질(36)을 탈기시키는데 걸리는 시간을 최소화함으로써 이 문제 및 다른 문제를 해결한다. 실질적으로 탈기된 슬러리는 탈기 용기(300)의 저부로부터 생성되고 슬러리 출구(38)를 통해 반응기(20)에서 나간다. 실질적으로 탈기된 슬러리는 바람직하게는 약 5부피% 미만, 더욱 바람직하게는 약 2부피% 미만, 가장 바람직하게는 1부피% 미만의 기상을 함유한다.

[0137] 도 16에는, 기포 칼럼 반응기(20)가 수준 조절기(302) 및 유동 조절 밸브(304)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 수준 조절기(302) 및 유동 조절 밸브(304)는 협력하여 반응 매질(36)을 반응 대역(28)에서 실질적으로 일정한 높이로 유지시킨다. 수준 조절기(302)는 반응 매질(36)의 상부 표면(44)의 높이를 감지하고(예컨대, 시차 압력 수준 감지에 의해 또는 핵 수준 감지에 의해), 반응 매질(36)의 높이에 응답하여 조절 신호(306)를 발생시키도록 작동될 수 있다. 유동 조절 밸브(304)는 조절 신호(306)를 받아서, 슬러리 유출 도관(308)을 통한 슬러리의 유속을 조정한다. 그러므로, 슬러리 출구(38)에서 나가는 슬러리의 유속은 반응 매질(36)의 높이가 너무 높은 경우의 최대 슬러리 부피 유속(F_{\max})과 반응 매질(36)의 높이가 너무 낮은 경우의 최소 슬러리 부피 유속(F_{\min}) 사이에서 변할 수 있다.

[0138] 고상 산화 생성물을 반응 대역(28)으로부터 제거하기 위하여, 일부를 먼저 탈기 용기(300)를 통해 통과시켜야 한다. 탈기 용기(300)는 액체와 고체가 슬러리 출구(38)를 향해 하향 유동할 때 반응 매질(36)의 기상을 반응 매질(36)의 액상 및 고상으로부터 자연적으로 상승시킬 수 있는 저-난류(low-turbulence) 내부 부피를 제공한다. 액상 및 고상 중에서 기상의 자연적인 상향 부력에 의해 기상이 액상 및 고상으로부터 상승한다. 탈기 용기(300)를 사용하는 경우, 반응 매질(36)이 완전-폭기된 3상 매질로부터 완전-탈기된 2상 슬러리로 전이되는 과정은 신속하고 효율적이다.

[0139] 이하 도 17 및 도 18을 참조하면, 탈기 용기(300)는 일반적으로 그 사이에 탈기 대역(312)을 한정하는 직립형 측벽(308)을 포함한다. 바람직하게는, 측벽(308)은 수직에서 약 30° 이내로, 더욱 바람직하게는 수직에서 약 10° 이내로 상향 연장된다. 가장 바람직하게는, 측벽(308)은 실질적으로 수직이다. 탈기 대역(312)은 반응 대역(28)으로부터 분리되고, 높이 "h" 및 직경 "d"를 갖는다. 측벽(308)의 상부 말단(310)은 반응 대역(28)으로부터 내부 부피(312) 내로 반응 매질을 수용하기 위하여 개방된다. 측벽(308)의 하부 말단은 전이 구역(314)를 통해 슬러리 출구(38)에 가변적으로 연결된다. 슬러리 출구(38)의 개구가 크거나 또는 측벽(308)의 직경 "d"가 작은 경우와 같은 특정한 경우에는, 전이 구역(314)을 없앨 수 있다. 도 18에 가장 잘 도시된 바와 같이, 탈기 용기(300)는 또한 탈기 대역(312)에 배치된 소용돌이 방지장치(vortex breaker)(316)도 포함할 수 있다. 소용돌이 방지장치(316)는 고상 및 액상이 슬러리 출구(38)를 향해 하향 유동할 때 소용돌이가 생성되는 것을 억제하도록 작동될 수 있는 임의의 구조체일 수 있다.

[0140] 탈기 용기(300)에서 고상 및 액상으로부터 기상을 적절하게 분리시키기 위하여, 내부 탈기 대역(312)의 높이 "h" 및 수평 단면적을 조심스럽게 선택한다. 내부 탈기 대역(312)의 높이 "h" 및 수평 단면적은 최대량의 슬러리가 회수될 때에도(즉, 슬러리가 F_{\max} 로 회수될 때에도) 기포가 탈기 용기(300)의 저부 출구에 도달하기 전에 실질적으로 모든 기포 부피가 고상 및 액상으로부터 상승될 수 있도록 충분한 거리 및 시간을 제공해야 한다.

그러므로, 탈기 대역(312)의 단면적이, 탈기 대역(312)을 통한 액상 및 고상의 최대 하향 속도(V_{dmax})가 액상 및 고상을 통한 기상 기포의 자연적인 상승 속도(V_u)보다 실질적으로 더 낮도록 하는 단면적인 것이 바람직하다. 탈기 대역(312)을 통한 액상 및 고상의 최대 하향 속도(V_{dmax})는 앞서 논의된 최대 슬러리 부피 유속(F_{max})에서 일어난다. 액상 및 고상을 통한 기포의 자연적인 상승 속도(V_u)는 기포의 크기에 따라 달라지지만, 원래 반응 매질(36) 중에 존재하는 기포 부피중 실질적으로 전체가 0.5cm보다 크기 때문에, 액상 및 고상을 통한 0.5cm 직경의 기포의 자연적인 상승 속도($V_{u0.5}$)를 컷오프(cut-off) 값으로서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 탈기 대역(312)의 단면적은 V_{dmax} 가 $V_{u0.5}$ 의 약 75% 미만이도록 하는 단면적이고, 더욱 바람직하게는 V_{dmax} 는 $V_{u0.5}$ 의 약 40% 미만이며, 가장 바람직하게는 V_{dmax} 는 $V_{u0.5}$ 의 약 20% 미만이다.

[0141] 탈기 용기(300)의 탈기 대역(312)에서의 액상 및 고상의 하향 속도는 탈기 대역(312)의 최소 단면적으로 나눈, 슬러리 출구(38)를 통한 탈기된 슬러리의 부피 유속으로서 정의된다. 탈기 용기(300)의 탈기 대역(312)에서의 액상 및 고상의 하향 속도는 바람직하게는 약 50cm/초 미만, 더욱 바람직하게는 약 30cm/초 미만, 가장 바람직하게는 10cm/초 미만이다.

[0142] 이제, 탈기 용기(300)의 직립형 측벽(308)이 원통형 구조를 갖는 것으로 도시되어 있음에도 불구하고, 벽이 적절한 부피, 단면적, 폭 "d" 및 높이 "h"를 갖는 내부 부피를 한정하는 한, 측벽(308)이 다양한 구조(예컨대, 삼각형, 사각형 또는 타원형)를 형성하는 복수개의 측벽을 포함할 수 있음에 주의한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, "d"는 약 0.2 내지 약 2m, 더욱 바람직하게는 약 0.3 내지 약 1.5m, 가장 바람직하게는 0.4 내지 1.2m이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, "h"는 약 0.3 내지 약 5m, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3m, 가장 바람직하게는 0.75 내지 2m이다.

[0143] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 측벽(308)은 탈기 대역(312)의 수평 단면적이 탈기 대역(312)의 전체 높이 "h"를 따라 실질적으로 일정하도록 실질적으로 수직이다. 바람직하게는, 탈기 대역(312)의 최대 수평 단면적은 반응 대역(28)의 최대 수평 단면적의 약 25% 미만이다. 더욱 바람직하게는, 탈기 대역(312)의 최대 수평 단면적은 반응 대역(28)의 최대 수평 단면적의 약 0.1 내지 약 10%이다. 가장 바람직하게는, 탈기 대역(312)의 최대 수평 단면적은 반응 대역(28)의 최대 수평 단면적의 0.25 내지 4%이다. 바람직하게는, 탈기 대역(312)의 최대 수평 단면적은 약 0.02 내지 약 3m², 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 약 2m², 가장 바람직하게는 0.1 내지 1.2m²이다. 탈기 대역(312)의 부피는 바람직하게는 반응 매질(36) 또는 반응 대역(28)의 총 부피의 약 5% 미만이다. 더욱 바람직하게는, 탈기 대역(312)의 부피는 반응 매질(36) 또는 반응 대역(28)의 총 부피의 약 0.01 내지 약 2%이다. 가장 바람직하게는, 탈기 대역(312)의 부피는 반응 매질(36) 또는 반응 대역(28)의 총 부피의 0.05 내지 약 1%이다. 탈기 대역(312)의 부피는 바람직하게는 약 2m³ 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1m³, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.5m³이다.

[0144] 이하 도 19를 참조하면, 기포 칼럼 반응기(20)가 외부 탈기 용기(400)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 이 구성에서는, 폭기된 반응 매질(36)을 용기 웰(22) 측부의 높은 개구를 통해 반응 대역(28)으로부터 회수한다. 회수된 폭기된 매질을, 고상 및 액상으로부터 기상을 분리시키기 위하여 유출 도관(402)을 통해 탈기 용기(400)로 수송한다. 분리된 기상은 도관(404)을 통해 탈기 용기(400)에서 나가는 한편, 실질적으로 탈기된 슬러리는 도관(406)을 통해 탈기 용기(400)에서 나간다.

[0145] 도 19에서, 유출 도관(402)은 대략 곧고 수평이며 용기 웰(22)에 수직인 것으로 도시되어 있다. 이는 단지 하나의 편리한 구성이며; 유출 도관(402)은 임의의 면에서 다룰 수 있으나, 단 이는 기포 칼럼 반응기(20)를 외부 탈기 용기(400)에 유용하게 연결시킨다. 도관(404)으로 돌아가서, 산화 가능한 화합물 및 산화제를 함유하는 정제된 기체 포켓과 관련된 안전성 문제를 조절하기 위하여, 이 도관을 상부 탈기 용기(400)에서 또는 그 부근에서 연결시키는 것이 유용하다. 뿐만 아니라, 도관(402, 404)은 밸브 같은 유동 단절 수단을 유용하게 포함할 수 있다.

[0146] 도 19에 도시된 바와 같이 반응 매질(36)을 높은 출구를 통해 반응기(20)로부터 회수하는 경우, 반응 대역(28)의 저부(52) 근처에서 기포 칼럼 반응기(20)에 하부 출구(408)가 설치되는 것이 바람직하다. 하부 출구(408) 및 이에 연결된 하부 도관(410)을 사용하여 작동 중지 동안 반응기(20)의 재고량을 없앨 수 있다(즉, 비울 수 있다). 바람직하게는, 하나 이상의 하부 출구(408)를 반응 매질(36)의 높이의 저부 1/3에, 더욱 바람직하게는 반응 매질(36)의 저부 1/4에, 가장 바람직하게는 반응 대역(28)의 최저 지점에 제공한다.

- [0147] 도 19에 도시된 높은 슬러리 회수 및 탈기 시스템과 관련하여, 산화시키는 동안 반응 대역(28)으로부터 슬러리를 회수하는데 하부 도관(410) 및 출구(408)를 사용하지 않는다. 당해 분야에는 고체가 정제된 유동 도관을 비롯하여 슬러리의 폭기되지 않고 달리 진탕되지 않는 부분에서 비중에 의해 침강되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 침강된 고체(예컨대, 테레프탈산)는 연속적인 침전 및/또는 결정질 재편성에 의해 큰 응집체로 응고되는 경향이 있을 수 있다. 그러므로, 하부 유동 도관(410)이 막히는 것을 방지하기 위하여, 탈기 용기(400)의 저부로부터 탈기된 슬러리의 일부를 사용하여 정상적인 반응기(20) 작동 동안 하부 도관(410)을 연속적으로 또는 간헐적으로 플러쉬시킬 수 있다. 도관(410)에 이러한 슬러리 플러쉬를 제공하는 바람직한 수단은 도관(410)에서 밸브(412)를 주기적으로 개방하고 탈기된 슬러리의 일부를 도관(410)을 통해 또한 하부 개구(408)를 거쳐 반응 대역(28) 내로 유동시키는 것이다. 밸브(412)가 완전히 또는 부분적으로 개방된 경우에도, 탈기된 슬러리의 일부만이 하부 도관(410)을 통해 다시 반응 대역(28) 내로 유동한다. 하부 도관(410)을 플러쉬시키는데 사용되지 않은 탈기된 슬러리의 나머지 일부는 후속 가공(예컨대, 정제)을 위해 도관(414)을 통해 반응기(20)로부터 멀리 운송한다.
- [0148] 상당한 시간(예컨대, >100시간)에 걸친 기포 칼럼 반응기(20)의 정상적인 작동 동안, 하부 도관(410)을 플러쉬시키는데 사용되는 탈기된 슬러리의 양이 탈기 용기(400)의 저부로부터 생성되는 전체 탈기된 슬러리의 50중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 20중량% 미만, 가장 바람직하게는 5중량% 미만인 것이 바람직하다. 또한, 상당한 시간에 걸쳐 하부 도관(410)을 플러쉬시키는데 사용되는 탈기된 슬러리의 평균 질량 유속이 반응 대역(28) 내로의 산화 가능한 화합물의 평균 질량 유속의 약 4배 미만, 더욱 바람직하게는 반응 대역(28) 내로의 산화 가능한 화합물의 평균 질량 유속의 약 2배 미만, 더더욱 바람직하게는 반응 대역(28) 내로의 산화 가능한 화합물의 평균 질량 유속의 0.5배 미만인 것이 바람직하다.
- [0149] 다시 도 19를 참조하면, 탈기 용기(400)는 탈기 대역(418)을 한정하는 실질적인 직립형의 바람직하게는 원통형인 측벽(416)을 포함한다. 탈기 대역(418)은 직경 "d" 및 높이 "h"를 갖는다. 높이 "h"는 폭기된 반응 매질이 탈기 용기(400)에 들어가는 위치와 측벽(416)의 저부 사이의 수직 거리로서 측정된다. 탈기 대역(418)의 높이 "h", 직경 "d", 면적 및 부피는 바람직하게는 도 16 내지 도 18에 도시된 탈기 용기(300)의 탈기 대역(312)과 관련하여 앞서 기재된 것과 실질적으로 동일하다. 또한, 탈기 용기(400)는 상기 탈기 대역(418) 위로 측벽(416)을 연장시킴으로써 생성시킨 상부 구역(420)을 포함한다. 탈기 용기(400)의 상부 구역(420)은 임의의 높이일 수 있으나, 이는 바람직하게는 반응 대역(28)에서의 반응 매질(36)의 수준까지 또는 그보다 높게 상향 연장된다. 상부 구역(420)은 기상이 도관(404)을 통해 탈기 용기(400)에서 나가기 전에 액상 및 고상으로부터 적절하게 분리되도록 하는 공간을 보장한다. 이제, 도관(404)이 분리된 기상을 반응기(20)의 분리 구역으로 되돌리는 것으로 도시되어 있으나, 도관(404)은 유출 도관(402) 위의 임의의 높이에서 용기 셸(22)에 달리 연결될 수도 있다. 임의적으로, 도관(404)은 기체 유출 도관(40)에 연결되어, 탈기 용기(400)로부터의 분리된 기상이 도관(40)에서 제거된 오버헤드 증기 스트림과 합쳐져서 추가 가공을 위해 아래로 보내지도록 할 수 있다.
- [0150] 이하 도 20을 살펴보면, 기포 칼럼 반응기(20)가 하이브리드(hybrid) 내부-외부 탈기 용기(500)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 이 구성에서는, 반응 매질(36)의 일부가 용기 셸(22)의 측벽에 있는 비교적 큰 높은 개구(502)를 통해 반응 대역(28)으로부터 회수된다. 회수된 반응 매질(36)은 비교적 직경이 큰 L자형 관(504)을 통해 수송되어 탈기 용기(500)의 상부에 들어간다. 도 20에서, L자형 도관(504)은 용기 셸(22)의 측벽에 수직으로 연결되고, 약 90°의 각도로 매끄러운 변환부(turn)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 이는 단지 하나의 편리한 구성일 뿐이며; L자형 도관(504)은 임의의 면에서 다룰 수 있으나, 단 이는 기재된 바와 같이 외부 탈기 용기(500)와 기포 칼럼 반응기(20)를 유용하게 연결한다. 뿐만 아니라, L자형 도관(504)은 밸브 같은 유동 단절 수단을 유용하게 포함할 수 있다.
- [0151] 탈기 용기(500)에서, 기상은 상향 이동하는 반면, 고상 및 액상은 하향 이동한다. 상향 이동하는 기상은 L자형 도관(504)에 다시 들어가서 개구(502)를 통해 다시 반응 대역(28)으로 나간다. 따라서, 개구(502)에서는 들어가는 반응 매질(36)과 나가는 분리된 기체의 상반되는 유동이 일어날 수 있다. 탈기된 슬러리는 도관(506)을 통해 탈기 용기(500)에서 나간다. 탈기 용기(500)는 탈기 대역(510)을 한정하는 실질적인 직립형의 바람직하게는 원통형인 측벽(508)을 포함한다. 탈기 대역(510)은 높이 "h" 및 직경 "d"를 갖는다. 높은 개구(502) 및 L자형 도관(504)이 탈기 대역(510)의 직경 "d"와 동일하거나 그보다 더 큰 직경을 갖는 것이 바람직하다. 탈기 대역(510)의 높이 "h", 직경 "d", 면적 및 부피는 바람직하게는 도 16 내지 도 18에 도시된 탈기 용기(300)의 탈기 대역(312)과 관련하여 앞서 기재된 것과 실질적으로 동일하다.
- [0152] 도 19 및 도 20은 반응 대역(28)에서 생성된 고체 생성물(예컨대, 조질의 테레프탈산)을 높은 출구를 통해 반응

대역(28)으로부터 회수하는 기포 칼럼 반응기(20)의 실시양태를 도시한다. 기포 칼럼 반응기(20)의 저부보다 높은 위치에서 폭기된 반응 매질(36)을 회수하는 것은 반응 대역(28)의 저부(52)에 불량하게 폭기된 반응 매질(36)이 축적 및 정체되는 것을 피하는데 도움이 될 수 있다. 본 발명의 다른 요지에 따라, 반응 매질(36)의 상부 근처에서 반응 매질(36) 중 산소 및 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 농도는 바람직하게는 저부 근처에서보다 낮다. 그러므로, 높은 위치에서 반응 매질(36)을 회수하면 반응기(20)로부터 회수되는 미반응 반응물의 양을 낮춤으로써 수율을 증가시킬 수 있다. 또한, 기포 칼럼 반응기(20)가 높은 STR 및 본원에 개시된 화학적 조성의 구배로 작동될 때 반응 매질(36)의 온도는 수직 방향에서 크게 변화된다. 이러한 상황에서, 반응 매질(36)의 온도는 전형적으로 반응 대역(28)의 하부 말단 및 상부 말단 근처에서 국부적인 최소치를 갖는다. 하부 말단 부근에서, 최소치는 산화제의 전부 또는 일부가 수용되는 지점 부근에서의 용매의 증발에 관련된다. 상부 말단 부근에서, 최소치는 또 다시 용매의 증발에 기인하지만, 이 경우 용매의 증발은 반응 매질 내에서의 압력 감소에 따른 것이다. 또한, 추가적인 공급물 또는 산화제가 반응 매질 내로 수용되는 곳이면 어디든지 상부 말단과 하부 말단 사이에서 다른 국부적인 최소치가 발생될 수 있다. 따라서, 반응 대역(28)의 하부 말단과 상부 말단 사이에서 산화 반응의 발열에 의해 야기되는 하나 이상의 온도 최대치가 존재한다. 보다 높은 온도의 높은 위치에서 반응 매질(36)을 회수하면, 후속 가공이 보다 높은 온도에서 이루어지는 경우 특히 유리할 수 있는데, 후속 가공을 위해 회수된 매질을 가열하는데 수반되는 에너지 비용이 감소되기 때문이다.

[0153] 그러므로, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 특히 후속 가공이 보다 높은 온도에서 이루어지는 경우, 반응 매질(36)은 액상 공급물 스트림 및/또는 기상 산화제 스트림의 50중량% 이상이 반응 대역(28)에 들어가는 위치(들)보다 높이 위치되는 높은 출구(들)를 통해 기포 칼럼 반응기(20)로부터 회수된다. 더욱 바람직하게는, 반응 매질(36)은 실질적으로 모든 액상 공급물 스트림 및/또는 기상 산화제 스트림이 반응 대역(28)에 들어가는 위치(들)보다 높이 위치하는 높은 출구(들)를 통해 기포 칼럼 반응기(20)로부터 회수된다. 바람직하게는, 기포 칼럼 반응기(20)로부터 회수되는 고상 및 액상 성분의 50중량% 이상은 높은 출구(들)를 통해 회수된다. 더욱 바람직하게는, 기포 칼럼 반응기(20)로부터 회수되는 실질적으로 모든 고상 및 액상 성분은 높은 출구(들)를 통해 회수된다. 바람직하게는, 높은 출구(들)는 반응 대역(28)의 하부 말단(52)보다 약 1D 이상 더 높이 위치한다. 더욱 바람직하게는, 높은 출구(들)는 반응 대역(28)의 하부 말단(52)보다 약 2D 이상 더 높게 위치한다. 가장 바람직하게는, 높은 출구(들)는 반응 대역(28)의 하부 말단(52)보다 3D 이상 더 높게 위치한다. 반응 매질(36)의 높이 "H"가 주어지면, 높은 출구(들)가 약 0.2H와 약 0.8H 사이, 더욱 바람직하게는 약 0.3H와 약 0.7H 사이, 가장 바람직하게는 0.4H와 0.6H 사이에서 수직으로 위치되는 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, 반응 대역(28)으로부터의 높은 출구에서 반응 매질(36)의 온도가 반응 대역(28)의 하부 말단(52)에서의 반응 매질(36)의 온도보다 1°C 이상 더 높은 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 반응 대역(28)의 높은 출구에서 반응 매질(36)의 온도는 반응 대역(28)의 하부 말단(52)에서의 반응 매질(36)의 온도보다 약 1.5 내지 약 16°C 더 높다. 가장 바람직하게는, 반응 대역(28)의 높은 출구에서 반응 매질(36)의 온도는 반응 대역(28)의 하부 말단(52)에서의 반응 매질(36)의 온도보다 2 내지 12°C 더 높다.

[0154] 이하 도 21을 참조하면, 기포 칼럼 반응기(20)가 반응기(20)의 저부에 위치하는 다른 하이브리드 탈기 용기(600)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 이 구성에서는, 탈기된 반응 매질(36)이 용기 쉘(22)의 하부 말단(52)에서 비교적 큰 개구(602)를 통해 반응 대역(28)으로부터 회수된다. 개구(602)는 탈기 용기(600)의 개방된 상부 말단을 한정한다. 탈기 용기(600)에서, 기상은 상향 이동하는 반면 고상 및 액상은 하향 이동한다. 상향 이동하는 기상은 개구(602)를 통해 반응 대역(28)에 다시 들어갈 수 있다. 그러므로, 개구(602)에서는 들어가는 반응 매질(36)과 나가는 분리된 기체의 상반되는 유동이 일어날 수 있다. 탈기된 슬러리는 도관(604)을 통해 탈기 용기(600)에서 나간다. 탈기 용기(600)는 탈기 대역(608)을 한정하는 실질적인 직립형의 바람직하게는 원통형인 측벽(606)을 포함한다. 탈기 대역(608)은 높이 "h" 및 직경 "d"를 갖는다. 개구(602)가 탈기 대역(608)의 직경 "d"와 동일하거나 그보다 더 큰 직경을 갖는 것이 바람직하다. 탈기 대역(608)의 높이 "h", 직경 "d", 면적 및 부피는 바람직하게는 도 16 내지 도 18에 도시된 탈기 용기(300)의 탈기 대역(312)과 관련하여 앞서 기재된 것과 실질적으로 동일하다.

[0155] 이하 도 22를 참조하면, 도 21의 기포 칼럼 반응기(20)가 다른 산화제 스파저(620)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 산화제 스파저(620)는 고리 부재(622) 및 한 쌍의 유입 도관(624, 626)을 포함한다. 고리 부재(622)는 바람직하게는 도 12 내지 도 15와 관련하여 앞서 기재된 고리 부재(202)와 실질적으로 동일한 구성을 갖는다. 유입 도관(624, 626)은 용기 쉘(22)의 하부 헤드(48)에 있는 개구를 통해 상향 연장되고, 고리 부재(622)에 산화제 스트림을 제공한다.

[0156] 이하 도 23을 참조하면, 도 21의 기포 칼럼 반응기(20)가 산화제 스트림을 반응 대역(28)에 도입하기 위한 스파

저-부재(spargerless) 수단을 포함하는 것으로 도시되어 있다. 도 23의 구성에서는, 산화제 도관(630, 632)을 통해 산화제 스트림이 반응기(20)에 제공된다. 산화제 도관(630, 632)은 용기 셀(22)의 하부 헤드(48)에서 개별적인 산화제 개구(634, 636)에 연결된다. 산화제 개구(634, 636)를 통해 산화제 스트림을 반응 대역(28) 내로 직접 도입한다. 임의적인 충돌관(638, 640)을 제공하여, 산화제 스트림이 반응 대역(28)에 들어간 후 산화제 스트림의 유동을 편향시킬 수 있다.

[0157] 앞서 언급된 바와 같이, 반응 매질 중 산화제 화합물의 농도가 높은 대역을 피하는 방식으로(이러한 대역으로 인해 불순물이 생성될 수 있기 때문에) 산화 반응기가 구성 및 작동되는 것이 바람직하다. 반응 매질 중 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 초기 분산을 개선시키는 한 가지 방법은 액체로 산화 가능한 화합물을 희석시키는 것이다. 산화 가능한 화합물을 희석시키는데 사용되는 액체는 산화 가능한 화합물이 반응 대역에 공급되는 위치(들)로부터 상당히 먼 거리에 위치하는 반응 매질 부분으로부터 유래될 수 있다. 반응 매질의 먼 부분으로부터의 이 액체는 주 반응 용기 내부 및/또는 외부에 배치되는 유동 도관을 통해 산화 가능한 화합물의 유입 위치에 근접한 위치까지 순환될 수 있다.

[0158] 도 24 및 도 25는 내부 도관(도 24) 또는 외부 도관(도 25)을 사용하여 액체를 반응 매질의 먼 부분으로부터 산화 가능한 화합물의 입구에 가까운 위치까지 순환시키는 두 가지 바람직한 방법을 도시한다. 바람직하게는, 입구(즉, 액체가 도관에 들어가는 개구(들))로부터 출구(즉, 액체가 도관으로부터 방출되는 개구(들))까지의 유동 도관의 길이는 약 1m보다 길고, 더욱 바람직하게는 약 3m보다 길며, 더더욱 바람직하게는 약 6m보다 길고, 가장 바람직하게는 9m보다 길다. 그러나, 산화 가능한 화합물 공급물이 처음에 방출되는 용기 바로 위 또는 바로 옆에 위치하는 별도의 용기로부터 액체를 수득하는 경우에 도관의 실제 길이는 별로 관련이 없어진다. 반응 매질 중 적어도 일부를 함유하는 임의의 별도의 용기로부터의 액체는 산화 가능한 화합물의 초기 희석에 바람직한 공급원이다.

[0159] 공급원이 무엇이든지 간에 도관을 통해 유동하는 액체가 도관의 하나 이상의 출구에 바로 인접한 반응 매질보다 더 낮은 산화 가능한 화합물의 변화지 않는 농도를 갖는 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, 도관을 통해 유동하는 액체가 약 100,000ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 10,000ppmw 미만, 더더욱 바람직하게는 약 1,000ppmw 미만, 가장 바람직하게는 100ppmw 미만의 액상 중 산화 가능한 화합물의 농도를 갖는 것이 바람직하며, 이 때 농도는 산화 가능한 화합물 공급물의 증가분 및 임의적인 별도의 용매 공급물을 도관에 첨가하기 전에 측정된다. 산화 가능한 화합물 공급물의 증가분 및 임의적인 용매 공급물을 첨가한 후에 측정되는 경우, 반응 매질에 들어가는 합쳐진 액체 스트림이 약 300,000ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 50,000ppmw 미만, 가장 바람직하게는 10,000ppmw 미만의 액상 중 산화 가능한 화합물의 농도를 갖는 것이 바람직하다.

[0160] 순환되는 액체가 반응 매질 내에서의 산화 가능한 화합물의 바람직한 전체 구배를 억압하지 않도록 충분히 낮은 속도로 도관을 통한 유동을 유지시키는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 산화 가능한 화합물의 증가분이 처음으로 방출되는 반응 대역중 액상의 질량 유속 대 도관을 통해 유동하는 액체의 질량 유속의 비가 약 0.3분보다 크고, 더욱 바람직하게는 약 1분보다 크며, 더더욱 바람직하게는 약 2분 내지 약 120분이고, 가장 바람직하게는 3분 내지 60분인 것이 바람직하다.

[0161] 도관을 통해 액체를 강제로 유동시키는 다수의 수단이 있다. 바람직한 수단은 비중, 모티브(motive) 유체로서 기체 또는 액체 또는 둘 다를 이용하는 모든 유형의 추출기, 및 모든 유형의 기계적 펌프를 포함한다. 추출기를 사용하는 경우, 본 발명의 한 실시양태는 산화 가능한 화합물의 공급물(액체 또는 기체), 산화제의 공급물(기체), 용매의 공급물(액체) 및 반응 매질의 펌핑되는 공급원(슬러리)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유체를 모티브 유체로서 사용한다. 다른 실시양태에서는 산화 가능한 화합물의 공급물, 산화제의 공급물 및 용매의 공급물로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 유체를 모티브 유체로서 사용한다. 또 다른 실시양태는 산화 가능한 화합물의 공급물, 산화제의 공급물 및 용매의 공급물의 조합을 모티브 유체로서 사용한다.

[0162] 순환 도관의 적절한 직경 또는 직경들은 운송되는 물질의 양 및 특성, 강제로 유동 이동시키는데 이용될 수 있는 에너지 및 자본 비용의 고려에 따라 달라질 수 있다. 이들 도관의 최소 직경이 약 0.02m보다 크고, 더욱 바람직하게는 약 0.06 내지 약 2m, 가장 바람직하게는 0.12 내지 0.8m인 것이 바람직하다.

[0163] 앞서 나타낸 바와 같이, 도관을 통한 유동을 특정의 바람직한 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 유동 도관을 제작하는 동안 적절한 고정된 기하학적 구조를 설정함으로써 이러한 조절에 영향을 끼치는, 당해 분야에 공지되어 있는 다수의 수단이 존재한다. 다른 바람직한 실시양태는 모든 종류 및 설명의 밸브(수동 조작, 및 감지 소자로부터의 피드백 조절 루프를 포함하거나 갖지 않는 임의의 수단에 의한 동력화된 조작 포함)를 비롯한, 작동

되는 동안 변할 수 있는 기하학적 구조를 사용하는 것이다. 회석 액체의 유동을 조절하는 다른 바람직한 수단은 도관의 입구와 출구 사이의 에너지 투입량을 변화시키는 것이다. 바람직한 수단은 추출기로의 하나 이상의 모티브 유체의 유속을 변화시키는 것, 펌프 구동기로의 에너지 투입량을 변화시키는 것, 및 밀도 차이 또는 비중에 의한 힘을 이용하는 경우 높이 차이를 변화시키는 것을 포함한다. 이들 바람직한 수단을 모든 함께 조합하여 사용할 수 있다.

[0164] 반응 매질로부터의 액체의 순환에 사용되는 도관은 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 유형일 수 있다. 한 실시양태는 종래의 파이핑 재료를 사용하여 완전히 또는 부분적으로 제작된 도관을 이용한다. 다른 실시양태는 도관의 일부분으로서 반응 용기 벽을 이용하여 완전히 또는 부분적으로 제작된 도관을 이용한다. 도관을 반응 용기의 경계 내에 완전히 포함시켜 제작할 수 있거나(도 24), 또는 도관을 반응 용기의 외부에서 완전히 제작할 수 있거나(도 25), 또는 도관은 반응 용기 내의 구역 및 반응 용기 외부의 구역을 포함할 수도 있다.

[0165] 본 발명자들은 특히 큰 반응기에서, 도관을 통해 액체를 이동시키기 위하여 여러 개의 도관 및 다양한 디자인의 도관을 갖는 것이 바람직할 수 있음을 고려한다. 또한, 도관 중 하나 또는 모두 상의 다수의 위치에 다수의 출구를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 디자인의 특정 사항은 본 발명의 다른 요지에 따라 산화 가능한 화합물의 변하지 않는 농도의 바람직한 전체 구배와 산화 가능한 화합물 공급물의 목적하는 초기 회석의 균형을 맞춘다.

[0166] 도 24 및 도 25는 둘 다 도관에 연결된 탈기 용기를 이용하는 디자인을 도시한다. 이 탈기 용기는 들어가는 산화 가능한 화합물을 회석시키는데 사용되는 반응 매질 부분이 실질적으로 탈기된 슬러리이도록 보장한다. 그러나, 들어가는 산화 가능한 화합물을 회석시키는데 사용되는 액체 또는 슬러리가 폭기된 형태 및 탈기된 형태일 수 있음에 주의한다.

[0167] 도관을 통해 유동하는 액체를 사용하여 산화 가능한 화합물 공급물을 회석시키는 것은 기포 칼럼 반응기에서 특히 유용하다. 뿐만 아니라, 기포 칼럼 반응기에서는, 산화 가능한 화합물 공급물을 도관 내로 직접 첨가하지 않고도 산화 가능한 화합물 공급물의 초기 회석의 우수한 이점을 달성할 수 있으나, 단 도관의 출구는 산화 가능한 화합물의 첨가 위치에 충분히 가깝게 위치한다. 이러한 실시양태에서는, 도관의 출구가 산화 가능한 화합물의 가장 가까운 첨가 위치의 약 27개의 도관 출구 직경 내에, 더욱 바람직하게는 약 9개의 도관 출구 직경 내에, 더욱더 바람직하게는 약 3개의 도관 출구 직경 내에, 가장 바람직하게는 1개의 도관 출구 직경 내에 위치하는 것이 바람직하다.

[0168] 반응 매질의 먼 부분으로부터 회석 액체를 수득하기 위한 도관을 사용하지 않고서도, 유동 추출기가 본 발명의 한 실시양태에 따른 산화 기포 칼럼 반응기에서 산화 가능한 화합물 공급물의 초기 회석에 유용할 수 있음을 발견하였다. 이러한 경우, 추출기는 반응 매질 내에 위치하고, 반응 매질로부터 추출기의 경부(throat)(여기에서는 인접 반응 매질에서 낮은 압력이 초래됨)로의 개방 경로를 갖는다. 두 가지 가능한 추출기 구성의 예가 도 26 및 도 27에 도시되어 있다. 이들 추출기의 바람직한 실시양태에서, 산화 가능한 화합물을 공급하는 가장 가까운 위치는 추출기의 경부의 약 4m 이내, 더욱 바람직하게는 약 1m 이내, 가장 바람직하게는 0.3m 이내이다. 다른 실시양태에서, 산화 가능한 화합물을 모티브 유체로서 가압 하에 공급한다. 또 다른 실시양태에서는, 용매 또는 산화제를 산화 가능한 화합물과 함께 추가의 모티브 유체로서 가압 하에 공급한다. 또 다른 실시양태에서는, 용매 및 산화제를 산화 가능한 화합물과 함께 추가적인 모티브 유체로서 가압 하에 공급한다.

[0169] 본 발명자들은, 특히 보다 큰 반응기에서, 반응 매질 내의 다양한 위치에 위치하는 다양한 디자인의 복수개의 추출기를 갖는 것이 바람직할 수 있는 것으로 생각한다. 디자인의 세부사항은 본 발명의 다른 요지에 따라 산화 가능한 화합물의 변하지 않는 농도의 전체적인 바람직한 구배와 산화 가능한 화합물 공급물의 목적하는 초기 회석의 균형을 맞춘다. 또한, 본 발명자들은 추출기로부터의 유출 유동 플럼(plume)이 임의의 방향으로 배향될 수 있는 것으로 생각한다. 복수개의 추출기를 사용하는 경우, 각각의 추출기는 임의의 방향으로 별도로 배향될 수 있다.

[0170] 앞서 언급된 바와 같이, 도 1 내지 도 27을 참조하여 앞서 기재된 기포 칼럼 반응기(20)의 특정한 물리적 특징 및 작동 특징은 반응 매질(36)의 압력, 온도 및 반응물(즉, 산소 및 산화 가능한 화합물)의 수직 구배를 제공한다. 앞서 논의된 바와 같이, 이들 수직 구배는 전체에 걸쳐 비교적 균일한 압력, 온도 및 반응물 농도의 잘-혼합된 반응 매질을 선호하는 종래의 산화 공정에 비해 더욱 효과적이고 경제적인 산화 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따른 산화 시스템을 이용함으로써 가능해지는 산소, 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 및 온도의 수직 구배를 이하 더욱 상세하게 논의한다.

- [0171] 이하 도 28을 참조하면, 기포 칼럼 반응기(20)에서의 산화 동안 반응 매질(36)에 존재하는 반응물 농도 구배를 정량하기 위하여, 반응 매질(36)의 전체 부피를 동일 부피의 30개의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분할할 수 있다. 도 28은 반응 매질(36)을 동일한 부피의 30개의 개별 수평 분층으로 분할하는 개념을 도시한다. 최고 및 최저 수평 분층을 제외하고, 각각의 수평 분층은 가상 수평 평면에 의해 상부 및 저부에서 경계를 이루고 반응기(20)의 벽에 의해 측부 경계를 갖는 개별 부피이다. 최고 수평 분층은 가상 수평 평면에 의해 저부 경계가 지어지고 반응 매질(36)의 상부 표면에 의해 상부 경계가 지어진다. 최저 수평 분층은 가상 수평 평면에 의해 상부에서 또한 용기 쉘의 저부에 의해 저부에서 경계가 지어진다. 반응 매질(36)을 동일한 부피의 30개의 개별적인 수평 분층으로 이론적으로 분할한 후에는, 각 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 농도를 결정할 수 있다. 모두 30개의 수평 분층의 최대 농도를 갖는 개별 수평 분층을 "C-최대 수평 분층"이라고 할 수 있다. C-최대 수평 분층보다 높게 위치하고 C-최대 수평 분층보다 높게 위치된 모든 수평 분층의 최소 농도를 갖는 개별 수평 분층을 "C-최소 수평 분층"이라고 할 수 있다. 이어, C-최대 수평 분층에서의 농도 대 C-최소 수평 분층에서의 농도의 비로서 수직 농도 구배를 계산할 수 있다.
- [0172] 산소 농도 구배의 정량과 관련하여, 반응 매질(36)이 동일한 부피의 30개의 별도의 수평 분층으로 이론적으로 분할되는 경우, O_2 -최대 수평 분층은 모두 30개의 수평 분층의 최대 산소 농도를 갖는 것으로 확인되고, O_2 -최소 수평 분층은 O_2 -최대 수평 분층보다 높게 위치하는 수평 분층의 최소 산소 농도를 갖는 것으로 확인된다. 시간-평균 및 부피-평균 몰(습식) 기준으로 반응 매질(36)의 기상에서 수평 분층의 산소 농도를 측정한다. O_2 -최대 수평 분층의 산소 농도 대 O_2 -최소 수평 분층의 산소 농도의 비가 약 2:1 내지 약 25:1, 더욱 바람직하게는 약 3:1 내지 약 15:1, 가장 바람직하게는 4:1 내지 10:1인 것이 바람직하다.
- [0173] 전형적으로, O_2 -최대 수평 분층은 반응 매질(36)의 저부 부근에 위치하는 반면, O_2 -최소 수평 분층은 반응 매질(36)의 상부 근처에 위치한다. 바람직하게는, O_2 -최소 수평 분층은 30개의 개별적인 수평 분층의 5개 최고 수평 분층 중 하나이다. 가장 바람직하게는, O_2 -최소 수평 분층은 도 28에 도시된 바와 같이 30개의 개별적인 수평 분층 중 최고 분층이다. 바람직하게는, O_2 -최대 수평 분층은 30개의 개별적인 수평 분층의 10개 최저 수평 분층 중 하나이다. 가장 바람직하게는, O_2 -최대 수평 분층은 30개의 별도의 수평 분층의 5개 최저 수평 분층 중 하나이다. 예를 들면, 도 28은 반응기(20)의 저부로부터 세번째 수평 분층으로서 O_2 -최대 수평 분층을 도시한다. O_2 -최소 및 O_2 -최대 수평 분층 사이의 수직 간격이 약 2W 이상, 더욱 바람직하게는 약 4W 이상, 가장 바람직하게는 6W 이상인 것이 바람직하다. O_2 -최소 및 O_2 -최대 수평 분층 사이의 수직 간격이 약 0.2H 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.4H 이상, 가장 바람직하게는 0.6H 이상인 것이 바람직하다.
- [0174] O_2 -최소 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)는 약 0.1 내지 약 3몰%, 더욱 바람직하게는 약 0.3 내지 약 2몰%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1.5몰%이다. O_2 -최대 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도는 바람직하게는 약 4 내지 약 20몰%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 15몰%, 가장 바람직하게는 6 내지 12몰%이다. 기체 출구(40)를 통해 반응기(20)로부터 방출되는 기상 유출물 중 시간-평균 산소 농도(건식 기준)는 바람직하게는 약 0.5 내지 약 9몰%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 7몰%, 가장 바람직하게는 1.5 내지 5몰%이다.
- [0175] 산소 농도가 반응 매질(36)의 상부 쪽으로 현저히 감소하기 때문에, 반응 매질(36)의 상부에서는 산소 요구량을 감소시키는 것이 바람직하다. 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 농도에 대해 수직 구배(산화 가능한 화합물의 최소 농도가 반응 매질(36)의 상부 근처에 위치함)를 생성시킴으로써 반응 매질(36)의 상부 근처에서 이렇게 감소된 산소 요구량을 달성할 수 있다.
- [0176] 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 농도 구배를 정량함과 관련하여, 반응 매질(36)이 동일한 부피의 30개의 개별적인 수평 분층으로 이론적으로 분할되는 경우, OC-최대 수평 분층은 30개 수평 분층 모두의 최대 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 것으로 확인되며, OC-최소 수평 분층은 OC-최대 수평 분층 위에 위치하는 수평 분층의 최소 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 것으로 확인된다. 수평 분층의 산화 가능한 화합물 농도는 시간-평균 및 부피-평균 물질 분율 기준으로 액상에서 측정된다. OC-최대 수평 분층의 산화 가능한 화합물 농도 대 OC-최소 수평 분층의 산화 가능한 화합물 농도의 비가 약 5:1보다 크고, 더욱 바람직하게는 약 10:1보다 크며, 더더욱 바람직하게는 약 20:1보다 크고, 가장 바람직하게는 40:1 내지 1000:1인 것이 바람직하다.

- [0177] 전형적으로, OC-최대 수평 분층은 반응 매질(36)의 저부 근처에 위치하는 반면, OC-최소 수평 분층은 반응 매질(36)의 상부 근처에 위치한다. 바람직하게는, OC-최소 수평 분층은 30개의 별도의 수평 분층의 5개 최고 수평 분층 중 하나이다. 가장 바람직하게는, OC-최소 수평 분층은 도 28에 도시되어 있는 바와 같이 30개의 별도의 수평 분층 중 최고 분층이다. 바람직하게는, OC-최대 수평 분층은 30개의 별도의 수평 분층의 10개 최고 수평 분층 중 하나이다. 가장 바람직하게는, OC-최대 수평 분층은 30개의 별도의 수평 분층의 5개 최하 수평 분층 중 하나이다. 예를 들면, 도 28은 반응기(20)의 저부로부터 다섯번째 수평 분층으로서 OC-최대 수평 분층을 도시한다. OC-최소 수평 분층과 OC-최대 수평 분층 사이의 수직 간격이 약 $2W$ 이상(여기에서, " W "는 반응 매질(36)의 최대 폭임)인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, OC-최소 수평 분층과 OC-최대 수평 분층 사이의 수직 간격은 약 $4W$ 이상, 가장 바람직하게는 $6W$ 이상이다. 반응 매질(36)의 높이 " H "가 주어지는 경우, OC-최소 수평 분층과 OC-최대 수평 분층 사이의 수직 간격이 약 $0.2H$ 이상, 더욱 바람직하게는 약 $0.4H$ 이상, 가장 바람직하게는 $0.6H$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0178] OC-최소 수평 분층의 액상 중 시간-평균 및 부피-평균 산화 가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 농도는 바람직하게는 약 5,000ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 2,000ppmw 미만, 더더욱 바람직하게는 약 400ppmw 미만, 가장 바람직하게는 1 내지 100ppmw이다. OC-최대 수평 분층의 액상 중 시간-평균 및 부피-평균 산화 가능한 화합물 농도는 바람직하게는 약 100 내지 약 10,000ppmw, 더욱 바람직하게는 약 200 내지 약 5,000ppmw, 가장 바람직하게는 500 내지 3,000ppmw이다.
- [0179] 기포 칼럼 반응기(20)가 산화 가능한 화합물 농도의 수직 수배를 제공하는 것이 바람직하기는 하지만, 1,000ppmw보다 높은 액상 중 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 반응 매질(36)의 부피%를 최소화시키는 것도 또한 바람직하다. 바람직하게는, 1,000ppmw보다 높은 액상 중 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 반응 매질(36)의 시간-평균 부피%는 약 9% 미만, 더욱 바람직하게는 약 6% 미만, 가장 바람직하게는 3% 미만이다. 바람직하게는, 2,500ppmw보다 높은 액상 중 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 반응 매질(36)의 시간-평균 부피%는 약 1.5% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1% 미만, 가장 바람직하게는 0.5% 미만이다. 바람직하게는, 10,000ppmw보다 높은 액상 중 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 반응 매질(36)의 시간-평균 부피%는 약 0.3% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.1% 미만, 가장 바람직하게는 0.03% 미만이다. 바람직하게는, 25,000ppmw보다 높은 액상 중 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 반응 매질(36)의 시간-평균 부피%는 약 0.03% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.015% 미만, 가장 바람직하게는 0.007% 미만이다. 본 발명자들은 산화 가능한 화합물의 높은 수준을 갖는 반응 매질(36)의 부피가 하나의 동일한 한계내의(contiguous) 부피에 속할 필요는 없음을 알아내었다. 여러 시간에서, 기포 칼럼 반응 용기에서의 혼란한 유동 패턴이 높은 수준의 산화 가능한 화합물을 갖는 반응 매질(36)의 둘 이상의 연속적이지만 분리된 부분을 동시에 생성시킨다. 시간 평균화에 이용되는 각각의 시간에서, 전체 반응 매질의 0.0001 부피%보다 큰 이러한 연속적이지만 분리된 부피 모두를 함께 부가하여 액상 중 높은 수준의 산화 가능한 화합물 농도를 갖는 전체 부피를 결정한다.
- [0180] 앞서 논의된 산소 및 산화 가능한 화합물의 농도 구배에 덧붙여, 반응 매질(36)에 온도 구배가 존재하는 것이 바람직하다. 다시 도 28을 보면, 이 온도 구배는, 반응 매질(36)을 동일한 부피의 30개의 개별적인 수평 분층으로 이론적으로 분할하고 각 분층의 시간-평균 및 부피-평균 온도를 측정함으로써, 농도 구배와 유사한 방식으로 정량될 수 있다. 최저 15개의 수평 분층 중 최저온을 갖는 수평 분층을 T-최소 수평 분층이라 할 수 있고, T-최소 수평 분층 위에 위치하고 T-최소 수평 분층 위의 모든 분층의 최대 온도를 갖는 수평 분층을 "T-최대 수평 분층"이라 할 수 있다. T-최대 수평 분층의 온도가 T-최소 수평 분층의 온도보다 약 1°C 이상 더 높은 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, T-최대 수평 분층의 온도는 T-최소 수평 분층의 온도보다 약 1.25 내지 약 12°C 더 높다. 가장 바람직하게는, T-최대 수평 분층의 온도는 T-최소 수평 분층의 온도보다 2 내지 8°C 더 높다. T-최대 수평 분층의 온도는 바람직하게는 약 125 내지 약 200°C , 더욱 바람직하게는 약 140 내지 약 180°C , 가장 바람직하게는 150 내지 170°C 이다.
- [0181] 전형적으로, T-최대 수평 분층은 반응 매질(36)의 중심 부근에 위치하는 반면, T-최소 수평 분층은 반응 매질(36)의 저부 근처에 위치한다. 바람직하게는, T-최소 수평 분층은 15개의 최저 수평 분층의 10개 최저 수평 분층 중 하나이다. 가장 바람직하게는, T-최소 수평 분층은 15개의 최저 수평 분층의 5개 최저 수평 분층 중 하나이다. 예를 들면, 도 28은 반응기(20)의 저부로부터 두번째 수평 분층으로서 T-최소 수평 분층을 도시한다. 바람직하게는, T-최대 수평 분층은 30개의 별도의 수평 분층의 20개 중간 수평 분층 중 하나이다. 가장 바람직하게는, T-최대 수평 분층은 30개의 별도의 수평 분층의 14개 중간 수평 분층 중 하나이다. 예를 들면, 도 28은 반응기(20)의 저부로부터 12번째 수평 분층(즉, 중간 10개의 수평 분층 중 하나)으로서 T-최대 수평 분층을 도시한다. T-최소 수평 분층과 T-최대 수평 분층 사이의 수직 간격이 약 $2W$ 이상, 더욱 바람직하게는 약 $4W$ 이

상, 가장 바람직하게는 6W 이상인 것이 바람직하다. T-최소 수평 분층과 T-최대 수평 분층 사이의 수직 간격이 약 0.2H 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.4H 이상, 가장 바람직하게는 0.6H 이상인 것이 바람직하다.

[0182] 앞서 논의된 바와 같이, 반응 매질(36)에 수직 온도 구배가 존재하는 경우, 특히 회수된 생성물을 더 높은 온도에서 추가적으로 후속 가공시킬 때, 반응 매질(36)을 반응 매질의 온도가 최고인 높은 위치에서 회수하는 것이 바람직할 수 있다. 그러므로, 도 19 및 도 20에 도시되어 있는 바와 같이 하나 이상의 높은 출구를 통해 반응 매질(36)을 반응 대역(28)으로부터 회수하는 경우, 높은 출구(들)가 T-최대 수평 분층 근처에 위치하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 높은 출구는 T-최대 수평 분층의 10개의 수평 분층 내에, 더욱 바람직하게는 T-최대 수평 분층의 5개의 수평 분층 내에, 가장 바람직하게는 T-최대 수평 분층의 2개의 수평 분층 내에 위치한다.

[0183] 이제, 본원에 기재된 본 발명의 특징 중 다수를, 단일 산화 반응기만을 사용하는 시스템이 아닌 다중 산화 반응기 시스템에 이용할 수 있음에 주의한다. 또한, 본원에 기재된 본 발명의 특정한 특징을 기포-진탕식 반응기(즉, 기포 칼럼 반응기)가 아닌 기계-진탕식 및/또는 유동-진탕식 산화 반응기에 이용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명자들은 반응 매질 전체에 걸쳐 산소 농도 및/또는 산소 소비 속도를 단계화/변화시키는데 수반되는 특정한 이점을 발견하였다. 반응 매질에서의 산소 농도/소비의 단계화에 의해 달성되는 이점은 반응 매질의 전체 부피가 단일 용기에 함유되는지 또는 다수의 용기에 함유되는지에 관계없이 달성될 수 있다. 뿐만 아니라, 반응 매질의 산소 농도/소비의 단계화에 의해 달성되는 이점은 반응 용기(들)가 기계-진탕식, 유동-진탕식 및/또는 기포-진탕식인지에 관계없이 달성될 수 있다.

[0184] 반응 매질의 산소 농도 및/또는 소비의 단계화 정도를 정량하는 한 방법은 반응 매질의 둘 이상의 별도의 20% 연속 부피를 비교하는 것이다. 이들 20% 연속 부피는 임의의 특정 형상으로 한정될 필요가 없다. 그러나, 각각의 20% 연속 부피는 반응 매질의 동일 한계내의 부피를 형성해야 하고(즉, 각각의 부피는 "연속적임"), 20% 연속 부피는 서로 중첩되지 않아야 한다(즉, 부피는 "별개임"). 도 29 내지 도 31은 이들 별개의 20% 연속 부피가 동일한 반응기(도 29) 또는 다중 반응기(도 30 및 도 31)에 위치될 수 있음을 도시한다. 도 29 내지 도 31에 도시된 반응기가 기계-진탕식, 유동-진탕식 및/또는 기포-진탕식 반응기일 수 있음에 주의한다. 한 실시양태에서는, 도 29 내지 도 31에 도시된 반응기가 기포-진탕식 반응기(즉, 기포 칼럼 반응기)인 것이 바람직하다.

[0185] 이하 도 29를 살펴보면, 반응기(20)는 반응 매질(36)을 함유하는 것으로 도시되어 있다. 반응 매질(36)은 제 1의 별도의 20% 연속 부피(37) 및 제 2의 별도의 20% 연속 부피(39)를 포함한다.

[0186] 이하 도 30을 참조하면, 다중 반응기 시스템이 제 1 반응기(720a) 및 제 2 반응기(720b)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 반응기(720a, b)는 협력하여 반응 매질(736)의 전체 부피를 함유한다. 제 1 반응기(720a)는 제 1 반응 매질 부분(736a)을 함유하는데 반해, 제 2 반응기(720b)는 제 2 반응 매질 부분(736b)을 함유한다. 반응 매질(736)의 제 1의 별도의 20% 연속 부피(737)는 제 1 반응기(720a) 내에 한정되어 있는 것으로 도시되어 있고, 한편 반응 매질(736)의 제 2의 별개의 20% 연속 부피(739)는 제 2 반응기(720b) 내에 한정되어 있는 것으로 도시되어 있다.

[0187] 이하 도 31을 보면, 다중 반응기 시스템이 제 1 반응기(820a), 제 2 반응기(820b) 및 제 3 반응기(820c)를 포함하는 것으로 도시되어 있다. 반응기(820a, b, c)는 협력하여 반응 매질(836)의 전체 부피를 함유한다. 제 1 반응기(820a)는 제 1 반응 매질 부분(836a)을 함유하고; 제 2 반응기(820b)는 제 2 반응 매질 부분(836b)을 함유하며; 제 3 반응기(820c)는 제 3 반응 매질 부분(836c)을 함유한다. 반응 매질(836)의 제 1의 별개의 20% 연속 부피(837)는 제 1 반응기(820a) 내에 한정되어 있는 것으로 도시되고; 반응 매질(836)의 제 2의 별개의 20% 연속 부피(839)는 제 2 반응기(820b) 내에 한정되어 있는 것으로 도시되며; 반응 매질(836)의 제 3의 별개의 20% 연속 부피(841)는 제 3 반응기(820c) 내에 한정되어 있는 것으로 도시된다.

[0188] 기상 중 산소의 물분율이 가장 풍부한 반응 매질의 20% 연속 부피를 언급하고 기상 중 산소의 물 분율이 가장 결핍된 반응 매질의 20% 연속 부피를 언급함으로써, 반응 매질 중 산소 이용효율의 단계화를 정량할 수 있다. 기상 중 최고 농도의 산소를 함유하는 반응 매질의 별개의 20% 연속 부피의 기상에서, 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)는 바람직하게는 약 3 내지 약 18몰%, 더욱 바람직하게는 약 3.5 내지 약 14몰%, 가장 바람직하게는 4 내지 10몰%이다. 기상 중 최저 농도의 산소를 함유하는 반응 매질 중 별도의 20% 연속 부피의 기상에서, 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)는 바람직하게는 약 0.3 내지 약 5몰%, 더욱 바람직하게는 약 0.6 내지 약 4몰%, 가장 바람직하게는 0.9 내지 3몰%이다. 뿐만 아니라, 반응 매질 중 가장 결핍된 20% 연속 부피와 비교한, 반응 매질의 가장 풍부한 20% 연속 부피의 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)의 비는 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 20:1, 더욱 바람직하게는 약 2:1 내지 약 12:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 9:1이다.

- [0189] 반응 매질 중 산소 소비의 단계화는 앞서 처음에 기재된 산소-STR로 정량화될 수 있다. 산소-STR은 앞서 넓은 의미로(즉, 전체 반응 매질의 평균 산소-STR의 견지에서) 기재되었으나, 산소-STR은 또한 반응 매질 전체에서의 산소 소비 속도의 단계화를 정량하기 위하여 국부적인 의미로(즉, 반응 매질의 일부) 생각될 수도 있다.
- [0190] 본 발명자들은 반응 매질의 압력 및 반응 매질의 기상 중 분자 산소의 몰 분율과 관련하여 본원에 개시된 바람직한 구매와 대체적으로 조화를 이루어 산소-STR을 반응 매질 전체에서 변화시키는 것이 매우 유용함을 발견하였다. 따라서, 반응 매질의 제 2의 별개의 20% 연속 부피의 산소-STR과 비교한, 반응 매질의 제 1의 별개의 20% 연속 부피의 산소-STR의 비가 약 1.5:1 내지 약 20:1, 더욱 바람직하게는 약 2:1 내지 약 12:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 9:1인 것이 바람직하다. 한 실시양태에서, "제 1의 별개의 20% 연속 부피"는 분자 산소가 반응 매질 내로 처음으로 도입되는 위치에 "제 2의 별개의 20% 연속 부피"보다 더 가깝게 위치한다. 산소-STR의 이러한 큰 구매는 부분 산화 반응 매질이 기포 칼럼 산화 반응기에 함유되는지 또는 반응 매질의 기상의 압력 및/또는 분자 산소의 몰 분율에서 구매가 생성되는 임의의 다른 유형의 반응 용기에[예를 들면, 대체로 수평인 배플 어셈블리에 의해 보강될 수 있는, 강한 방사상 유동을 갖는 다수의 임펠러를 사용함으로써 달성되는 다수의 수직 배치 교반 대역을 갖는 기계 진탕식 용기에(여기에서는, 산화제 유동의 상당한 재혼합이 각각의 수직 배치된 교반 대역 내에서 일어날 수 있고 산화제 유동의 일부 재혼합이 인접한 수직 배치 교반 대역 사이에서 일어날 수 있음에도 불구하고, 산화제 유동은 반응 용기의 하부 근처에서 공급물로부터 대체로 위로 상승함)] 함유되는지에 관계없이 바람직하다. 즉, 반응 매질의 기상 중 압력 및/또는 분자 산소의 몰 분율에 구매가 존재하는 경우, 본 발명자들은 본원에 개시된 수단에 의해 용해된 산소에 대한 화학적 요구량에도 유사한 구매를 생성시키는 것이 바람직함을 발견하였다.
- [0191] 국부적인 산소-STR이 변화하도록 하는 바람직한 수단은 산화 가능한 화합물의 공급 위치를 조절하고 반응 매질의 액상의 혼합을 조절함으로써 본 발명의 다른 개시내용에 따라 산화 가능한 화합물의 농도 구매를 조절하는 것이다. 국부적인 산소-STR이 변화하도록 하는 다른 유용한 수단은 국부적인 온도 변화를 야기함으로써 또한 촉매와 용매 성분의 국부적인 혼합을 변화시킴으로써(예컨대, 추가의 기체를 도입하여 반응 매질의 특정 부분에서 증발에 의한 냉각을 야기함으로써, 또한 다량의 물을 함유하는 용매 스트림을 첨가하여 반응 매질의 특정 부분에서의 활성을 감소시킴으로써) 반응 활성의 변화를 야기함을 포함한다.
- [0192] 도 30 및 도 31과 관련하여 앞서 논의된 바와 같이, 제 1 반응 용기로부터 나오는 분자 산소의 적어도 일부, 바람직하게는 25% 이상, 더욱 바람직하게는 50% 이상, 가장 바람직하게는 75% 이상이 추가적인 증가분, 바람직하게는 제 1/상류 반응 용기에서 나오는 분자 산소의 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상, 가장 바람직하게는 40% 이상을 소비하기 위하여 하나 이상의 후속 반응 용기에 전달되는 다중 반응 용기에서 부분 산화 반응을 유용하게 수행할 수 있다. 하나의 반응기에서 다른 반응기로의 분자 산소의 이러한 직렬 유동을 이용하는 경우, 제 1 반응 용기를 후속 반응 용기중 하나 이상보다 더 높은 반응 강도로, 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 20:1, 더욱 바람직하게는 약 2:1 내지 약 12:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 9:1의 제 1 반응 용기 내에서의 용기-평균-산소-STYR 대 후속 반응 용기 내에서의 용기-평균-산소-STR의 비로 작동시키는 것이 바람직하다.
- [0193] 앞서 논의된 바와 같이, 모든 유형의 제 1 반응 용기(예컨대, 기포 칼럼, 기계-진탕식, 재혼합식, 내부 다단계, 플러그 유동 등) 및 제 1 반응 용기와 상이한 유형일 수 있거나 상이한 유형이 아닐 수 있는 모든 유형의 후속 반응 용기는, 본 발명에 따른 후속 반응 용기로의 분자 산소의 직렬 유동에 유용하다. 후속 반응 용기 내에서 용기-평균-산소-STR을 감소시키는 수단은 유용하게는 감소된 온도, 산화 가능한 화합물의 감소된 농도 및 촉매 성분과 용매의 특정 혼합물의 감소된 반응 활성(예컨대, 감소된 코발트 농도, 증가된 물 농도 및 소량의 구리 이온 같은 촉매적 지연제의 첨가)을 포함한다.
- [0194] 제 1 반응 용기로부터 후속 반응 용기로의 유동시, 압축 또는 압력 감소, 냉각 또는 가열 및 임의의 양 또는 임의의 유형의 물질 제거 또는 첨가 같은 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 수단에 의해 산화제 스트림을 처리할 수 있다. 그러나, 후속 반응 용기에서 감소되는 용기-평균-산소-STR을 사용하는 것은, 제 1 반응 용기의 상부의 절대 압력이 약 2.0MPa 미만, 더욱 바람직하게는 약 1.6MPa 미만, 가장 바람직하게는 1.2MPa 미만일 때 특히 유용하다. 뿐만 아니라, 후속 반응 용기에서 감소되는 용기-평균-산소-STR을 사용하는 것은, 하나 이상의 후속 반응 용기의 상부의 절대 압력과 비교한 제 1 반응 용기의 상부의 절대 압력의 비가 약 0.5:1 내지 6:1, 더욱 바람직하게는 약 0.6:1 내지 약 4:1, 가장 바람직하게는 0.7:1 내지 2:1일 때 특히 유용하다. 후속 용기에서 이들 하한 미만으로 압력을 감소시키면 분자 산소의 이용 효율을 과도하게 감소시키게 되고, 이들 상한보다 높게 압력을 증가시키면 산화제를 새로 공급하는 것과 비교할 때 비용이 더 증가한다.
- [0195] 감소되는 용기-평균-산소-STR을 갖는 후속 반응 용기로의 분자 산소의 직렬 유동을 이용하는 경우, 산화 가능한

화합물, 용매 및 산화제의 새로운 공급물 스트림은 후속 반응 용기 및/또는 제 1 반응 용기 내로 유동될 수 있다. 존재하는 경우 반응 매질의 액상 및 고상의 유동은 반응 용기 사이에서 어느 방향으로나 유동할 수 있다. 제 1 반응 용기에서 나가고 후속 반응 용기에 들어가는 기상의 전부 또는 일부는 존재하는 경우 제 1 반응 용기로부터의 반응 매질의 액상 또는 고상의 일부와 별도로 또는 혼합되어 유동할 수 있다. 존재하는 경우 액상 및 고상을 포함하는 생성물 스트림의 유동은 시스템의 임의의 반응 용기에서 반응 매질로부터 회수될 수 있다.

[0196] 도 1 내지 도 29를 참조하면, 본원에 개시된 바람직한 실시양태에 따라, 종래의 산화 반응기와는 현저하게 상이한 조건 하에서 기포 칼럼 반응기(20)에서 산화를 바람직하게 수행한다. 기포 칼럼 반응기(20)가 본원에 개시된 바람직한 실시양태에 따라 파라-자일렌을 조절의 테레프탈산(CTA)으로 액상 부분 산화시키는데 사용되는 경우, 반응 매질 내에서의 액체 유동 패턴과 조합된 국부적인 반응 강도, 국부적인 증발 강도 및 국부적인 온도의 공간 프로파일 및 바람직한 비교적 낮은 산화 온도는 독특하고 이로인 특성을 갖는 CTA 입자의 형성에 기여한다.

[0197] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라 제조된 기본 CTA 입자가 도 32A 및 도 32B에 도시되어 있다. 도 32A는 기본 CTA 입자를 500배 배율로 확대한 것이며, 도 32B는 기본 CTA 입자 중 하나 상에서 주밍(zooming)하여 상기 입자를 2,000배 배율로 확대한 것이다. 도 32B에 가장 잘 도시된 바와 같이, 각각의 기본 CTA 입자는 전형적으로 다수의 작고 응집된 CTA 부속입자로 구성되고, 이에 의해 기본 CTA 입자는 비교적 높은 표면적, 높은 다공성, 낮은 밀도 및 우수한 용해성을 갖게 된다. 달리 명시되지 않는 한, 하기 본 발명의 CTA의 다양한 특성은 CTA의 대표적인 샘플을 사용하여 측정된다(이 때, 대표적인 샘플은 무게가 1g 이상이고/이거나 10,000개 이상의 개별적인 CTA 입자로 형성됨). 기본 CTA 입자는 전형적으로 약 20 내지 약 150마이크론, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 120마이크론, 가장 바람직하게는 40 내지 90마이크론의 평균 입자 크기를 갖는다. CTA 부속입자는 전형적으로 약 0.5 내지 약 30마이크론, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 15마이크론, 가장 바람직하게는 2 내지 5마이크론의 평균 입자 크기를 갖는다. 도 32A 및 도 32B에 도시된 기본 CTA 입자의 비교적 높은 표면적은 브라우나우어-엠메트-텔러(Braunauer-Emmett-Teller; BET) 표면적 측정 방법을 사용하여 정량할 수 있다. 바람직하게는, 기본 CTA 입자는 약 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 평균 BET 표면적을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 기본 CTA 입자는 약 0.8 내지 약 $4\text{m}^2/\text{g}$ 의 평균 BET 표면적을 갖는다. 가장 바람직하게는, 기본 CTA 입자는 0.9 내지 $2\text{m}^2/\text{g}$ 의 평균 BET 표면적을 갖는다. 본 발명의 바람직한 실시양태의 최적화된 산화 방법에 의해 제조된 기본 CTA 입자의 물리적 특성(예컨대, 입자 크기, BET 표면적, 다공성 및 용해성)으로 인해, 도 35와 관련하여 아래에 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 더욱 효과적이고/이거나 경제적인 방법에 의해 CTA 입자를 정제할 수 있다.

[0198] 앞서 제공된 평균 입자 크기는 편광 현미경법 및 상 분석을 이용하여 결정하였다. 입자 크기 분석에 사용된 장치는 4x 플랜 플로우르(Plan Flour) N.A. 0.13 대물렌즈를 구비한 니콘(Nikon) E800 광학 현미경, 스폿 알티(Spot RT™) 디지털 카메라 및 개인용 컴퓨터에서 작동되는 이미지 프로 플러스(Image Pro Plus™) V4.5.0.19 상 분석 소프트웨어를 포함하였다. 입자 크기 분석 방법은 하기 주 단계를 포함하였다: (1) 광유에 CTA 분말을 분산시키는 단계; (2) 분산액의 현미경 슬라이드/커버 슬립을 마련하는 단계; (3) 편광 현미경법(직교 편광 조건-입자는 흑색 배경 상에 밝은 물체로서 나타남)을 이용하여 상기 슬라이드를 조사하는 단계; (4) 각 샘플 제제(필드 크기 = $3 \times 2.25\text{mm}$, 화소 크기 = 1.84마이크론/화소)에 대해 상이한 상을 수집하는 단계; (5) 이미지 프로 플러스 소프트웨어로 상 분석을 실시하는 단계; (6) 입자 측정치를 스프레드시트로 보내는 단계; 및 (7) 스프레드시트에서 통계적 특성화를 실시하는 단계. 단계 (5)의 "이미지 프로 플러스 소프트웨어™를 사용한 상 분석 실시"는 하기 부속 단계를 포함한다: (a) 어두운 배경 상에서 백색 입자를 검출하기 위해 상 임계치를 설정하는 단계; (b) 이성분계 상을 생성하는 단계; (c) 화소 노이즈를 여과하기 위해 1회-통과 오픈 필터를 작동시키는 단계; (d) 상에서 모든 입자를 계측하는 단계; 및 (e) 각 입자에서 계측된 평균 직경을 기록하는 단계. 이미지 프로 플러스 소프트웨어는 개별적인 입자의 평균 직경을 2° 간격으로 입자 중심을 통과하도록 측정된 입자의 수평균 직경 길이로서 규정한다. 단계 7의 "스프레드시트에서의 통계적 특성화 실시"는 다음과 같이 부피-가중 평균 입자 크기를 계산함을 포함한다. 입자가 구형인 경우, $\pi/6 * d_i^3$ 를 사용하고; 각 입자의 부피를 직경과 곱하여 $\pi/6 * d_i^4$ 를 구하고; 샘플중 모든 입자에 대해 $\pi/6 * d_i^4$ 값을 합하고; 샘플중의 모든 입자의 부피를 총합하고; $(\pi/6 * d_i^4)$ 의 샘플 중의 n개 입자 모두에 대한 총합을 $(\pi/6 * d_i^3)$ 의 샘플 중의 n개 입자 모두에 대한 총합으로 나누어 부피-가중 입자 직경을 계산함으로써, 샘플 중 n개 입자 각각의 부피를 산출한다. 본원에 사용되는 "평균 입자 크기"는 앞서 기재된 시험 방법에 따라 측정된 부피-가중 평균 입자 크기를 지칭하며, 또한 하기 수학적 식 1의 D(4,3)로서 언급된다:

수학식 1

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

[0199]

[0200]

또한, 단계 7은 총 샘플 부피의 다양한 분율이 그보다 더 작은 입자 크기를 찾는 것을 포함한다. 예를 들면, D(v,0.1)는 총 샘플 부피의 10%는 그보다 더 작고 90%는 더 큰 입자 크기이며; D(v,0.5)는 샘플 부피의 반은 그보다 더 크고 반은 더 작은 입자 크기이며; D(v,0.9)는 총 샘플 부피의 90%가 그보다 더 작은 입자 크기이다. 또한, 단계 7은 본원에서 "입자 크기 스프레드(spread)"로 정의되는 D(v,0.9) - D(v,0.1) 값을 계산함을 포함하며; 단계 7은 본원에서 "입자 크기 상대 스프레드"로서 정의되는, 입자 크기 스프레드를 D(4,3)로 나눈 값을 계산함을 포함한다.

[0201]

또한, 앞서 측정된 CTA 입자의 D(v,0.1)가 약 5 내지 약 65마이크론, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 55마이크론, 가장 바람직하게는 25 내지 45마이크론인 것이 바람직하다. 앞서 측정된 CTA 입자의 D(v,0.5)가 약 10 내지 90마이크론, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 80마이크론, 가장 바람직하게는 30 내지 70마이크론인 것이 바람직하다. 앞서 측정된 CTA 입자의 D(v,0.9)가 약 30 내지 약 150마이크론, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 130마이크론, 가장 바람직하게는 50 내지 110마이크론인 것이 바람직하다. 입자 크기 상대 스프레드가 약 0.5 내지 약 2.0마이크론, 더욱 바람직하게는 약 0.6 내지 약 1.5마이크론, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.3마이크론인 것이 바람직하다.

[0202]

앞서 제공된 BET 표면적 값은 마이크로메리틱스(Micromeritics) ASAP2000[조지아주 노크로스 소재의 마이크로메리틱스 인스트루먼트 코퍼레이션(Micromeritics Instrument Corporation)에서 구입 가능함]에 의해 측정하였다. 상기 측정 과정의 제 1 단계에서는, 입자의 샘플 2 내지 4g을 계량하여 50℃에서 진공하에 건조시켰다. 이어, 상기 샘플을 분석 기체 매니폴드(manifold) 상에 위치시켜 77° K로 냉각시켰다. 상기 샘플을 공기 부피의 질소 기체에 노출시키고 압력의 감소를 측정함으로써, 최소 5개의 평형 압력에서 질소 흡수 등온선을 측정하였다. 상기 평형 압력은 적절하게도 P/Po가 0.01 내지 0.20이며, 이 때 P는 평형 압력이고 Po는 77° K에서의 액체 질소의 증기압이다. 이어서, 이렇게 얻어진 등온선을 하기 BET 수학식 2에 따라 플롯팅하였다:

수학식 2

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

[0203]

[0204]

상기 식에서,

[0205]

V_a는 P에서 샘플에 의해 흡착되는 기체의 부피이고,

[0206]

V_m은 샘플의 전체 표면을 단일층의 기체로 덮는데 필요한 기체의 부피이며,

[0207]

C는 상수이다.

[0208]

상기 플롯으로부터, V_m 및 C를 결정하였다. 그 후, 하기 수학식 3에 의해, 77° K에서의 질소의 단면적을 이용하여 V_m을 표면적으로 전환시켰다:

수학식 3

$$A = \sigma \frac{V_m}{RT}$$

[0209]

[0210]

[0211]

[0212]

[0213]

[0214]

[0215]

[0216]

상기 식에서,

σ 는 77° K에서의 질소의 단면적이고,

T는 77° K이며,

R은 기체 상수이다.

앞서 시사되는 바와 같이, 본 발명의 한 실시양태에 따라 형성된 CTA는 다른 공정에 의해 제조된 종래의 CTA와 비교하여 우수한 용해 특성을 나타낸다. 이러한 향상된 용해 속도에 의해 본 발명의 CTA는 더 효율적이고/이거나 더 효과적인 정제 공정에 의해 정제될 수 있다. 하기 설명은 CTA의 용해 속도를 정량할 수 있는 방법에 관한 것이다.

진탕되는 혼합물 중에서 공지된 양의 고체가 공지된 양의 용매 중으로 용해되는 속도는 여러 가지 프로토콜에 의해 측정될 수 있다. 본원에서 사용되는 "시한 용해 시험(timed dissolution test)"이라고 지칭되는 측정 방법은 다음과 같이 정의된다. 약 0.1MPa의 주위 압력이 시한 용해 시험 전체에서 사용된다. 시한 용해 시험 전체에서 사용되는 주위 온도는 약 22°C이다. 또한, 고체, 용매 및 모든 용해 장치는 시험이 시작되기 전에 상기 온도에서 완전히 열평형되며, 용해가 진행되는 동안 비커 또는 그의 내용물에 대한 감지할만한 가열 또는 냉각은 존재하지 않는다. HPLC 분석용 등급의 새로운 테트라하이드로퓨란(99.9% 초과 순도를 가짐, 이하에서 THF로 지칭함)의 용매 부분 250g을, 단열되지 않고 매끈한 면을 가지며 일반적으로 원통형인 세정된 키맥스(KIMAX)장형(tall form) 400mL들이 유리 비커[김블(Kimble)(등록상표) 부품 번호 14020, 뉴저지주 바인랜드 소재의 김블/콩테(Kimble/Kontes)] 내에 위치시킨다. 테플론이 코팅된 자기 교반 막대[VWR 부품 번호 58948-230, 길이 약 1인치 및 직경 3/8인치, 8각형 단면, 펜실베이니아주 19380 웨스트 체스터 소재의 VWR 인터내셔널(VWR International)]을 상기 비커 내에 위치시켜서, 자연적으로 저부에 침강하도록 한다. 바리오마그(Variomag)(등록상표) 멀티포인트(multipoint) 15 자기 교반기[독일 오베르쉴라이스하임 소재의 H&P 라보르테크니크 아게(H&P Labortechnik AG)]를 이용하여 1분당 800회전 설정치에서 샘플을 교반시킨다. 상기 교반은 고체를 첨가하기 전 5분 이내에 시작되며 고체를 첨가한 후 30분 이상동안 꾸준히 계속한다. 250mg에 달하는 조질의 또는 정제된 TPA 미립자의 고체 샘플을 비점착 샘플 계량 팬으로 계량한다. t=0으로 표시되는 개시 시간에, 앞서 계량된 고체를 모두 한꺼번에 교반된 THF에 부어넣음과 동시에 타이머를 작동시킨다. 정상적으로 수행된다면, THF는 신속하게 상기 고체를 습윤시켜 5분 내에 잘 교반된 묽은 슬러리를 형성한다. 그 후에, 이 혼합물의 샘플을 t=0으로부터 분 단위로 측정된 다음의 시간에 수득한다: 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, 및 30.00. 새로운 일회용 주사기[뉴저지주 07417 프랭클린 레이크 소재의 벡톤 디킨슨 앤드 컴퍼니(Becton, Dickinson and Co)가 제조한 5mL, REF 30163]를 사용하여 잘 교반된 묽은 혼합물로부터 각각의 샘플 소량을 수득한다. 비커로부터 회수한 직후, 약 2mL의 투명 액체 샘플을 사용되지 않은 새로운 주사기 필터[25mm 직경 및 0.45마이크론의 겔만 GHP 아크로디스크 GF(Gelman GHP Acrodisc GF)(등록상표), 뉴욕주 11548 이스트 힐스 소재의 팔 코포레이션(Pall Corporation)]을 통하여 라벨을 붙인 새로운 유리 샘플 바이알로 신속하게 방출시킨다. 주사기에 채우고, 필터에 위치시키고, 샘플 바이알로 방출시키는 작업 각각의 지속 시간은 정확하게 약 5초 미만이며, 이 시간 간격은 각각의 목표 샘플링 시간 전후 약 3초 이내에 적절하게 개시되고 종료된다. 샘플 바이알을 채우는 매 작업 후 약 5분 이내에, 샘플 바이알을 마개로 막고 다음의 화학 분석을 실시할 때까지 대체로 항온에서 유지시킨다. t=0인 시점으로부터 30분이 경과한 때에 최종 샘플을 수득한 후, 본원의 다른 곳에서 개괄적으로 기술되는 HPLC-DAD 방법을 사용하여 용해된 TPA의 함량을 구하기 위해 16개의 모든 샘플을 분석한다. 그러나, 본 시험에서, 교정 기준 및 보고된 결과는 둘 다 THF 용매 1g당 용해된 TPA의 mg(이하에서 "THF중에서의 ppm"으로 지칭함)에 기초한다. 예를 들면, 250mg의 고체 전체가 매우 순수한 TPA이고 특정 샘플을 수득하기 전에 그 전량을 250g의 THF 용매 중에서 완전히 용해시켰다면, 그 정확하게 측정된 농도는 THF중의 약 1,000ppm이 될 것이다.

본 발명에 따른 CTA가 앞서 기재된 시한 용해 시험에서 처리되는 경우, t=0인 시점으로부터 1분이 경과한 때에 수득한 샘플이 THF중의 약 500ppm 이상의 농도, 더욱 바람직하게는 THF중의 600ppm 이상의 농도로 용해되는 것

이 바람직하다. $t=0$ 인 시점으로부터 2분이 경과한 때에 수득한 샘플에 있어서는, 본 발명에 따른 CTA가 THF중의 약 700ppm 이상의 농도, 더욱 바람직하게는 THF중의 750ppm 이상의 농도로 용해되는 것이 바람직하다. $t=0$ 인 시점으로부터 4분이 경과한 때에 수득한 샘플에 있어서는, 본 발명에 따른 CTA가 THF중의 약 840ppm 이상의 농도, 더욱 바람직하게는 THF중의 880ppm 이상의 농도로 용해되는 것이 바람직하다.

[0217] 비교적 간단한 음 지수 증가 모델(negative exponential growth model)이, 미립자 샘플 및 용해 공정의 복잡성에도 불구하고, 완전한 시한 용해 시험으로부터의 전체 데이터 세트의 시간 의존성을 설명하는데 유용하다는 것을 본 발명자들은 알게 되었다. 이하에서 "시한 용해 모델"이라고 지칭되는 수학적 식 4는 다음과 같다:

수학적 식 4

$$S = A + B * (1 - \exp(-C * t))$$

[0218] 상기 식에서,

[0220] t 는 시간(분 단위)이고;

[0221] S 는 시간 t 에서의 용해도(THF중의 ppm 단위)이고;

[0222] \exp 는 자연 로그의 밑을 2로 하는 지수 함수이며;

[0223] A , B 는 회귀 상수(THF중의 ppm 단위)(여기에서, A 는 주로 매우 짧은 시간에 보다 작은 입자를 신속하게 용해시키는 것에

[0224] 관련되며, $A + B$ 는 주로 지정된 시험 시간이 종료될 무렵의 총 용해량에 관련됨)이고;

[0225] C 는 회귀 시간 상수[분⁻¹(reciprocal minute) 단위]이다.

[0226] 회귀 상수는 실제의 데이터 포인트와 그에 대응하는 모델 값 사이의 오차의 제곱의 합을 최소화하기 위해 조정되며, 이 방법은 일반적으로 "최소 제곱" 피트(fit)로 지칭된다. 이 데이터 회귀를 실행하기 위한 바람직한 소프트웨어 패키지는 JMP 릴리즈(Release) 5.1.2[노스캐롤라이나주 27513 캐리 SAS 캠퍼스 드라이브 소재의 SAS 인스티튜트 인코포레이티드(SAS Institute Inc.)의 JMP 소프트웨어]이다.

[0227] 본 발명에 따른 CTA를 시한 용해 시험으로 시험하고 상술한 시한 용해 모델에 적용할 때, CTA가 약 0.5분⁻¹보다 크고, 더욱 바람직하게는 약 0.6분⁻¹보다 크며, 가장 바람직하게는 0.7분⁻¹보다 큰 시간 상수 " C "를 갖는 것이 바람직하다.

[0228] 도 33A 및 도 33B는 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR)에서 종래의 고온 산화 공정에 의해 제조한 종래의 CTA 입자를 도시한 것이다. 도 33A는 500배 확대된 종래의 CTA 입자를 도시하며, 도 33B는 주밍하여 2,000배 확대된 CTA 입자를 도시한 것이다. 도 32A 및 32B에 도시된 본 발명의 CTA 입자와 도 33A 및 도 33B에 도시된 종래의 CTA 입자를 시각적으로 비교하면, 종래의 CTA 입자가 본 발명의 CTA 입자보다 더 높은 밀도, 더 작은 표면적, 더 낮은 다공성, 및 더 큰 입자 크기를 갖는다는 것을 보여준다. 실제로, 도 33A 및 도 33B에서 나타난 종래의 CTA는 약 205마이크론의 평균 입자 크기 및 약 0.57m²/g의 BET 표면적을 갖는다.

[0229] 도 34는 정제된 테레프탈산(PTA)을 제조하는 종래의 공정을 도시한다. 종래의 PTA 공정에서는, 파라-자일렌을 기계 교반식 고온 산화 반응기(700)에서 부분적으로 산화시킨다. CTA를 포함하는 슬러리를 반응기(700)로부터 회수한 후, 정제 시스템(702)에서 정제한다. 정제 시스템(702)의 PTA 생성물을 분리 시스템(706)에 도입하여 PTA 입자를 분리하고 건조시킨다. 정제 시스템(702)은 종래의 방법에 의해 PTA 입자를 제조하는데 수반되는 비용의 큰 부분을 차지한다. 정제 시스템(702)은 일반적으로 물 첨가/교환 시스템(708), 용해 시스템(710), 수소화 시스템(712), 및 3개의 개별적인 결정화 용기(704a, b, c)를 포함한다. 물 첨가/교환 시스템(708)에서는, 모액의 상당량을 물로 대체한다. 물을 첨가한 후, 물/CTA 슬러리를 용해 시스템(710)에 도입하고, 여기서 물/CTA 혼합물을 CTA 입자가 물에 완전히 용해될 때까지 가열시킨다. CTA 용해 후, 물 중의 CTA 용액을 수소화 시스템(712)에서 수소화시킨다. 그 후, 수소화 시스템(712)으로부터 수소화된 유출물을 결정화 용기(704a, b, c)에서 3단계로 결정화시킨 다음, 분리 시스템(706)에서 PTA를 분리시킨다.

[0230] 도 35는 본 발명의 한 실시양태에 따라 구성된 기포 칼럼 산화 반응기(800)를 사용하여 PTA를 제조하는 개선된

공정을 도시한다. 고체 CTA 입자 및 액체 모액을 포함하는 초기 슬러리를 반응기(800)로부터 회수한다. 전형적으로, 상기 초기 슬러리는 약 10 내지 약 50중량%의 고체 CTA 입자를 함유할 수 있으며 그 나머지는 액체 모액이다. 상기 초기 슬러리에 존재하는 고체 CTA 입자는 전형적으로 약 400ppmw 이상의 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA), 더욱 전형적으로는 약 800ppmw 이상의 4-CBA, 가장 전형적으로는 1,000 내지 15,000ppmw의 4-CBA를 함유한다. 반응기(800)로부터 회수된 상기 초기 슬러리를 정제 시스템(802)에 도입하여 CTA에 존재하는 4-CBA 및 다른 불순물의 농도를 감소시킨다. 정제 시스템(802)에서 더 순수한/정제된 슬러리를 제조하고 분리 시스템(804)에서 분리 및 건조시켜 약 400ppmw 미만의 4-CBA, 더욱 바람직하게는 약 250ppmw 미만의 4-CBA, 가장 바람직하게는 10 내지 200ppmw의 4-CBA를 포함하는 더 순수한 고체 테레프탈산 입자를 생성시킨다.

[0231] 도 35에 도시된 PTA 제조 시스템의 정제 시스템(802)은 도 34에 도시된 종래 기술 시스템의 정제 시스템(802)에 비해 다수의 이점을 제공한다. 바람직하게는, 정제 시스템(802)은 일반적으로 액체 교환 시스템(806), 분해기(808) 및 단일 결정화기(810)를 포함한다. 액체 교환 시스템(806)에서는, 상기 초기 슬러리에 존재하는 모액의 약 50중량% 이상을 새로운 대체 용매로 대체시켜 CTA 입자 및 대체 용매를 포함하는 용매-교환된 슬러리를 제공한다. 액체 교환 시스템(806)에서 나가는 용매-교환된 슬러리를 분해기(또는 제 2 산화 반응기)(808) 내로 도입한다. 분해기(808)에서는, 기포 칼럼 반응기(800)에서 실시된 최초/제 1 산화 반응에서 사용된 것보다 약간 더 높은 온도에서 제 2 산화 반응을 실시한다. 상술한 바와 같이, 반응기(800)에서 제조된 CTA 입자의 큰 표면적, 작은 입자 크기 및 낮은 밀도로 인해, CTA 입자에 포획된 특정 불순물을 분해기(808)에서 CTA 입자를 완전히 용해시킬 필요 없이 분해기(808)에서 산화에 사용할 수 있게 된다. 따라서, 분해기(808) 내의 온도는 다수의 유사한 종래 기술의 공정보다 더 낮을 수 있다. 분해기(808)에서 실시되는 상기 제 2 산화는 바람직하게는 CTA 중의 4-CBA의 농도를 200ppmw 이상, 더욱 바람직하게는 약 400ppmw 이상, 가장 바람직하게는 600 내지 6,000ppmw로 감소시킨다. 바람직하게는, 분해기(808)에서의 제 2 산화 온도는 기포 칼럼 반응기(800)에서의 제 1 산화 온도보다 약 10℃ 이상, 더욱 바람직하게는 반응기(800)에서의 제 1 산화 온도보다 약 20 내지 약 80℃ 이상, 가장 바람직하게는 반응기(800)에서의 제 1 산화 온도보다 30 내지 50℃ 이상 더 높다. 상기 제 2 산화 온도는 바람직하게는 약 160 내지 약 240℃, 더욱 바람직하게는 약 180 내지 약 220℃, 가장 바람직하게는 190 내지 약 210℃이다. 분해기(808)로부터 정제된 생성물은 분리 시스템(804)에서 분리하기 전에 결정화기(810)에서의 단일 결정화 단계만을 필요로 한다. 적합한 제 2 산화/분해 기법은 미국 특허 공개 제 2005/0065373 호에 더욱 상세하게 기술되어 있으며, 그 전체 개시 내용이 본원에 참고로 인용된다.

[0232] 도 35에 도시된 시스템에 의해 제조된 테레프탈산(예컨대, PTA)은 바람직하게는 약 40마이크론 이상, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 2,000마이크론, 가장 바람직하게는 60 내지 200마이크론의 평균 입자 크기를 갖는 PTA 입자로 형성된다. 상기 PTA 입자는 바람직하게는 약 0.25m²/g 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.2m²/g, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.18m²/g의 평균 BET 표면적을 갖는다. 도 35에 도시된 시스템에 의해 제조된 PTA는 PET 제조시 공급원료로 사용하기에 적합하다. 전형적으로, PET는 테레프탈산을 에틸렌 글라이콜로 에스터화시킨 후 중축합함으로써 제조된다. 바람직하게는, 본 발명의 한 실시양태에 의해 제조된 테레프탈산을, 2001년 12월 7일자로 출원된 미국 특허 출원 제 10/013,318 호에 기재된 파이프 반응기 PET 공정에 공급물로서 사용하며, 상기 특허 출원의 전체 개시 내용은 본원에서 참고로 인용된다.

[0233] 본원에서 개시된 바람직한 형태를 갖는 CTA 입자는 4-CBA 함량의 감소를 위한 앞서 기재된 산화적 분해 공정에 특히 유용하다. 또한, 이들 바람직한 CTA 입자는 그 입자의 용해 및/또는 화학 반응을 포함하는 광범위한 다른 후-공정에서 이점을 제공한다. 이들 추가적 후-공정은, 하나 이상의 하이드록실-함유 화합물과 반응시켜 에스터 화합물을 생성시키는 반응, 특히 CTA를 메탄올과 반응시켜 다이메틸 테레프탈레이트 및 불순물 에스터를 생성시키는 반응; 하나 이상의 다이올과 반응시켜 에스터 단량체 및/또는 중합체 화합물을 제조하는 반응, 특히 CTA를 에틸렌 글라이콜과 반응시켜 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 생성시키는 반응; 및 물, 아세트산, 및 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 용매 중에서 완전히 또는 부분적으로 용해시키는 반응(더 많은 순수한 테레프탈산의 재침전 및/또는 카복실산 기를 제외한 카본일기의 선택적인 화학적 환원을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 추가적 처리를 포함할 수 있음)을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 눈에 띄게 포함되는 것은, 알데하이드, 특히 4-CBA, 플루오렌온, 페논 및/또는 안트라퀴논의 양을 감소시키는 부분적인 수소화와 결합된, 물을 포함하는 용매 중에서의 CTA의 실질적 용해이다.

[0234] 본 발명자들은, 본원에서 개시된 바람직한 특성에 부합되지 않는 CTA 입자(비합치 CTA 입자)로부터, 비합치 CTA 입자의 기계적 분쇄 및 비합치 CTA 입자의 완전한 또는 부분적인 용해 후 완전한 또는 부분적인 재침전을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 수단에 의해, 본원에 개시된 바람직한 특성을 갖는 CTA 입자를 제조할 수 있다

고 생각한다.

- [0235] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 산화 가능한 방향족 화합물을 하나 이상의 방향족 카복실산 유형으로 부분적으로 산화시키는 공정이 제공되며, 이 때 공급물의 용매 부분(즉, "용매 공급물")의 순도 및 공급물의 산화 가능한 화합물 부분(즉, "산화 가능한 화합물 공급물")의 순도는 이하에서 지정되는 특정 범위 내에서 조절된다. 본 발명의 다른 실시양태와 함께, 이로 인해 반응 매질의 액상 및 존재하는 경우 고상 및 조합된 슬러리(즉, 고체 및 액체) 상의 순도가 이하에서 개괄적으로 기재되는 특정의 바람직한 범위 내에서 조절될 수 있다.
- [0236] 용매 공급물과 관련하여, 산화 가능한 방향족 화합물(들)을 산화시켜 방향족 카복실산을 생성시키는 것은 공지되어 있으며, 이 때 상기 반응 매질 내로 도입되는 용매 공급물은, 실험실 규모 및 파일럿(pilot) 규모로 종종 사용되는 바와 같이, 분석용 순도를 갖는 아세트산 및 물의 혼합물이다. 또한, 산화 가능한 방향족 화합물을 산화시켜 방향족 카복실산을 생성시키는 것은 공지되어 있으며, 이 때 상기 반응 매질에서 나가는 용매는 생성된 방향족 카복실산으로부터 분리된 후, 주로 생산 비용의 이유로 용매 공급물로서 상기 반응 매질로 재순환된다. 이러한 용매의 재순환으로 특정 공급물 불순물 및 공정 부산물이 시간이 경과함에 따라 재순환되는 용매 중에 축적되게 한다. 상기 반응 매질에 재도입되기 전에 재순환되는 용매를 정제하기 위한 여러 가지 수단이 당해 기술 분야에서 공지되어 있다. 일반적으로, 재순환되는 용매를 더욱 고도로 정제하는 것은 유사한 수단에 의해 보다 낮은 정도로 정제하는 것보다 상당히 더 높은 제조 비용을 발생시킨다. 본 발명의 한 실시양태는, 전체적인 제조 비용과 전체적인 생성물 순도 사이의 최적의 균형을 찾기 위해, 용매 공급물 중에 존재하는 다수의 불순물(이들 중 다수는 지금까지 대체로 무해한 것으로 생각되었음)의 바람직한 범위를 이해하고 정의하는데 관한 것이다.
- [0237] 본원에서 "재순환되는 용매 공급물"은 부분적으로 산화되는 하나 이상의 산화 가능한 방향족 화합물을 함유하는 반응 매질을 이미 통과한 약 5중량% 이상의 물질을 포함하는 용매 공급물로서 정의된다. 제조 단위장치에서의 용매 재고 및 조업 시간상의 이유로, 재순환되는 용매의 일부를 작동일 1일당 1회 이상, 더욱 바람직하게는 7일 이상의 연속 작동 동안 1일당 1회 이상, 가장 바람직하게는 30일 이상 연속 작동 동안 1일당 1회 이상 반응 매질을 통과시키는 것이 바람직하다. 경제적인 이유로, 본 발명의 반응 매질로의 용매 공급물 중 약 20중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 40중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 약 80중량% 이상, 가장 바람직하게는 90중량% 이상이 재순환되는 용매인 것이 바람직하다.
- [0238] 본 발명자들은, 반응 활성 때문에 또한 산화 생성물에 잔류하는 금속 불순물을 고려하여, 재순환되는 용매 공급물 중의 선택된 다가 금속의 농도는 바로 아래에서 지정하는 범위 내에 있는 것이 바람직함을 발견하였다. 재순환되는 용매 중 철의 농도는 바람직하게는 약 150ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 40ppmw 미만, 가장 바람직하게는 0 내지 8ppmw이다. 재순환되는 용매 중 니켈의 농도는 바람직하게는 약 150ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 40ppmw 미만, 가장 바람직하게는 0 내지 8ppmw이다. 재순환되는 용매 중 크롬의 농도는 바람직하게는 약 150ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 40ppmw 미만, 가장 바람직하게는 0 내지 8ppmw이다. 재순환되는 용매 중 몰리브덴의 농도는 바람직하게는 약 75ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 20ppmw 미만, 가장 바람직하게는 0 내지 4ppmw이다. 재순환되는 용매 중 티탄의 농도는 바람직하게는 약 75ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 20ppmw 미만, 가장 바람직하게는 0 내지 4ppmw이다. 재순환되는 용매 중 구리의 농도는 바람직하게는 약 20ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 약 4ppmw 미만, 가장 바람직하게는 0 내지 1ppmw이다. 전형적으로, 다른 금속 불순물도 또한 재순환되는 용매에 존재하는데, 이것들은 일반적으로 앞서 열거된 하나 이상의 금속에 비해 더 낮은 수준을 갖는다. 앞서 열거된 금속을 바람직한 범위 내로 조절함으로써 다른 금속 불순물을 적합한 수준으로 유지시킨다.
- [0239] 이러한 금속은 임의의 들어가는 공정 공급물(예컨대, 들어가는 산화 가능한 화합물, 용매, 산화제 및 촉매 화합물)에서 불순물로서 발생할 수 있다. 다르게는, 상기 금속은 반응 매질 및/또는 재순환되는 용매와 접촉하는 임의의 공정 단위장치로부터 부식 생성물로서 발생할 수 있다. 개시된 농도 범위로 금속을 조절하기 위한 수단은 다양한 공급물 순도의 적절한 사양 및 모니터링, 및 듀플렉스 스테인레스 스틸 및 고 몰리브덴 스테인레스 스틸로 공지되어 있는 등급을 비롯한 다수의 상업적 등급의 티탄 및 스테인레스 스틸을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 제조 재료의 적절한 사용을 포함한다.
- [0240] 본 발명자들은 또한 재순환되는 용매 중 선택된 방향족 화합물에 대한 바람직한 범위를 발견하였다. 이들은 재순환되는 용매 내에서의 침전 및 용해된 방향족 화합물을 포함한다.
- [0241] 놀랍게도, 심지어 파라-자일렌의 부분 산화로부터 침전된 생성물(예컨대, TPA)이 재순환되는 용매에서 관리되어야 하는 오염물이다. 반응 매질에서의 고체 수준의 놀랍게도 바람직한 범위가 존재하기 때문에, 용매 공급물

중의 임의의 침전된 생성물을 한꺼번에 공급될 수 있는 산화 가능한 화합물의 양으로부터 바로 뺀다. 또한, 재순환되는 용매에 침전된 TPA 고체가 높은 수준으로 공급되면, 침전 산화 매질 내에 형성된 입자의 특성에 악영향을 끼쳐서, 하류 작업(예컨대, 생성물 여과, 용매 세척, 조질의 생성물의 산화적 분해, 추가의 처리를 위한 조질의 생성물의 용해 등)에서 원하지 않는 특성을 초래한다는 것을 알게 되었다. 재순환 용매 공급물 중 침전된 고체의 다른 원하지 않는 특징은, 이들이 많은 재순환되는 용매가 수득되는 TPA 슬러리 내의 벌크 고체 중 불순물 농도에 비해 침전된 불순물을 매우 높은 수준으로 종종 함유한다는 것이다. 아마도, 재순환되는 여액에 현탁된 고체에서 관찰되는 상승된 수준의 불순물은, 의도적이든 또는 주위 손실이든지 간에, 재순환되는 용매로부터의 특정 불순물의 침전을 위한 핵형성 시간 및/또는 재순환되는 용매의 냉각에 관련될 수 있다. 예를 들면, 고도로 착색된 원하지 않는 2,6-다이카복시플루오렌온의 농도는 160℃의 재순환되는 용매로부터 분리된 TPA 고체에서 관측된 것보다, 80℃의 재순환되는 용매에 존재하는 고체에서 훨씬 더 높은 수준으로 관측되었다. 유사하게, 아이소프탈산의 농도는 반응 매질로부터의 TPA 고체에서 관측된 수준에 비해, 재순환되는 용매에 존재하는 고체에서 훨씬 더 높은 수준으로 관측되었다. 반응 매질에 재도입할 때, 재순환되는 용매 중에 포획된 침전된 특정 불순물이 거동하는 정확한 방식은 변하는 것으로 보인다. 이것은 아마도 반응 매질의 액상내 불순물의 상대적인 용해도, 침전된 고체 내에서 불순물이 축적되는 방식, 및 고체가 처음으로 반응 매질에 재유입되는 경우 TPA 침전의 국부적인 비에 좌우된다. 따라서, 본 발명자들은, 상기 불순물들이 용해된 형태로 재순환되는 용매 중에 존재하든지 또는 그 안에 연행된 미립자인지에 무관하게, 하기 기술되는 바와 같이 재순환되는 용매 중 특정 불순물들의 수준을 조절하는 것이 유용함을 알게 되었다.

[0242] 재순환되는 여액에 존재하는 침전된 고체의 양은 하기와 같은 비중 방법에 의해 측정된다. 용매를 도관 내에서 반응 매질로 유동시키면서 반응 매질에 공급되는 용매 공급물로부터 대표적인 샘플을 회수한다. 유용한 샘플 크기는 약 250mL의 내부 부피를 갖는 유리 용기에 함유된 약 100g이다. 대기압이 되기 전에, 샘플 용기 쪽으로 계속 유동시키는 동안, 재순환되는 여액을 100℃ 미만으로 냉각시키는데, 이러한 냉각은 유리 용기에 밀봉시키기 전의 짧은 시간 간격동안 용매 증발을 제한하기 위해서이다. 샘플을 대기압 하에 놓은 후, 유리 용기를 즉시 밀봉시킨다. 이어서, 강제 대류 없이 약 20℃의 공기를 사용하여 샘플을 약 20℃로 냉각시킨다. 약 20℃에 도달하면, 상기 조건 하에 약 2시간 이상 동안 샘플을 유지시킨다. 이어, 시각적으로 균일한 고체 분포가 수득될 때까지 밀봉된 용기를 강하게 흔든다. 그 직후, 자기 교반 막대를 샘플 용기에 넣고, 고체의 균일한 분포를 효과적으로 유지시키기 위해 충분한 속도로 회전시킨다. 현탁된 고체를 가진 혼합된 액체의 10mL 분취액을 피펫을 사용하여 회수한 후, 무게를 측정한다. 이어서, 이러한 분취액으로부터의 벌크 액상을 진공 여과에 의해 약 20℃에서 고체 손실 없이 효과적으로 분리시킨다. 상기 분취액으로부터 여과된 습윤된 고체를 고체의 승화없이 효율적으로 건조시킨 후, 이들 건조된 고체의 무게를 측정한다. 건조된 고체의 중량 대 슬러리의 원래 분취액의 중량의 비가 백분율로서 전형적으로 표시되는 고체의 분율이고, 본원에서는 용매 공급물 중의 "20℃에서의 침전된 고체"의 양으로서 일컬어진다.

[0243] 본 발명자들은, 반응 매질의 액상에 용해되고, 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 방향족 카복실산을 포함하는 방향족 화합물(예컨대, 아이소프탈산, 벤조산, 프탈산, 2,5,4'-트라이카복시바이페닐)이 놀랍게도 유해한 성분임을 알게 되었다. 본 발명자들은, 비-방향족 하이드로카빌 기를 갖는 산화 가능한 화합물에 비해 이들 화합물의 본 발명 매질에서의 화학적 활성이 훨씬 감소되에도 불구하고, 이러한 화합물들이 다수의 유해한 반응을 거침을 발견하였다. 따라서, 반응 매질의 액상 중에서 상기 화합물의 함량을 바람직한 범위로 조절하는 것이 유리하다. 이에 의해, 재순환되는 용매 공급물 중 선택된 화합물의 바람직한 범위 및 산화 가능한 방향족 화합물의 공급물 중 선택된 전구물질의 바람직한 범위가 유도된다.

[0244] 예를 들면, 파라-자일렌의 테레프탈산(TPA)으로의 액상 부분 산화에 있어서, 본 발명자들은, 메타-치환된 방향족 화합물이 반응 매질에 매우 낮은 양으로 존재할 때, 고도로 착색된 원하지 않는 불순물인 2,7-다이카복시플루오렌온(2,7-DCF)이 반응 매질 및 생성물 유출물(off-take)에서 본질적으로 검출될 수 없음을 알게 되었다. 본 발명자들은, 아이소프탈산 불순물이 용매 공급물에 증가되는 양으로 존재할 때 거의 정비례로 2,7-DCF 생성이 증가됨을 발견하였다. 본 발명자들은, 메타-자일렌 불순물이 파라-자일렌의 공급물에 존재하는 경우 2,7-DCF의 생성이 다시 거의 정비례로 증가됨을 또한 발견하였다. 더욱이, 용매 공급물 및 산화 가능한 화합물 공급물에 메타-치환된 방향족 화합물이 없다고 할지라도, 매우 순수한 파라-자일렌의 전형적인 부분 산화 동안, 특히 벤조산이 반응 매질의 액상 중에 존재할 때, 약간의 아이소프탈산이 형성됨을 본 발명자들은 알게 되었다. 자발-생성되는(self-generated) 아이소프탈산은, 아세트산 및 물을 포함하는 용매 중에서 TPA보다 더욱 큰 용해도를 갖기 때문에, 재순환되는 용매를 사용하는 상업용 단위장치에서 시간의 경과에 따라 축적될 수 있다. 따라서, 용매 공급물 중의 아이소프탈산의 양, 산화 가능한 방향족 화합물 공급물 중의 메타-자일렌의 양 및 반응 매질 내의 아이소프탈산의 자발 생성 속도는 모두 적절하게 서로 균형을 이루고, 또한 아이소프탈산을 소비하는

임의의 반응과 균형을 이루고 있다고 생각된다. 아이소프탈산은 이하에 기술되는 바와 같이 2,7-DCF의 형성 이외에 부가적인 소비 반응을 수행하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 본 발명자들은, 파라-자일렌의 TPA로의 부분 산화에서 메타-치환된 방향족 화합물에 대해 적절한 범위를 설정할 때, 다른 사항을 고려해야 한다는 것을 알게 되었다. 고도로 착색된 바람직하지 못한 다른 불순물, 예컨대 2,6-다이카복시플루오렌온(2,6-DCF)은 액상 산화로의 파라-자일렌 공급물과 함께 항상 존재하는 용해된 파라-치환된 방향족 화합물에 크게 관련되는 것으로 보인다. 따라서, 제조된 다른 착색된 불순물의 수준의 견지에서 2,7-DCF의 역제가 가장 우수하게 고려된다.

[0245] 예를 들면, 파라-자일렌의 TPA로의 액상 부분 산화에 있어서, 본 발명자들은 반응 매질 내에서 아이소프탈산과 프탈산의 함량이 증가할 때 트라이멜리트산 생성이 증가됨을 알게 되었다. 트라이멜리트산은 3가 카복실산이어서 TPA로부터 PET를 생성시키는 동안 중합체를 분지화시킨다. 많은 PET의 용도에 있어서, 분지도는 낮은 수준으로 조절되어야 하며, 따라서 트라이멜리트산은 정제된 TPA에서 낮은 수준으로 조절되어야 한다. 트라이멜리트산의 생성 이외에, 반응 매질에 메타-치환 및 오르쏘-치환된 화합물이 존재하면, 다른 트라이카복실산(예컨대, 1,3,5-트라이카복시벤젠)이 또한 형성된다. 더욱이, 반응 매질 중 트라이카복실산의 존재가 증가하면 테트라카복실산(예컨대, 1,2,4,5-테트라카복시벤젠)의 생성량도 증가한다. 둘보다 많은 카복실산 기를 갖는 모든 방향족 카복실산의 합해진 생성량의 조절은, 본 발명에 따른 재순환되는 용매 공급물, 산화 가능한 화합물 공급물 및 반응 매질 중 메타-치환된 화합물 및 오르쏘-치환된 화합물의 바람직한 수준을 설정함에 있어서 하나의 요소가 된다.

[0246] 예를 들면, 파라-자일렌의 TPA로의 액상 부분 산화에 있어서, 본 발명자들은 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 몇몇 용해된 방향족 카복실산의 양이 반응 매질의 액상 중에서 증가하면 일산화탄소 및 이산화탄소의 생성도 직접적으로 증가한다는 것을 알게 되었다. 이러한 증가된 탄소 산화물의 생성은 산화제 및 산화 가능한 화합물 둘 다의 수율 손실을 나타내는데, 한편으로 불순물로서 간주될 수 있는 동시-생성된 방향족 카복실산 중 다수가 다른 한편으로는 상업적으로 가치가 있기 때문이다. 따라서, 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 비교적 가용성인 카복실산을 재순환 용매로부터 적절하게 제거하는 것은, 다양한 플루오렌온 및 트라이멜리트산과 같은 매우 원하지 않는 불순물의 생성을 억제함에 덧붙여, 산화 가능한 방향족 화합물 및 산화제의 수율 손실을 방지하는데 있어 경제적 가치를 제공한다.

[0247] 예를 들면, 파라-자일렌의 TPA로의 액상 부분 산화에 있어서, 본 발명자들은 2,5,4'-트라이카복시바이페닐의 생성이 표면적으로는 불가피함을 알게 되었다. 2,5,4'-트라이카복시바이페닐은 두 개의 방향족 고리의 커플링에 의해, 아마도 용해된 파라-치환된 방향족 화합물과 아릴 라디칼(아마도 파라-치환된 방향족 화합물의 탈카복실화 또는 탈카본일화에 의해 형성된 아릴 라디칼)의 커플링에 의해 생성되는 방향족 트라이카복실산이다. 다행스럽게도, 전형적으로 2,5,4'-트라이카복시바이페닐은 트라이멜리트산보다 낮은 수준으로 생성되며, 통상 PET의 제조 동안 중합체 분자의 분지화에 관련된 곤란함을 크게 증가시키지 않는다. 그러나, 본 발명자들은 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라 알킬 방향족 화합물의 산화를 포함하는 반응 매질에서 2,5,4'-트라이카복시바이페닐의 수준이 상승되면 고도로 착색된 원하지 않는 2,6-DCF의 수준도 증가시킨다는 것을 알게 되었다. 증가된 2,6-DCF는 2,5,4'-트라이카복시바이페닐로부터 폐환에 의해 물 분자의 손실과 함께 야기되는 것 같지만, 정확한 반응 메커니즘은 확실하게 알려지지 않았다. 아세트산 및 물을 포함하는 용매에서 TPA보다 더욱 가용성인 2,5,4'-트라이카복시바이페닐이 재순환되는 용매 내에서 너무 크게 축적되면 2,6-DCF로의 전환 속도가 허용될 수 없을 정도로 높아질 수 있다.

[0248] 예를 들면, 파라-자일렌의 TPA로의 액상 부분 산화에서, 본 발명자들은 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 방향족 카복실산(예컨대, 아이소프탈산)이 충분한 농도로 액상에 존재하는 경우, 반응 매질의 화학 활성을 일반적으로 완만하게 억제한다는 것을 알게 되었다.

[0249] 예를 들면, 파라-자일렌의 TPA로의 액상 부분 산화에 있어서, 본 발명자들은 고상 및 액상 중 상이한 화합물의 상대적 농도와 관련하여 침전이 매우 종종 비이상적(즉, 비-평형상태)이라는 것을 알게 되었다. 아마도, 이것은 본원에서 바람직한 공간-시간 반응 속도에서 침전 속도가 매우 빨라서 불순물의 비이상적인 동시 침전 또는 심지어 폐색을 초래하기 때문이다. 따라서, 하류 단위장치 작업의 구성 때문에 조절의 TPA 내에서 특정 불순물(예컨대, 트라이멜리트산 및 2,6-DCF)의 농도를 제한하는 것이 바람직한 경우, 용매 공급물 중의 이들의 농도뿐만 아니라 반응 매질 내에서의 이들의 생성 속도도 조절하는 것이 바람직하다.

[0250] 예를 들면, 본 발명자들은 벤조페논 화합물이 플루오렌온 및 안트라퀴논과 같이 TPA 그 자체에서 고도로 착색되지 않는다고 하더라도, 파라-자일렌의 부분 산화 동안 제조된 벤조페논 화합물(예컨대, 4,4'-다이카복시벤조페논 및 2,5,4'-트라이카복시벤조페논)은 PET 반응 매질에서 원하지 않는 효과를 갖는다는 것을 알게 되었다.

따라서, 재순환되는 용매 및 산화 가능한 화합물 공급물 중 벤조페논의 존재를 제한하고, 전구체를 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명자들은 벤조산이 재순환되는 용매 중에 도입되던가 또는 반응 매질 내에서 형성된다고 할지라도 상승된 수준의 벤조산의 존재가 4,4'-다이카복시벤조페논의 상승된 생성 속도를 초래한다는 것을 알게 되었다.

[0251] 재검토해보면, 본 발명자들은 파라-자일렌의 TPA로의 액상 부분 산화에 존재하는 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 방향족 화합물에 대한 놀랄만한 일련의 반응을 발견하고 충분히 정량하였다. 단지 벤조산의 하나의 경우를 요약하자면, 본 발명자들은 본 발명의 특정 실시양태의 반응 매질 중 벤조산의 수준 증가가 고도로 착색된 원하지 않는 9-플루오렌온-2-카복실산의 생성을 크게 증가시키고, 4,4'-다이카복시바이페닐의 수준을 크게 증가시키고, 4,4'-다이카복시벤조페논의 수준을 증가시키고, 파라-자일렌의 의도하는 산화의 화학적 활성을 완만하게 억제하고, 탄소 산화물의 수준 증가 및 그에 수반되는 수율 손실을 증가시킨다는 것을 알게 되었다. 본 발명자들은, 반응 매질 중 벤조산의 수준 증가가 또한 아이소프탈산 및 프탈산의 생성을 증가시키며, 이의 수준은 본 발명의 유사한 요지에 따라 낮은 범위로 바람직하게 조절된다는 것을 알게 되었다. 본 발명자들 중 몇몇이 용매의 주성분으로서 아세트산 대신 벤조산을 사용하는 것을 고려하였기 때문에, 벤조산과 관련된 반응의 수 및 중요성은 아마도 더욱 놀라운 것이다(예컨대, 미국 특허 제 6,562,997 호 참조). 또한, 본 발명자들은 상업적 순도의 파라-자일렌을 포함하는 산화 가능한 화합물 공급물에서 통상적으로 발견되는 톨루엔 및 에틸벤젠과 같은 불순물로부터의 생성에 비해 상당히 중요한 비로 파라-자일렌의 산화 동안 벤조산이 자발-생성된다는 것을 알게 되었다.

[0252] 한편, 본 발명자들은 둘 다 비-방향족 하이드로카빌 기를 보유하며 또한 재순환되는 용매 중에서 비교적 가용성인 산화 가능한 방향족 화합물의 존재 및 방향족 반응 중간체와 관련하여 재순환되는 용매 조성을 부가적으로 조절하는데 따른 가치를 거의 발견하지 못하였다. 일반적으로, 이들 화합물들은 재순환되는 용매 중 이들의 존재보다 실질적으로 더 큰 비로 반응 매질 내에 도입되거나 또는 반응 매질 내에서 생성되며; 반응 매질 내에서의 이들 화합물의 소비 속도는 하나 이상의 비-방향족 하이드로카빌 기와 관련하여 재순환되는 용매 내에서 이들의 축적을 적절하게 억제하기에 충분히 크다. 예를 들어, 다상 반응 매질에서 파라-자일렌의 부분적인 산화 동안, 파라-자일렌은 다량의 용매와 함께 제한된 정도로 증발한다. 이러한 증발된 용매가 배출 기체(off-gas)의 일부분으로서 반응기로부터 나가고 재순환 용매로서 회수하기 위하여 응축되는 경우, 증발된 파라-자일렌의 상당량도 거기에서 응축된다. 재순환되는 용매 중 상기 파라-자일렌의 농도를 제한할 필요는 없다. 예를 들면, 슬러리가 파라-자일렌 산화 반응 매질에서 나갈 때 용매가 고체로부터 분리된다면, 이 회수된 용매는 반응 매질로부터 제거되는 시점에 존재하는 것과 유사한 농도의 용해된 파라-톨루산을 함유한다. 반응 매질의 액상 내에서 파라-톨루산의 변하지 않는 농도를 제한하는 것이 중요할 수 있을 지라도(하기 참조), 파라-톨루산의 비교적 양호한 용해도 및 반응 매질 내에서 파라-톨루산의 생성에 비해 낮은 질량 유속 때문에, 재순환되는 용매의 상기 부분에서 파라-톨루산을 별도로 조절할 필요는 없다. 유사하게, 본 발명자들은 메틸 치환기를 갖는 방향족 화합물(예컨대, 톨루산), 방향족 알데하이드(예컨대, 테레프트알데하이드), 하이드록시-메틸 치환기를 갖는 방향족 화합물(예컨대, 4-하이드록시메틸벤조산) 및 하나 이상의 비-방향족 하이드로카빌 기를 보유한 브롬화 방향족 화합물(예컨대, 알파-브로모-파라-톨루산)의 재순환되는 용매 중 농도를, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따른 자일렌의 부분적인 산화에서 발생하는 반응 매질로부터 나가는 액상에서 고유하게 관찰되는 농도 미만의 농도로 한정해야 하는 이유를 거의 발견하지 못했다. 놀랍게도, 본 발명자들은 또한 자일렌의 부분 산화 동안 고유하게 생성된 선택된 페놀의 농도를 재순환되는 용매에서 조절할 필요가 없다는 것을 알게 되었는데, 이것은 이들 화합물이 재순환되는 용매에서의 존재보다 훨씬 큰 비로 반응 매질 내에서 생성 및 파괴되기 때문이다. 예를 들면, 본 발명자들은 4-하이드록시벤조산이 유사한 반응 매질에서 상당한 독소로서 작용한다고 다른 사람에게 의해 보고되어 있음에도 불구하고, 재순환되는 용매에서의 자연적인 존재보다 훨씬 더 높은 양인 파라-자일렌 1kg당 4-하이드록시벤조산 2g을 초과하는 비로 동시 공급하는 경우, 4-하이드록시벤조산이 본 발명의 바람직한 실시양태에서 화학적 활성에 비교적 작은 효과만을 갖는다는 것을 알게 되었다[예컨대 파텐하이며(W. Partenheimer)의 문헌 "[Catalysis Today](#) 23 (1995) p. 81" 참조].

[0253] 따라서, 지금 개시하는 바와 같이, 용매 공급물 중의 여러 방향족 불순물의 바람직한 범위를 정하는데 있어서는 다수의 반응 및 다수의 고려사항이 있다. 이러한 발견은, 일정한 정해진 기간, 바람직하게는 1일, 더욱 바람직하게는 1시간, 가장 바람직하게는 1분 동안, 반응 매질에 공급되는 모든 용매 스트림의 총 중량 평균 조성 면에서 기재된다. 예를 들면, 하나의 용매 공급물이 1분당 7kg의 유속으로 실질적으로 계속 아이소프탈산 40ppmw의 조성으로 유동하고, 제 2 용매 공급물이 1분당 10kg의 유속으로 실질적으로 계속 아이소프탈산 2,000ppmw의 조성으로 유동하며, 반응 매질로 들어가는 다른 용매 공급물 스트림이 없다면, 용매 공급물의 총 중량 평균 조성

은 하기 수학적 식 5로 계산된다:

수학적 식 5

[0254] $(40 * 7 + 2,000 * 10) / (7 + 10) = 1,193\text{ppmw}$ (아이소프탈산)

[0255] 반응 매질에 들어가기 전에 아마도 용매 공급물과 혼합되는 임의의 산화 가능한 화합물 공급물 또는 임의의 산화제 공급물의 중량이 용매 공급물의 총 중량 평균 조성을 계산하는데 고려되지 않음에 주목할만하다.

[0256] 하기 표 1은, 반응 매질 내로 도입된 용매 공급물 중의 특정 성분들에 대한 바람직한 값을 명시하고 있다. 표 1에 열거된 용매 공급물 성분들은 다음과 같다: 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA), 4,4'-다이카복시스티렌(4,4'-DCS), 2,6-다이카복시안트라퀴논(2,6-DCA), 2,6-다이카복시플루오렌온(2,6-DCF), 2,7-다이카복시플루오렌온(2,7-DCF), 3,5-다이카복시플루오렌온(3,5-DCF), 9-플루오렌온-2-카복실산(9F-2CA), 9-플루오렌온-4-카복실산(9F-4CA), 개별적으로 열거되지 않은 다른 플루오렌온을 비롯한 전체 플루오렌온류, 4,4'-다이카복시바이페닐(4,4'-DCB), 2,5,4'-트라이카복시바이페닐(2,5,4'-TCB), 프탈산(PA), 아이소프탈산(IPA), 벤조산(BA), 트라이멜리트산(TMA), 2,6-다이카복시벤조쿠마린(2,6-DCBC), 4,4'-다이카복시벤질(4,4'-DCBZ), 4,4'-다이카복시벤조페논(4,4'-DCBP), 2,5,4'-트라이카복시벤조페논(2,5,4'-TCBP), 테레프탈산(TPA), 20℃에서 침전된 고체 및 비-방향족 하이드로카빌기가 없는 전체 방향족 카복실산. 하기 표 1에는 본 발명의 실시양태에 따라 제조된 CTA 중 상기 불순물의 바람직한 양이 제공된다.

표 1

반응 매질 내로 도입된 용매 공급물의 성분

성분의 종류	바람직한 양(ppmw)	더욱 바람직한 양(ppmw)	가장 바람직한 양(ppmw)
4-CBA	<1,200	30 내지 600	60 내지 300
4,4'-DCS	<3	<2	<1
2,6-DCA	<6	0.1 내지 3	0.2 내지 1
2,6-DCF	<20	0.1 내지 10	0.5 내지 5
2,7-DCF	<10	0.1 내지 5	0.5 내지 2
3,5-DCF	<10	<5	<2
9F-2CA	<10	0.1 내지 5	0.5 내지 2
9F-4CA	<5	<3	<1
전체 플루오렌온류	<40	<20	1 내지 8
4,4'-DCB	<45	<15	0.5 내지 5
2,5,4'-TCB	<45	0.1 내지 15	0.5 내지 5
PA	<1,000	15 내지 400	40 내지 150
IPA	2,500	40 내지 1,200	120 내지 400
BA	<4,500	50 내지 1,500	150 내지 500
TMA	<1,000	15 내지 400	40 내지 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 내지 5
TPA	<9,000	200 내지 6,000	400 내지 2,000
20℃에서 침전된 고체	<9,000	200 내지 6,000	600 내지 2,000
비-방향족 하이드로카빌기가 없는 전체 방향족 카복실산	<18,000	300 내지 9,000	450 내지 3,000

[0257] 다른 많은 방향족 불순물이 또한 개시된 방향족 화합물 중 하나 이상보다 훨씬 낮은 수준으로 및/또는 이에 비례하는 양으로 재순환되는 용매 중에 전형적으로 존재한다. 전형적으로, 개시된 방향족 화합물을 바람직한 범위로 조절하는 방법으로 인해 다른 방향족 불순물이 적절한 수준으로 유지될 것이다.

[0259] 반응 매질 내에 브롬이 사용되는 경우, 다량의 이온 형태 및 유기 형태의 브롬이 동적 평형으로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이들 다양한 형태의 브롬은, 반응 매질에서 나가서 재순환되는 용매와 관련된 여러 단위장치 작업을 통해 이동된 후에는 상이한 안정성을 갖는다. 예를 들면, 알파-브로모-파라-톨루산은 몇몇 조건에서는 그대로 지속될 수 있거나, 또는 다른 조건에서는 빠르게 가수분해되어 4-하이드록시메틸벤조산 및 브롬화수소를 생성시킬 수 있다. 본 발명에서, 반응 매질로의 총 용매 공급물 중에 존재하는 총 브롬의 약 40중량% 이상, 더

육 바람직하게는 약 60중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 80중량% 이상이 이온성 브롬, 알파-브로모-파라-톨루산 및 브로모아세트산 중 하나 이상의 화학적 형태인 것이 바람직하다.

[0260] 용매 공급물의 총 중량 평균 순도를 본 발명의 개시된 목적하는 범위로 조절하는 중요성 및 가치가 지금까지는 발견되지 않고/않거나 개시되지 않았으나, 용매 공급물 순도를 조절하기 위한 적합한 수단은 당해 분야에 이미 공지되어 있는 방법으로부터 조합될 수 있다. 먼저, 반응 매질로부터의 액체 또는 고체가 증발된 용매 내에 연행되지 않는다는 조건 하에서, 반응 매질로부터 증발되는 임의의 용매는 전형적으로 적당한 순도를 갖는다. 본원에 개시된 바와 같이, 반응 매질 위의 배출 기체 분리 공간 내로 환류 용매 소적을 공급하면, 이러한 연행이 적절하게 제한되며; 방향족 화합물과 관련하여 적합한 순도의 재순환되는 용매는 상기 배출 기체로부터 응축될 수 있다. 두 번째로, 재순환되는 용매 공급물의 더욱 어렵고 값비싼 정제는 전형적으로 반응 매질로부터 액체 형태로 취해진 용매, 및 반응 용기로부터 회수된 반응 매질의 액상 및/또는 고상과 후속 접촉하는 용매(예컨대, 고체가 농축 및/또는 세척된 필터로부터 수득된 재순환되는 용매, 고체가 농축 및/또는 세척된 원심분리기로부터 수득된 재순환되는 용매, 결정화 공정으로부터 수득된 재순환되는 용매 등)에 관련된다. 그러나, 하나 이상의 종래의 개시내용을 사용하여 이러한 재순환되는 용매 스트림의 필요한 정제를 실시하기 위한 수단들이 또한 당해 분야에 공지되어 있다. 재순환되는 용매 중의 침전된 고체를 명시된 범위 내로 조절하는 것과 관련하여, 적당한 조절 수단은 중력 침강, 회전 벨트 필터 및 회전 드럼 필터 상의 필터지(filter cloth)를 사용하는 기계적 여과, 가압 용기 내에 고정 필터 매체를 사용하는 기계적 여과, 하이드로-사이클론 및 원심분리를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 재순환되는 용매 중의 용해된 방향족 화합물을 규정된 범위 내로 조절하는 것과 관련하여, 조절 수단은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,939,297 호 및 미국 특허 공개 제 2005-0038288 호에 기재된 수단들을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 그러나, 이들 종래 발명 중 그 어느 것도 본원에 개시된 바와 같은 총 용매 공급물 중의 바람직한 순도 수준을 발견하지도 개시하지도 않았다. 오히려, 상기 종래 발명들은 본 발명에 따른 반응 매질의 총 중량 평균 용매 공급물 조성의 최적 수치를 이끌어 내지 않은 채 재순환되는 용매의 선택된 부분적인 스트림을 정제하는 수단만을 제공하고 있다.

[0261] 이제, 산화 가능한 화합물의 공급물의 순도에 대해 설명하자면, 아이소프탈산, 프탈산, 및 벤조산의 특정 수준이 중합체 생성에 사용되는 정제된 TPA에 존재하고, 이것은 낮은 수준으로는 허용된다는 것이 알려져 있다. 더욱이, 이러한 화합물들은 많은 용매에서 비교적 더욱 가용성이고, 결정화 공정에 의해 정제된 TPA로부터 유리하게 제거될 수 있다는 것이 알려져 있다. 그러나, 본원에 개시된 발명의 실시양태로부터, 반응 매질의 액상에서 주로 아이소프탈산, 프탈산 및 벤조산을 비롯한 비교적 가용성인 수개의 방향족 화합물의 수준을 조절하는 것이, 반응 매질에서 생성되는 다환상 및 착색된 방향족 화합물의 수준을 조절하고, 분자당 둘보다 많은 카복실산 작용기를 갖는 화합물을 조절하고, 부분적 산화 반응 매질 내에서의 반응 활성을 조절하고, 산화제 및 방향족 화합물의 수율 손실을 조절하는데 매우 중요하다는 것을 알게 되었다.

[0262] 반응 매질에서 아이소프탈산, 프탈산 및 벤조산이 다음과 같이 형성된다는 것은 당해 분야에 공지되어 있다. 메타-자일렌 공급물 불순물은 우수한 전환율로 산화되어 IPA를 생성시킨다. 오르쏘-자일렌 공급물 불순물은 우수한 전환율로 산화되어 프탈산을 생성시킨다. 에틸벤젠 및 톨루엔 공급물 불순물은 우수한 전환율로 산화되어 벤조산을 생성시킨다. 그러나, 본 발명자들은, 아이소프탈산, 프탈산 및 벤조산의 상당량이, 파라-자일렌을 포함하는 반응 매질 내에서 메타-자일렌, 오르쏘-자일렌, 에틸벤젠 및 톨루엔의 산화 이외의 수단에 의해서도 생성됨을 알게 되었다. 이러한 다른 고유한 화학적 경로는 탈카본일화, 탈카복실화, 전이 상태의 재구성, 및 메틸 및 카본일 라디칼의 방향족 고리에의 부가를 포함할 수 있다.

[0263] 산화 가능한 화합물 공급물 중 불순물의 바람직한 범위를 결정하는 데에는 많은 인자가 관련된다. 공급물 중의 임의의 불순물은 직접적인 수율 손실 및 산화된 생성물의 순도 조건이 매우 엄격한 경우 생성물의 정제 비용을 초래할 것이다(예를 들어, 파라-자일렌의 부분 산화를 위한 반응 매질에서, 시판 순도의 파라-자일렌 중에서 전형적으로 발견되는 톨루엔 및 에틸벤젠은 벤조산을 형성하고, 이러한 벤조산은 대부분의 시판 중인 TPA로부터 거의 제거된다). 공급물 불순물의 부분 산화 생성물이 부가적인 반응에 참여하는 경우, 공급물 정제에 얼마나 많은 비용이 발생하는가를 고려할 때, 단순한 수율 손실 및 제거 이외의 인자를 적절하게 생각하여야 한다(예를 들면, 파라-자일렌의 부분 산화를 위한 반응 매질에서, 에틸 벤젠은 벤조산을 형성하고, 벤조산은 특히 고도로 착색된 9-플루오렌온-2-카복실산, 아이소프탈산, 프탈산, 및 증가된 탄소 산화물을 후속 생성시킨다). 공급물 불순물과 직접적으로 관련되지 않은 화학적 메커니즘에 의해 반응 매질이 부가적인 양의 불순물을 자발적으로 형성하는 경우, 분석은 더욱 복잡해진다(예컨대, 파라-자일렌의 부분 산화를 위한 반응 매질에서, 파라-자일렌 그 자체로부터 벤조산이 또한 자발적으로 생성된다). 또한, 조질의 산화 생성물의 하류 가공은 바람직한 공급물의 순도를 고려하는데 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, 직접적인 불순물(벤조산) 및 후속 불순물(아이소프탈

산, 프탈산, 9-플루오렌온-2-카복실산 등)을 적절한 수준으로 제거하는데 소요되는 비용은 서로 동일할 수 있고, 서로 상이할 수 있으며, 크게 관련되지 않은 불순물(예컨대, 파라-자일렌의 TPA로의 산화에서 불완전한 산화 생성물인 4-CBA)의 제거 조건과 상이할 수 있다.

[0264] TPA를 제조하는 부분 산화를 위한 반응 매질에 용매 및 산화제와 함께 파라-자일렌이 공급되는 경우, 파라-자일렌에 대한 하기 개시되는 공급물의 순도의 범위가 바람직하다. 이러한 범위는, 산화제 및 용매 이외의 반응 매질 불순물(예컨대, 촉매 금속)로부터 제거하는 후-산화 단계를 갖는 TPA 제조 방법에서 더욱 바람직하다. 이러한 범위는, CTA로부터 추가적인 4-CBA를 제거[예를 들면, CTA를 다이메틸 테레프탈레이트 및 불순물 에스터로 전환한 후 증류에 의해 4-CBA의 메틸 에스터를 분리시킴으로써, 4-CBA를 TPA로 전환하기 위한 산화적 분해 방법에 의해, 4-CBA를 파라-톨루산(이는 부분 결정화 방법에 의해 분리됨)으로 전환하기 위한 수소화 방법에 의해]하는 TPA 제조 방법에 더욱더 바람직하다. 이러한 범위는, 4-CBA를 TPA로 전환하기 위한 산화적 분해 방법에 의해 부가적인 4-CBA를 CTA로부터 제거하는 TPA 제조 방법에서 가장 바람직하다.

[0265] 다른 고유의 화학적 경로와 비교하여, 공급물 불순물의 산화로부터 직접적으로 형성된 방향족 화합물의 상대적인 양 및 재순환 방향족 화합물의 바람직한 범위에 대한 새로운 지식을 이용하여, TPA를 제조하기 위한 부분 산화 공정에 공급된 불순한 파라-자일렌의 경우에 불순물의 개선된 범위를 발견하였다. 하기 표 2에는 파라-자일렌의 중량에 의해 ppm(parts per million)으로 표현되는 파라-자일렌 공급물 중의 메타-자일렌, 오르쏘-자일렌, 및 에틸벤젠 + 톨루엔의 양에 대한 바람직한 값이 제공되어 있다.

표 2

파라-자일렌 공급물의 불순물 성분

성분의 종류	바람직한 양(ppmw)	더욱 바람직한 양(ppmw)	가장 바람직한 양(ppmw)
메타-자일렌	20 내지 800	50 내지 600	100 내지 400
오르쏘-자일렌	10 내지 300	20 내지 200	30 내지 100
에틸벤젠 + 톨루엔*	20 내지 700	50 내지 500	100 내지 300
합계	50 내지 900	100 내지 800	200 내지 700

*에틸벤젠 + 톨루엔에 대한 명세는 각각 개별적이고 또 합한 것이다.

[0266] 이제, 당해 분야의 숙련자는, 불순한 파라-자일렌 내에서 상기 불순물들이 재순환되는 용매에 이들의 부분 산화 생성물이 축적된 후 반응 매질에 가장 큰 영향을 줄 수 있음을 알 것이다. 예를 들면, 메타-자일렌의 가장 바람직한 범위의 상한 값인 400ppmw를 공급하면, 반응 매질에서 약 33중량%의 고체와 함께 작동될 때 반응 매질의 액상 내에서 약 200ppmw의 아이소프탈산이 즉시 생성될 것이다. 이는 반응 매질을 냉각시키기 위한 전형적인 용매 증발 후에 반응 매질의 액상 내에서 약 1,200ppmw의 아이소프탈산에 달하는 재순환되는 용매 중의 아이소프탈산의 가장 바람직한 범위의 상한 값인 400ppmw의 유입과 비교된다. 그러므로, 불순한 파라-자일렌 공급물 중 메타-자일렌, 오르쏘-자일렌, 에틸벤젠 및 톨루엔 불순물의 영향이 가장 클 수 있는 것은, 재순환되는 용매 내에서의 시간 경과에 따른 부분적인 산화 생성물의 축적이다. 따라서, 특정 제조 단위장치에서 임의의 부분 산화 반응 매질의 작동일 1일당 절반 이상 동안, 더욱 바람직하게는 계속되는 7일 이상의 작동일 1일당 3/4 이상 동안, 가장 바람직하게는 불순한 파라-자일렌 공급물 조성의 질량-가중 평균이 30일 이상의 계속되는 작동일에 대한 바람직한 범위 내에 있을 때, 불순한 파라-자일렌 공급물 중 불순물에 대한 상기 범위가 유지되는 것이 바람직하다.

[0268] 바람직한 순도를 갖는 불순한 파라-자일렌을 수득하기 위한 수단은 이미 당해 분야에 공지되어 있으며, 증류, 주위 온도 미만에서의 부분 결정화 방법 및 선택적인 기공-크기 흡착을 이용하는 분자체 방법을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 그러나, 본원에 명시된 바람직한 순도 범위는 이의 상한에서 파라-자일렌의 상업적인 공급처에 의해 특징적으로 실시되는 것보다 더욱 어렵고 고가이지만; 바람직한 범위의 하한에서는 반응 매질 내에서 파라-자일렌 자체로부터의 불순물의 자발적인 생성과 불순물 소비 반응의 합쳐진 효과가 불순한 파라-자일렌 내의 불순물의 공급 속도보다 더욱 중요해지는 시점을 발견하고 기술함으로써 부분 산화 반응 매질에 공급하기 위한 파라-자일렌의 지나치게 비싼 정제를 피할 수 있다.

[0269] 자일렌-함유 공급물 스트림이 에틸-벤젠 및/또는 톨루엔 같은 선택된 불순물을 함유하고 있을 때, 이러한 불순물의 산화로 인해 벤조산이 생성될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "불순물-생성되는 벤조산"은 자일렌의 산화 동안 자일렌 이외의 다른 공급원으로부터 유도되는 벤조산을 의미한다.

[0270] 본원에서 기재된 바와 같이, 자일렌의 산화 동안 생성되는 벤조산의 일부는 자일렌 자체로부터 유도된다. 불순

물-생성되는 벤조산일 수 있는 임의의 벤조산 생성량에 덧붙여, 자일렌으로부터 벤조산의 생성은 명백하다. 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 자일렌의 다양한 중간 산화 생성물이 자발적으로 탈카본일화(일산화탄소 손실)되거나, 탈카복실화(이산화탄소 손실)되어 아릴 라디칼을 형성할 때 벤조산은 반응 매질 내의 자일렌으로부터 유도된다고 생각된다. 이어, 상기 아릴 라디칼은 반응 매질 중의 많은 이용 가능한 공급원 중 하나로부터 수소 원자를 빼앗아서 자발 생성 벤조산을 생성시킬 수 있다. 화학적 메커니즘이 무엇이든지 간에, 본원에서 사용되는 용어 "자발-생성되는 벤조산"은 자일렌 산화 동안 자일렌으로부터 유도되는 벤조산을 의미한다.

[0271] 본원에 개시된 바와 같이, 파라-자일렌이 산화되어 테레프탈산(TPA)을 제조하는 경우, 자발-생성되는 벤조산의 생성은 파라-자일렌의 수율 손실 및 산화제 수율 손실을 유발한다. 또한, 반응 매질의 액상 중 자발-생성되는 벤조산의 존재는 주로 모노-카복시-플루오렌온이라 불리우는 고도로 착색된 화합물의 생성을 비롯하여 많은 원하지 않는 부반응의 증가와 관련된다. 자발-생성되는 벤조산은 또한 재순환되는 여액에서 벤조산의 원하지 않는 축적에 기여하고, 이는 반응 매질의 액상 중 벤조산의 농도를 추가로 상승시킨다. 따라서, 자발-생성되는 벤조산의 형성은 최소화시키는 것이 바람직하지만, 이는 또한 불순물-생성되는 벤조산, 벤조산의 소비에 영향을 주는 인자, 다른 반응 선택성 문제와 관련된 인자 및 전체적인 경제성과 동시에 고려하는 것이 적절하다.

[0272] 본 발명자들은, 산화 동안 반응 매질 내에서의 온도, 자일렌 분포 및 산소 이용 효율을 적절하게 선택함으로써 벤조산의 자발-생성을 낮은 수준으로 조절할 수 있다는 것을 알게 되었다. 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 더욱 낮은 온도 및 향상된 산소 이용 효율은 탈카본일화 및/또는 탈카복실화 속도를 억제하여 자발-생성되는 벤조산의 수율 손실을 피하는 것으로 보인다. 충분한 산소 이용 효율은 아릴 라디칼을 더욱 허용적인 생성물(특히, 하이드록시벤조산)로 만드는 것으로 보인다. 반응 매질에서의 자일렌의 분포는 또한 벤조산으로의 아릴 라디칼의 전환 또는 하이드록시벤조산으로의 아릴 라디칼의 전환 사이의 균형에 영향을 준다. 무슨 화학적 메커니즘이든지 간에, 본 발명자들은, 벤조산의 생성을 감소시키기에는 가볍게 충분하지만 상당량의 하이드록시벤조산을 산화시켜 산화 생성물로부터 용이하게 제거되는 일산화탄소 및/또는 이산화탄소를 생성시키기에는 매우 충분한 반응 조건을 발견하였다.

[0273] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 산화 반응기는 자발-생성되는 벤조산의 형성을 최소로 하고, 하이드록시벤조산의 일산화탄소 및/또는 이산화탄소로의 산화는 최대로 하는 방식으로 구성 및 작동된다. 파라-자일렌을 테레프탈산으로 산화시키기 위해 산화 반응기를 이용되는 경우, 파라-자일렌이 반응기에 도입된 공급물 스트림 중 총 자일렌의 약 50중량% 이상을 구성하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 파라-자일렌은 공급물 스트림 중 총 자일렌의 약 75중량% 이상을 구성한다. 더더욱 바람직하게는, 파라-자일렌은 공급물 스트림 중 총 자일렌의 95중량% 이상을 구성한다. 가장 바람직하게는, 파라-자일렌은 공급물 스트림 중 총 자일렌의 거의 모두를 구성한다.

[0274] 파라-자일렌을 테레프탈산으로 산화시키기 위해 반응기를 사용하는 경우, 자발-생성되는 벤조산의 생성 속도를 최소로 하면서 테레프탈산의 생성 속도를 최대로 하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 테레프탈산의 생성 속도(중량 기준) 대 자발-생성되는 벤조산의 생성 속도(중량 기준)의 비는 약 500:1 이상, 더욱 바람직하게는 약 1,000:1 이상, 가장 바람직하게는 1,500:1 이상이다. 이하에서 보는 바와 같이, 반응 매질의 액상 중 벤조산의 농도가 2,000ppmw 미만, 더욱 바람직하게는 1,000ppmw 미만, 가장 바람직하게는 500ppmw 미만일 때, 자발-생성되는 벤조산의 생성 속도를 측정하는 것이 바람직한데, 이는 이러한 낮은 농도로 인해 벤조산이 다른 화합물로 전환되는 반응의 속도가 적절하게 낮게 억제되기 때문이다.

[0275] 자발-생성되는 벤조산과 불순물-생성되는 벤조산을 합하는 경우, 테레프탈산의 생성 속도(중량 기준) 대 총 (자발-생성되는 및 불순물-생성되는)벤조산의 생성 속도(중량 기준)의 비는 바람직하게는 약 400:1 이상, 더욱 바람직하게는 약 700:1 이상, 가장 바람직하게는 1,100:1 이상이다. 이하에서 볼 수 있는 바와 같이, 반응 매질의 액상 중 벤조산의 농도가 500ppmw 미만일 때, 자발-생성되는 벤조산과 불순물-생성되는 벤조산의 합쳐진 생성 속도를 측정하는 것이 바람직한데, 이는 이러한 낮은 농도로 인해 벤조산이 다른 화합물로 전환되는 반응의 속도가 적절하게 낮게 억제되기 때문이다.

[0276] 본원에 기재된 바와 같이, 반응 매질의 액상 중 벤조산의 상승된 농도는 많은 다른 방향족 화합물의 형성을 증가시키는데, 상기 방향족 화합물 중 몇 가지는 TPA에 유해한 불순물이고; 본원에 기재된 바와 같이, 반응 매질의 액상 중 벤조산의 상승된 농도는 탄소 산화물 기체의 형성을 증가시키며, 이러한 기체의 형성은 산화제 및 방향족 화합물 및/또는 용매의 수율 손실을 나타낸다. 더욱이, 본 발명자들은, 그 자체가 소비되지 않고 다른 반응을 촉매화시키는 벤조산과는 대조적으로, 벤조산 분자 자체의 일부를 전환시키는 반응으로부터, 다른 방향족 화합물 및 일산화탄소의 이러한 증가된 생성의 상당 부분이 유도됨을 발견하였다. 따라서, "벤조산의 순 생

성"은 본원에서 동일한 기간 동안 반응 매질로부터 나가는 모든 벤조산의 시간-평균 중량으로부터 반응 매질로 들어가는 모든 벤조산의 시간-평균 중량을 뺀 값으로서 정의된다. 이러한 벤조산의 순 생성은 불순물-생성되는 벤조산의 생성 속도 및 자발-생성되는 벤조산의 생성 속도에 의해 종종 양의 값을 갖는다. 그러나, 본 발명자들은, 온도, 산소 이용 효율, STR, 및 반응 활성을 포함하는 다른 반응 조건들이 적절히 일정하게 유지되는 경우 측정될 때, 벤조산의 농도가 반응 매질의 액상에서 증가함에 따라 벤조산의 탄소 산화물 및 수개의 다른 화합물로의 전환 비가 거의 비례적으로 증가하는 것을 알게 되었다. 따라서, 재순환되는 용매 중 벤조산의 높아진 농도에 의해 반응 매질의 액상 중 벤조산의 농도가 충분히 큰 경우, 벤조산 분자의 다른 화합물(탄소 산화물 포함)로의 전환도 새로운 벤조산 분자의 화학적 생성과 동일해지거나 더욱 커질 수 있다. 이러한 경우, 벤조산의 순 생성은 거의 제로이거나 심지어 음의 값으로 균형이 맞춰질 수 있다. 본 발명자들은, 벤조산의 순 생성이 양의 값을 가질 때, 반응 매질 중 테레프탈산의 생성 속도(중량 기준) 대 반응 매질 중 벤조산의 순 생성 속도의 비는 바람직하게는 약 700:1보다 높고, 더욱 바람직하게는 약 1,100:1보다 높으며, 가장 바람직하게는 4,000:1보다 높음을 발견하였다. 본 발명자들은, 벤조산의 순 생성이 음의 값을 가질 때, 반응 매질 중 테레프탈산의 생성 속도(중량 기준) 대 반응 매질 중 벤조산의 순 생성 속도의 비가 바람직하게는 약 200:(-1)보다 높고, 더욱 바람직하게는 약 1,000:(-1)보다 높으며, 가장 바람직하게는 5,000:(-1)보다 높음을 발견하였다.

[0277] 본 발명자들은 또한 반응 매질로부터 회수된 슬러리(액체 + 고체)의 조성 및 슬러리의 고체 CTA 부분에 대한 바람직한 범위를 발견하였다. 바람직한 슬러리 및 바람직한 CTA의 조성은 놀랍게도 우수하고 유용하다. 예를 들면, 산화 분해에 의해 상기 바람직한 CTA로부터 생성된 정제된 TPA는 충분히 낮은 총 불순물 수준 및 착색된 불순물 수준을 가져서, 이 정제된 TPA는 부가적인 4-CBA 및/또는 착색된 불순물의 수소화 없이도 PET 섬유의 광범위한 용도 및 PET 포장 용도에 적합하다. 예를 들면, 바람직한 슬러리 조성물은 중요한 불순물의 농도가 비교적 낮은 반응 매질의 액상을 제공하고, 이는 중요하게는 본원에 개시된 더욱 원하지 않는 다른 불순물의 생성을 억제한다. 또한, 바람직한 슬러리 조성물은 중요하게는 슬러리로부터의 액체의 후속 가공을 도와, 본 발명의 다른 실시양태에 따라 적합하게 순수한 재순환되는 용매가 되게 한다.

[0278] 본 발명의 한 실시양태에 따라 제조된 CTA는 종래의 방법 및 장치(주로, 재순환되는 용매를 사용하는 것들)에 의해 제조된 CTA보다 더 적은 선택된 유형의 불순물을 함유한다. CTA에 존재할 수 있는 불순물들은 다음과 같다: 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA), 4,4'-다이카복시스틸벤(4,4'-DCS), 2,6-다이카복시안트라퀴논(2,6-DCA), 2,6-다이카복시플루오렌온(2,6-DCF), 2,7-다이카복시플루오렌온(2,7-DCF), 3,5-다이카복시플루오렌온(3,5-DCF), 9-플루오렌온-2-카복실산(9F-2CA), 9-플루오렌온-4-카복실산(9F-4CA), 개별적으로 나열되지 않은 다른 플루오렌온을 포함하는 전체 플루오렌온(전체 플루오렌온류), 4,4'-다이카복시바이페닐(4,4'-DCB), 2,5,4'-트라이카복시바이페닐(2,5,4'-TCB), 프탈산(PA), 아이소프탈산(IPA), 벤조산(BA), 트라이멜리트산(TMA), 파라-톨루산(PTAC), 2,6-다이카복시벤조쿠마린(2,6-DCBC), 4,4'-다이카복시벤질(4,4'-DCBZ), 4,4'-다이카복시벤조페논(4,4'-DCBP), 2,5,4'-트라이카복시벤조페논(2,5,4'-TCBP). 하기 표 3에는 본 발명의 실시양태에 따라 제조된 CTA중 이들 불순물의 바람직한 양이 제시되어 있다.

표 3

CTA 불순물

불순물의 종류	바람직한 양(ppmw)	더욱 바람직한 양(ppmw)	가장 바람직한 양(ppmw)
4-CBA	<15,000	100 내지 8,000	400 내지 2,000
4,4'-DCS	<12	<6	<3
2,6-DCA	<9	<6	<2
2,6-DCF	<100	2 내지 50	5 내지 25
2,7-DCF	<30	<15	<5
3,5-DCF	<16	<8	<2
9F-2CA	<16	<8	<4
9F-4CA	<8	<4	<2
전체 플루오렌류	<100	2 내지 60	4 내지 35
4,4'-DCB	<64	1 내지 32	2 내지 8
2,5,4'-TCB	<24	<12	<8
PA	<200	3 내지 100	5 내지 50
IPA	<800	10 내지 400	20 내지 200
BA	<600	5 내지 300	15 내지 100
TMA	<800	10 내지 400	20 내지 200
PTAC	<2,000	10 내지 1,000	50 내지 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

[0279]

[0280]

또한, 본 발명의 실시양태에 따라 제조된 CTA가, 종래의 공정 및 장치(주로 재순환되는 용매를 사용하는 것들)에 의해 제조된 CTA에 비해 감소된 색상 함량을 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 하나의 실시양태에 따라 제조된 CTA는 약 25% 이상, 더욱 바람직하게는 약 50% 이상, 가장 바람직하게는 60% 이상의 340nm에서의 투과율을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 하나의 실시양태에 따라 제조된 CTA가 약 88% 이상, 더욱 바람직하게는 약 90% 이상, 가장 바람직하게는 92% 이상의 400nm에서의 투과율을 갖는 것이 바람직하다.

[0281]

투과율 시험은 TPA 또는 CTA 내에 존재하는 착색된 광-흡수 불순물을 측정하는 것이다. 본원에서, 이 시험은 2.00g의 무수 고체 TPA 또는 CTA를 분석용 등급 이상의 다이메틸 설펝사이드(DMSO) 20.0ml에 용해시켜 제조된 용액의 일부 상에서 실시된 측정과 관련된다. 상기 용액의 일부를, 수정으로 제작되고 1.0cm의 광 경로 및 0.39ml의 부피를 갖는 헬마 세미-마이크로 플로우 셀(Hellma semi-micro flow cell), PN 176.700[헬마 유에스에이(Hellma USA); 뉴욕주 11803 플레인뷰 스카이라인 드라이브 80 소재]에 위치시킨다. 어질런트 8453 다이오드 어레이 분광광도계(Agilent 8453 Diode Array Spectrophotometer)를 사용하여 상기 충전된 플로우 셀을 통과하는 빛의 상이한 파장의 투과율을 측정한다[어질런트 테크놀로지스(Agilent Technologies); 캘리포니아주 94303 팔로 알토 페이지 밀 로드 395 소재]. 사용된 셀 및 용매를 포함하지만 이들로 한정되지 않는 배경으로부터 흡광도를 적절하게 보정한 후, 용액을 통해 투과되는 입사광의 분율을 특징적으로 나타내는 투과율의 결과를 기계에 의해 바로 기록한다. 340nm 및 400nm의 광 파장에서의 투과율 값(%)은 TPA 중에서 전형적으로 발견되는 많은 불순물로부터 순수한 TPA를 구별하는데 특히 유용하다.

[0282]

반응 매질의 슬러리(고체 + 액체)상 중의 여러 방향족 불순물의 바람직한 범위가 하기 표 4에 제시되어 있다.

표 4

슬러리 불순물

불순물의 종류	바람직한 양(ppmw)	더욱 바람직한 양(ppmw)	가장 바람직한 양(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 내지 40	4 내지 20
2,7-DCF	<12	<8	<4
3,5-DCF	<12	<8	<4
9F-2CA	<12	<8	<4
9F-4CA	<8	<4	<2
전체 플루오렌류	<90	2 내지 60	5 내지 30
4,4'-DCB	<64	1 내지 16	2 내지 4
2,5,4'-TCB	<60	2 내지 40	4 내지 20
PA	<3,000	25 내지 1,500	75 내지 500
IPA	9,000	75 내지 4,500	225 내지 1,500
BA	<15,000	100 내지 6,000	300 내지 2,000
TMA	<3,000	25 내지 1,500	75 내지 500
PTAC	<8,000	100 내지 4,000	200 내지 2,000
4,4'-DCBZ	<5	<4	<3
4,4'-DCBP	<240	<160	<80
2,5,4'-TCBP	<120	<80	<40

[0283]

[0284]

이러한 슬러리의 바람직한 조성은, 반응 매질로부터의 샘플링 동안 반응 매질로부터의 부가적인 액상 성분의 고상 성분으로의 침전, 액체와 고체의 분리 및 분석 조건의 변동과 관련된 실험적인 난제들을 유용하게 피하면서 반응 매질의 액상의 바람직한 조성을 구현한다.

[0285]

많은 다른 방향족 불순물은, 통상 개시된 방향족 화합물 중 하나 이상에 대해 더욱 낮은 수준에서 및/또는 이에 비례하여 변화되는 양으로 반응 매질의 슬러리 상 및 반응 매질의 CTA에 존재한다. 개시된 방향족 화합물을 바람직한 범위로 조절하면 다른 방향족 불순물이 적절한 수준으로 유지될 것이다. 반응 매질에서의 슬러리상 및 슬러리로부터 직접 취해진 고체 CTA에 대한 이러한 유리한 조성은, 파라-자일렌의 TPA로의 부분 산화에 대해 본원에 기재된 발명의 실시양태에 따라 작동시킴으로써 가능해진다.

[0286]

용매, 재순환되는 용매, CTA, 반응 매질로부터의 슬러리 및 PTA에서의 낮은 수준의 성분의 농도 측정은 액체 크로마토그래피 방법을 사용하여 실시된다. 상호교환 가능한 두 개의 실시양태가 이하에 기재된다.

[0287]

본원에서 HPLC-DAD로서 지칭되는 방법은, 주어진 샘플 내의 다양한 종류의 분자의 분리 및 정량화를 제공하기 위해 다이오드 어레이 검출기(DAD)와 결합된 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)를 포함한다. 이러한 측정에 사용되는 기구는 어질런트 테크놀로지스(캘리포니아주 팔토 알토 소재)에 의해 제공되는 DAD가 구비된 모델 1100 HPLC이나, 다른 적합한 기구가 또한 시판되고 있으며 다른 공급처로부터 제공된다. 당해 분야에 공지된 바와 같이, 용리 시간 및 검출기 응답 둘 다는 공지 함량으로 존재하는 공지 화합물, 실제 미지의 샘플에서 나타나는 것들에 부합되는 화합물 및 함량을 사용하여 눈금 교정된다.

[0288]

본원에서 HPLC-MS로서 지칭되는 방법은 주어진 샘플 내에서 다양한 종류의 분자의 분리, 동정 및 정량화를 제공하기 위해 질량 분석기(MS)와 결합된 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)를 포함한다. 이러한 측정에 사용되는 기구는 워터스 코퍼레이션(Waters Corp.; 매사추세츠주 밀포드 소재)에 의해 제공되는 얼라이언스(Alliance) HPLC 및 ZQ MS이지만, 다른 적당한 기구가 또한 시판되고 있으며 다른 공급처로부터 제공된다. 당해 분야에 공지된 바와 같이, 용리 시간 및 질량 분석기의 응답 둘 다는 공지 함량으로 존재하는 공지 화합물, 실제 미지의 샘플에서 나타나는 것들에 부합되는 화합물 및 함량을 사용하여 눈금 교정된다.

[0289]

본 발명의 또 다른 실시양태는, 한편으로는 이산화탄소 및 일산화탄소(총괄적으로 탄소 산화물; CO_x)의 생성에 대해, 다른 한편으로는 유해한 방향족 불순물의 역제를 적절하게 균형적으로 유지하면서, 방향족 산화 화합물을 부분 산화시키는 것과 관련된다. 전형적으로, 상기 탄소 산화물은 배출 기체 중에서 반응 용기로부터 배출되며, 이들은 궁극적으로 바람직한 산화된 유도체(예컨대, 아세트산, 파라-자일렌 및 TPA)를 포함하는 산화 가능한 화합물 및 용매의 해로운 손실에 상응한다. 본 발명자들은 탄소 산화물의 생성에 대한 하부 경계를 발견하였으며, 이하에서 기술되는 바와 같이, 상기 경계 아래에서는 유해한 방향족 불순물이 많이 생성되는 것으로 보이며, 따라서 총 전환 수준이 너무 불량하여 경제적인 유용성이 없다. 본 발명자들은 또한 탄소 산화물의

상부 경계를 발견하였으며, 이 경계 위에서는 탄소 산화물의 생성이 계속 증가되어 유해한 방향족 불순물 생성의 감소에 의해 제공되는 추가적인 가치가 거의 없다.

[0290] 본 발명자들은, 방향족 산화 가능한 화합물의 부분 산화 동안 반응 매질 내에서 방향족 산화 가능한 화합물 공급물과 방향족 중간체 화합물의 액상 농도를 감소시키면 유해한 불순물의 생성 속도가 낮아진다는 것을 알게 되었다. 이러한 유해한 불순물은 목적하는 수보다 많은 카복실산 기를 함유하는 커플링된 방향족 고리 및/또는 방향족 분자를 포함한다(예를 들면, 파라-자일렌의 산화에서 유해한 불순물은 2,6-다이카복시아트라퀴논, 2,6-다이카복시플루오렌온, 트라이멜리트산, 2,5,4'-트라이카복시바이페닐, 및 2,5,4'-벤조페논을 포함한다). 방향족 중간체 화합물은 산화 가능한 방향족 화합물의 공급물로부터 유래되고, 여전히 비-방향족 하이드로카빌 기를 함유한 방향족 화합물을 포함한다(예를 들면, 파라-자일렌의 산화에서 방향족 중간체 화합물은 파라-톨루알데하이드, 테레프트알데하이드, 파라-톨루산, 4-CBA, 4-하이드록시메틸벤조산 및 알파-브로모-파라-톨루산을 포함한다). 방향족 산화 가능한 화합물 공급물 및 비-방향족 하이드로카빌 기를 함유하는 방향족 중간체 화합물은, 반응 매질의 액상에 존재하는 경우, 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 용해된 방향족 화합물(예컨대, 아이소프탈산)의 경우에 대해 이미 본원에서 기재된 것과 유사한 방식으로 유해한 불순물을 생성시키는 것으로 보인다.

[0291] 산화 가능한 방향족 화합물의 부분 산화 동안 유해한 방향족 불순물의 생성을 억제하기 위한 더욱 높은 반응 활성에 대한 이러한 요구와 관련하여, 본 발명자들은 원하지 않는 수반되는 결과가 탄소 산화물의 생성을 증가시킨다는 것을 알게 되었다. 중요하게도, 이러한 탄소 산화물은 산화 가능한 화합물 및 산화제(용매는 아님)의 수율 손실을 나타낸다고 생각된다. 명백하게도, 탄소 산화물의 상당 부분 및 때때로 대다수는 용매로부터라기 보다는 산화 가능한 화합물 및 이의 유도체로부터 유도되며; 종종 산화 가능한 화합물은 용매보다 탄소 단위당 더 많은 비용을 필요로 한다. 또한, 목적 생성물인 카복실산(예컨대, TPA)이 또한 반응 매질의 액상에 존재할 때 탄소 산화물로 과산화됨을 인식하는 것이 중요하다.

[0292] 또한, 본 발명이 반응 매질의 액상에서의 반응 및 상기 반응의 반응물 농도와 관련됨을 인식하는 것도 중요하다. 이것은, 비-방향족 하이드로카빌 기를 함유하는 방향족 화합물의 침전된 고체 형태의 생성과 직접적으로 관련되는 일부 종래 기술과는 대조적이다. 구체적으로, 파라-자일렌의 TPA로의 부분 산화에 있어서, 특정한 종래 발명은 CTA의 고상에 침전된 4-CBA의 양에 관련된다. 그러나, 본 발명자들은, 온도, 압력, 촉매작용, 용매 조성 및 파라-자일렌의 공간-시간 반응 속도의 동일한 조건을 사용할 때, 부분 산화가 잘-혼합된 오토클레이브에서 실시되는지 또는 본 발명에 따라 산소 및 파라-자일렌이 단계화된 반응 매질에서 실시되는지에 따라, 고상에서의 4-CBA 대 액상에서의 4-CBA의 비가 2:1 이상으로 변화된다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은, 고상에서의 4-CBA 대 액상에서의 4-CBA의 비가 온도, 압력, 촉매작용, 및 용매 조성의 다른 유사한 사양에서 파라-자일렌의 공간-시간 반응 속도에 따라 잘 혼합된 반응 매질 또는 단계화된 반응 매질에서 2:1 이상으로 변할 수 있다는 것을 알게 되었다. 부가적으로, 고상 CTA에서의 4-CBA는 유해한 불순물의 생성에 기여하지 않는 것으로 보이며, 고상에서의 4-CBA는 회수된 후 간단하게 고수율로 TPA로 산화될 수 있는(예를 들어, 본원에 기재된 바와 같이, CTA 슬러리의 산화 분해에 의해) 반면에; 유해한 불순물의 제거는 고상 4-CBA의 제거보다 더욱 어렵고 고가이며, 탄소 산화물의 생성은 지속적 수율 손실을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 이러한 요지가 반응 매질의 액상 조성에 관련된다는 것을 인식하는 것이 중요하다.

[0293] 본 발명자들은, 용매로부터 유래되던지 또는 산화 가능한 화합물로부터 유래되던지에 상관없이, 상업적 용도의 전환에서 탄소 산화물의 생성은 온도, 금속, 할로젠, 온도, pH에 의해 측정된 반응 매질의 산도, 및 전체 반응 활성의 수준을 얻기 위해 사용된 물의 농도의 특정 조합에서의 광범위한 변화에도 불구하고, 전체 반응 활성의 수준에 강하게 관련됨을 발견하였다. 본 발명자들은 반응 매질의 중간 높이, 반응 매질의 저부 및 반응 매질의 상부에서 톨루산의 액상 농도를 사용하여 전체 반응 활성 수준을 평가하는 것이 자일렌의 부분 산화에서 유용하다는 것을 알게 되었다.

[0294] 따라서, 반응 활성을 증가시켜 유해한 불순물의 생성을 최소로 하고, 반응 활성을 낮추어 탄소 산화물의 생성을 최소로 하는 것이 균형을 이루면서 동시에 일어난다. 즉, 탄소 산화물의 전체 생성이 너무 낮다면, 유해한 불순물이 과도한 수준으로 형성되며, 이것의 반대도 성립한다.

[0295] 또한, 본 발명자들은, 목적하는 카복실산(예컨대, TPA)의 용해도와 상대적인 반응성 및 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 다른 용해된 방향족 화합물의 존재가, 탄소 산화물 대 유해한 불순물의 이러한 균형에 있어 매우 중요한 지수 기능을 초래한다는 것을 알게 되었다. 전형적으로, 목적하는 생성물인 카복실산은 고체 형태로 존재할 때에도 반응 매질의 액상에 용해된다. 예를 들면, 바람직한 범위의 온도에서, TPA는 약 1,000ppmw 내지 1중량%를 초과하는 범위의 수준으로 아세트산 및 물을 포함하는 반응 매질에 가용성이고, 이 때 온도가 증가함에

따라 용해도도 증가한다. 산화 가능한 방향족 화합물 공급물(예컨대, 파라-자일렌), 방향족 반응 중간체(예컨대, 파라-톨루산), 목적하는 생성물인 방향족 카복실산(예컨대, TPA), 및 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 방향족 화합물(예컨대, 아이소프탈산)로부터 다양한 유해 불순물을 생성시킴에 있어서 반응 속도에 차이가 있음에도 불구하고, 마지막 두 군의 존재 및 반응성에 따라, 앞의 두 군, 즉 산화 가능한 방향족 화합물 공급물 및 방향족 반응 중간체의 추가적인 억제와 관련하여 회복 감소 영역이 정해진다. 예를 들면, 파라-자일렌의 TPA로의 부분 산화에 있어서, 주어진 조건에서 반응 매질의 액상에 용해된 TPA가 7,000ppmw이고, 용해된 벤조산이 8,000ppmw이고, 용해된 아이소프탈산이 6,000ppmw이고, 용해된 프탈산이 2,000ppmw라면, 유해한 총 화합물의 추가적 감소 값은 반응 활성이 증가하여 파라-톨루산 및 4-CBA의 액상 농도를 유사한 수준 미만으로 억제함에 따라 감소하기 시작한다. 즉, 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 방향족 화합물의 반응 매질의 액상 중의 존재 및 농도는 반응 활성의 증가에 의해 거의 변경되지 않으며, 이들의 존재는 유해한 불순물의 형성을 억제하기 위해 반응 중간체의 농도를 감소시키기 위한 회복 감소 영역을 위로 확장시키는 작용을 한다.

[0296] 따라서, 본 발명의 하나의 실시양태에서는, 낮은 반응 활성 및 유해한 불순물의 과도한 형성에 의한 하한과 과도한 탄소의 손실에 의한 상한으로 경계가 지어지지만, 상업적으로 유용한 것으로 이미 발견되고 개시된 것보다 더욱 낮은 수준의 탄소 산화물의 바람직한 범위를 제공한다. 따라서, 탄소 산화물의 형성은 바람직하게는 하기와 같이 조절된다. 제조된 총 탄소 산화물(몰) 대 공급된 산화 가능한 방향족 화합물(몰)의 비는 바람직하게는 약 0.02:1 내지 약 0.25:1, 더욱 바람직하게는 약 0.04:1 내지 약 0.22:1, 더욱더 바람직하게는 약 0.05:1 내지 약 0.19:1, 가장 바람직하게는 0.06:1 내지 0.15:1이다. 제조된 총 이산화탄소(몰) 대 공급된 산화 가능한 방향족 화합물(몰)의 비는 바람직하게는 약 0.01:1 내지 약 0.21:1, 더욱 바람직하게는 약 0.03:1 내지 약 0.19:1, 더욱더 바람직하게는 약 0.04:1 내지 약 0.16:1, 가장 바람직하게는 0.05:1 내지 0.11:1이다. 제조된 일산화탄소(몰) 대 공급된 산화 가능한 방향족 화합물(몰)의 비는 바람직하게는 약 0.005:1 내지 약 0.09:1, 더욱 바람직하게는 약 0.01:1 내지 약 0.07:1, 더욱더 바람직하게는 약 0.015:1 내지 약 0.05:1, 가장 바람직하게는 0.020:1 내지 0.04이다.

[0297] 산화 반응기로부터의 무수 배출 기체 중의 이산화탄소의 함량은 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5몰%, 더욱 바람직하게는 약 0.20 내지 약 1.2몰%, 더욱더 바람직하게는 약 0.25 내지 약 0.9몰%, 가장 바람직하게는 0.30 내지 0.8몰%이다. 산화 반응기로부터의 무수 배출 기체 중의 일산화탄소의 함량은 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.6몰%, 더욱 바람직하게는 약 0.10 내지 약 0.5몰%, 더욱더 바람직하게는 0.15 내지 약 0.35몰%, 가장 바람직하게는 0.18 내지 0.28몰%이다.

[0298] 본 발명자들은, 탄소 산화물의 생성을 이러한 바람직한 범위로 감소시키기 위한 중요한 인자가, 세순환되는 여액 및 산화 가능한 화합물의 공급물의 순도를 향상시켜 본 발명의 개시에 따라 비-방향족 하이드로카빌 기가 없는 방향족 화합물의 농도를 감소시키는 것임을 알게 되었으며, 이 때 방향족 화합물의 농도 감소는 동시에 탄소 산화물 및 유해한 불순물의 형성을 감소시킨다. 또 다른 인자는, 본 발명의 개시에 따라 반응 용기 내에서의 파라-자일렌 및 산화제의 분포를 개선시키는 것이다. 탄소 산화물의 상기 바람직한 수준을 가능하게 하는 다른 인자는, 압력, 온도, 액상 중의 산화 가능한 화합물의 농도 및 기상에서의 산화제에 대해 본원에서 개시된 바와 같이 반응 매질 내에서 구배시켜 작동시키는 것이다. 탄소 산화물의 상기 바람직한 수준을 가능하게 하는 다른 인자는, 공간-시간 반응 속도, 압력, 온도, 용매 조성, 촉매 조성, 및 반응 용기의 기계적 형태에 대해 바람직한 본원의 기술 내용 범위 내에서 작동시키는 것이다.

[0299] 탄소 산화물 형성의 바람직한 범위 내에서 작동시킬 때의 중요한 이점은, 화학량론적 값은 아니라고 할지라도 분자 산소의 사용량이 감소될 수 있다는 점이다. 본 발명에 따른 산화제 및 산화 가능한 화합물의 우수한 단계화에도 불구하고, 산화 가능한 화합물 단독의 공급물에 대해 계산될 때, 탄소 산화물을 일부 손실시키고 과량의 분자 산소를 제공하여 유해한 불순물의 형성을 억제하기 위하여, 과량의 산소가 화학량론적 값보다 많이 보유되어야 한다. 특히, 자일렌이 산화 가능한 화합물의 공급물인 경우, 분자 산소(중량) 대 자일렌(중량)의 공급 비는 바람직하게는 약 0.91:1 내지 약 1.5:1, 더욱 바람직하게는 약 0.95:1 내지 약 1.3:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1.15:1이다. 특히, 자일렌 공급물의 경우, 산화 반응기로부터의 무수 배출 기체 중의 분자 산소의 시간-평균 함량은 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6몰%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 2몰%, 가장 바람직하게는 1.5 내지 3몰%이다.

[0300] 탄소 산화물 형성의 바람직한 범위 내에서 작동시킴으로 인한 또 다른 중요한 이점은, 더 적은 방향족 화합물이 탄소 산화물 및 다른 가치가 적은 형태로 전환된다는 것이다. 이러한 이점은 연속 기간(바람직하게는 1시간, 더욱 바람직하게는 1일, 가장 바람직하게는 30일간의 연속 기간)에 걸쳐 반응 매질에서 나가는 모든 방향족 화합물의 몰수의 합을 반응 매질에 유입되는 모든 방향족 화합물의 몰수의 합으로 나눈 값을 사용하여 평가된다.

이 비는 이후 반응 매질을 통한 방향족 화합물의 "물 생존 비"로서 지칭되며, 백분율 수치로서 표시된다. 유입되는 방향족 화합물이 모두 방향족 화합물(대부분 유입되는 방향족 화합물의 산화된 형태임)로서 반응 매질에서 나온다면, 물 생존 비는 100%의 최대 값을 갖는다. 반응 매질을 통해 이동하는 동안 유입되는 방향족 화합물 100마다 정확하게 1이 탄소 산화물 및/또는 다른 비-방향족 화합물(예컨대, 아세트산)로 전환된다면, 물 생존 비는 99%이다. 구체적으로는, 자일렌이 산화 가능한 방향족 화합물의 주요 공급물인 경우, 반응 매질을 통한 방향족 화합물의 물 생존 비는 바람직하게는 약 98 내지 약 99.9%, 더욱 바람직하게는 약 98.5 내지 약 99.8%, 가장 바람직하게는 99.0 내지 99.7%이다.

[0301] 본 발명의 또 다른 양태는 아세트산 및 하나 이상의 산화 가능한 방향족 화합물을 포함하는 반응 매질에서의 메틸 아세테이트의 생성에 관한 것이다. 이 메틸 아세테이트는 물 및 아세트산에 비해 비교적 휘발성이고, 따라서 배출 기체를 다시 주위 환경으로 방출시키기 전에 이를 회수 및/또는 파괴하기 위해 부가적인 냉각 또는 다른 단위장치의 작동이 사용되지 않는 한, 배출 기체로 처리되는 경향이 있다. 따라서, 메틸 아세테이트의 형성에는 작동 비용 및 자본 비용이 소요된다. 메틸 아세테이트는, 먼저 아세트산 분해로부터의 메틸 라디칼을 산소와 조합시켜 메틸 하이드로퍼옥사이드를 형성하고, 후속 분해시켜 메탄올을 형성한 후, 최종적으로 생성된 메탄올을 잔류하는 아세트산과 반응시켜 메틸 아세테이트를 형성함으로써 제조된다. 화학적 경로가 무엇이든간에, 본 발명자들은, 메틸 아세테이트의 생성 속도가 너무 낮으면, 탄소 산화물의 생성도 또한 너무 낮고, 유해한 방향족 불순물의 생성은 너무 높다는 것을 알게 되었다. 메틸 아세테이트의 생성 속도가 너무 높으면, 탄소 산화물의 생성이 또한 불필요하게 높아 용매, 산화 가능한 화합물 및 산화제의 수율 손실을 초래한다. 본원에 기재된 바람직한 실시양태를 사용하는 경우, 생성된 메틸 아세테이트(물) 대 공급된 산화 가능한 방향족 화합물(물)의 생성비는 바람직하게는 약 0.005:1 내지 약 0.09:1, 더욱 바람직하게는 약 0.01:1 내지 약 0.07:1, 가장 바람직하게는 0.02:1 내지 약 0.04:1이다.

[0302] 이산화탄소, 일산화탄소, 이들의 합 및/또는 메틸 아세테이트의 생성이 본원에 개시된 바람직한 범위 미만일 경우, 또는 방향족 화합물의 물 잔존 비가 본원에 개시된 바람직한 범위 초과일 경우, 반응 활성은 증가되거나, STR은 감소되어야 한다. 하나의 활성 촉진제는 온도를 본원에 개시된 바람직한 범위 내로 증가시킨다. 다른 활성 촉진제는 촉매적 화합물질과 용매의 혼합물에 의해 제공됨에 따라 촉매적 활성을 증가시킨다. 일반적으로, 코발트 및/또는 브롬 농도를 본원에 개시된 바람직한 범위 내에서 사용된다면, 이들을 증가시켜 반응 활성을 촉진시킬 것이다. 농도를 다른 촉매 성분들의 반응 매질 및 물의 반응 매질 내에서 조정하여 반응 활성을 촉진시킬 수 있다. STR은 산화 가능한 화합물의 공급 속도를 감소시키고/시키거나 반응 매질의 부피를 증가시킴으로써 감소된다.

[0303] 이산화탄소, 일산화탄소, 이들의 합 및/또는 메틸 아세테이트의 생성이 본원에 개시된 바람직한 범위보다 큰 경우, 및/또는 방향족 화합물의 물 잔존 비가 본원에 개시된 바람직한 범위 미만일 경우, 바람직한 조절 활성은 상기 활성의 역을 포함하며 이는 다시 본원에 개시된 바람직한 범위 내에 속하는 것이다. 본 발명자들은 이것이 CTA 중 및 반응 매질 중의 독성 불순물에 의해 측정할 때 우수한 품질의 산화를 유지시키면서 본원의 범위 내까지 STR을 증가시키는데 특히 도움이 되는 것으로 지적한다. 다시 본 발명자들은 이러한 높은 STR에서 이 품질의 산화를 유지하기 어려우며, 반응 매질 내에 유입됨에 따라 공급 분산에 대해, 반응 매질을 통한 폭기 품질에 대해, 반응 매질로부터 방출함에 따른 탈기에 대해, 반응 매질을 통해 산소-STR 및 용해된 산소에 대해, 반응 매질로부터 배출되는 과도한 산화제에 대해, 산소-STR의 원하는 부분 구매에 대해, 산화 가능한 화합물 농도의 원하는 부분 구매에 대해, 산화제 농도의 원하는 부분 구매에 대해, 오버헤드 압력에 대해, 압력의 원하는 부분 구매에 대해, 및 반응 매질의 중간 높이에서의 바람직한 온도에 대해, 및 본원에 개시된 모든 것과 같은 매우 조심스러운 주의가 요구된다는 것을 지적한다. 추가로, 저급 이산화탄소, 일산화탄소 및/또는 이들의 합을 달성하기 위해, 및/또는 방향족 화합물의 물 잔존 비를 증가시키기 위해, 본 발명자들은 반응 매질 내에 가용성 방향족 화합물이 부족한 비-방향족 하이드로카빌 기의 농도를 억제시키는데 유용함을 발견하였으며, 이 억제는 산화 가능한 화합물의 더욱 순수한 공급물 및/또는 더욱 순수한 용매를 특히 본원에 개시된 바와 같이 각각의 바람직한 범위 내에서 사용함으로써 실시될 수 있다.

[0304] 파라-자일렌을 테레프탈산을 본원에 개시된 바람직한 STR에서 연속적으로 산화시키는 반응 매질에서, 반응 매질의 액상 중의 파라-톨루산의 양이 약 200 내지 약 10,000ppmw, 더욱 바람직하게는 약 800 내지 약 8,000ppmw, 가장 바람직하게는 1,600 내지 6,000ppmw의 범위로 유지되는 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, 반응 매질 내에서의 파라-자일렌의 테레프탈산으로의 전환은 바람직하게는 약 50몰% 초과, 더욱 바람직하게는 약 90몰% 초과, 더욱더 바람직하게는 약 95몰% 초과, 가장 바람직하게는 97몰% 초과로 유지된다.

[0305] 본 발명의 한 실시양태에서, (수치로 정해진 작동 매개변수를 비롯해) 본원에 개시된 작동 매개변수들 중 하나

이상에 대해 상업적으로 유의적인 기간 동안 유지되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 전술된 작동 매개변수들 중 하나 이상에 따른 작동은 약 1시간 이상, 더욱 바람직하게는 약 12시간 이상, 더욱더 바람직하게는 36시간 이상, 가장 바람직하게는 96시간 이상 동안 유지된다. 따라서, 본원에서 달리 지적되지 않는 한, 본원에 개시된 작동 매개변수는 정상 상태, 최적/상업적 작동 - 개시, 중단 또는 최적 이하의 작동이 아닌 작동에 적용되 고자 한다.

[0306] 본 발명자들은 본원에서 제공되는 모든 수치 범위에 대해, 범위의 상한 및 하한 값이 서로 독립적일 수 있다는 것을 인식한다. 예를 들면, 10 내지 100의 수치 범위는 10 초과 및/또는 100 미만을 의미한다. 따라서, 10 내지 100의 범위는 10 초과(상한 경계 없이)의 청구범위의 한계, 100 미만(하한 경계 없이)의 청구범위의 한계 및 10 내지 100(상한 경계 및 하한 경계 모두 포함) 전체에 대한 지지를 제공한다.

[0307] 본 발명이 그의 바람직한 실시양태의 하기 실시예들에 의해 추가적으로 설명될 수 있지만, 이러한 실시예들은 단지 본 발명의 예시를 위한 것으로, 특별하게 달리 지시되지 않는 한, 본 발명의 범위를 제한하려는 의도가 아니라는 것이 이해될 것이다.

실시예

[0308] 실시예 1 내지 4는 기계적으로 교반되고 고온 오일 재킷화되는 2갤런의 티타늄 반응 관 주변에 조립된 파일릿 규모에서 수행되는, 파라-자일렌의 테레프탈산으로의 파일릿 규모 산화에 속한다. 반응 용기 내에서 기체 분산형 교반기는 약 1,500rpm으로 회전하고, 교반기의 끌어낸 동력은 약 220와트였다. 파일릿 규모는 반응 관 내에서 압력 및 온도를 조절하고 반응 관으로 유입되는 기체 및 액체 유량의 속도를 조절하는 수단을 장착하고 있었다. 파라-자일렌의 공급물을 주사기 펌프를 통해 약 0.28kg/시의 효과적인 꾸준한 속도로 공급하였다. 촉매 공급물 용액을 촉매 공급물 탱크로부터 반응 관으로 약 3.2kg/시의 효과적으로 꾸준한 속도로 펌핑하였다. 파라-자일렌 및 촉매 공급물 용액 둘 모두를 반응 관 내의 폭기된 슬러리의 수준 미만의 다이 튜브 말단을 통해 반응 매질로 방출하였다. 불투명 수준 측정계를 사용하여, 반응기 중의 반응 질량을 반응의 바닥 근처에 위치한 배출 밸브의 자동 작동에 의해 약 40%로 유지하였다. 눈금을 측정하여 지시된 수준은 반응 매질의 약 3kg에 상응하였다. 압착된 공기를 반응 관 내에 기체 분산 날개바퀴의 수준 미만의 튜브 말단을 통해 연속적으로 효과적으로 공급하였다. 반응 관으로부터의 배출 기체를 응축계로 맞추어 배출 기체로부터 대부분의 증기를 응축하는 것을 설계하였다. 배출 기체로부터 응축물을 약 1.3kg/시의 속도에서 공정으로부터 제거하고, 배출 기체 응축물의 나머지를 반응 관으로 되돌려보냈다. 배출 기체를 응축한 후 무수물을 기초로 약 3 내지 4몰%의 기체를 배출하는데 산소 농축물을 유지하기 위해 기체 공급 속도를 조절하였다. 반응기를 나가는 기체, 산소, 이산화탄소 및 일산화탄소를 내선(in-line) 기체 분석기를 통해 계속해서 관찰하였다. 조절의 테레프탈산(CTA) 고체를 포함하는 생성물 슬러리를 산소가 공급되지 않는 교반된 회수 탱크에 회수하고, 제 2의 산소가 공급되지 않는 탱크로 매 4시간마다 회분식으로 배출하였고, 여기서 상기 슬러리를 약 40℃로 냉각하여 추가의 용해된 생성물을 결정화하였다. 생성된 냉각된 슬러리를 여과하였다. 여과물을 수집하고, 측량하고 낮은 수준의 유기 화합물에 대해 HPLC-MS로 분석하고, 금속에 대해 x-선 분석하고, 메틸 아세테이트 및 자일렌에 대해 기체 크로마토그래피하고, 물에 대해 적외선으로 분석하였다. 습기 있는 고체를 측량하고, 샘플을 수분 함량에 대해 분석하였다. 잔류하는 고체의 일부를 아세트산으로 세척하고, 건조하고 특정 분석 대상물에 대해 HPLC-MS로 분석하였다. 반응 응축물을 측량하고 특정 분석 대상물의 공지된 농도를 갖는 눈금 방법으로 기체 크로마토그래피 하였다.

[0309] 각 산화 수행에 대해, 촉매 공급물 용액을 교반된 촉매 공급물 탱크 중에서 제조하였다. 촉매 공급물 용액은 빙초산 및 탈이온수를 함유하였다. 제 1 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트로서 촉매 공급물 용액 중에 코발트를 첨가하고, 망간을 제 1 망간 아세테이트 테트라하이드레이트로서 첨가하고, 브롬을 수성 48% 브롬화수소 산으로서 첨가하였다. 촉매 공급물 용액 중의 각 성분의 양을 선택하여 하기의 반응 슬러리 조성물을 수득하였다. 개시하기 위해, 반응 관을 촉매 공급물 용액 및 자일렌으로 충전하였고, 가열되는 오일 재킷의 반응 온도 및 압력으로 처리하고, 약 1/2의 부피로 증발에 의해 농축시켰다. 질소로 공기를 희석하여 발열이 관찰될 때까지 혼합물로 도입하였다. 일단 반응이 시작되면, 파라-자일렌 및 촉매 공급물 용액을 상기 정의된 속도로 반응물에 공급하였다. 생성물을 보유하기 전 약 8시간 동안 상기 조건 하에 반응을 유지하였다. 그 후, 슬러리 생성물을 실험 동안 약 4시간 간격으로 수집하고, 상기와 같은 분석을 수행하였다. 기체 유량, 온도 및 압력에 대한 값을 매 10분마다 기록하고 각 수행에서 평균내었다.

[0310] 앞서 개시된 바와 같은 동일한 반응에 대해, 부분적인 동결-녹이기 결정화의 2회 순환에 의해 파라-자일렌의 크

로마토그래피(HPLC) 등급을 추가로 정제하였다. 공급물 파라-자일렌 중에서 몇몇 불순물의 수준을 기체 크로마토그래피로 측정하여 하기 표 5에 나타냈다:

표 5

파라-자일렌 공급물 순도

불순물	HPLC 등급 pX	추가로 정제된 pX
메타-자일렌(ppmw)	1,200	검출되지 않음
오르쏘-자일렌(ppmw)	200	검출되지 않음
톨루엔(ppmw)	20	검출되지 않음
에틸벤젠(ppmw)	800	검출되지 않음

[0311]

[0312]

실시에 1 및 2는 순수하지 않은 파라-자일렌에서 전형적으로 발견되는 불순물로부터 온 몇몇 벤조산(BA)을 나타내고, 몇몇 벤조산은 심지어 고도로 교반되고 고도로 산소가 공급되는 반응 매질에서 부분 산화동안 파라-자일렌 그 자체로부터 제조된다. 실시에 1 및 2에 대한 데이터는 하기 표 6에 제시된다.

표 6

벤조산 생성

	실시에 1	실시에 2
파라-자일렌 등급	HPLC	추가로 정제됨
파라-자일렌 공급 속도(kg/시)	0.28	0.28
교반 속도(rpm)	1,500	1,500
반응 온도(°C)	160.4	160.3
반응 압력(MPa)	0.62	0.62
반응 액체의 분석		
코발트(ppmw)	1,549	1,803
브롬(ppmw)	1,588	1,678
망간(ppmw)	69	70
물(중량%)	5.9	6.1
파라-톨루산(ppmw)	783	918
벤조산(ppmw)	291	187
(TPA 속도)/(BA 순 생성 속도)	720	1,180
(TPA 속도)/(BA 불순물 생성 속도)	1,650	>20,000
(TPA 속도)/(BA 자가 생성 속도)	1,280*	1,180
*공지된 BA 순 생성 속도 및 공지된 BA 불순물 생성 속도로부터 계산됨		

[0313]

[0314]

표 6에 나타낸 바와 같이, 벤조산의 순 생성에 비교한 TPA의 비는 순수하지 않은 파라-자일렌의 HPLC 등급으로 작동할 때 오직 720이었다. 이 비는 추가로 정제된 파라-자일렌을 사용하는 실시에 2에 대해 1,180까지 증가하였다. 그러나, 몇몇 벤조산은 심지어 추가로 정제된 파라-자일렌이 공급될 때 이들 반응 조건에서 내재적으로 일치화된 벤젠 고리를 본질적으로 없게 생성되었다. 즉, 자가-생성된 벤조산을 형성하고, 이는 파라-자일렌 그 자체의 산화동안 하나의 알킬 또는 아실 치환기의 손실에 의한 것으로 예상된다. 또한, 자가 생성된 벤조산 양은 실험적인 정확도 내에서 대략 동일하였고, 이는 HPLC 등급 파라-자일렌 또는 추가로 정제된 파라-자일렌을 사용하는지 여부와 상관없었다. 즉, 표 2의 자료는, HPLC 등급의 파라-자일렌으로 제조된 벤조산의 총 양이 실험적인 정확도 내에서 자가 생성된 벤조산과 적절한 비-자일렌 불순물, 특히 톨루엔 및 에틸벤젠의 산화에 의해 제조된 벤조산의 합이었다.

[0315]

이제, 실시에 3 및 4에 관해서, 이는 TPA의 제조 속도에 필적할 만한 몇몇 목적하지 않은 반응물에 대한 속도 증가를 초래하는 반응 매질의 액상에서 벤조산의 액상 농도에서 증가를 나타낸다. 실시에 4에서, 촉매 공급물 용액 내에서 벤조산의 목적 양을 계획적으로 용해시킴으로써, 벤조산의 액상 농도를 증가시켰다. 실시에 3의 이 용액은 아세트산, 물, 코발트, 브롬, 망간 및 분석적인 등급의 벤조산을 포함하고, 이를 방향족 불순물의 낮은 수준에 대해 HPLC-MS로 분석하고, 이는 시판되는 분석적인 등급의 벤조산에 따른 혼합물이었다. 실시에 3 및 4에서, 표 7에 표시되는 방향족 불순물의 순 생성은, 반응 매질을 나가는 모든 스트림 중에서 각 불순물의

질량 유량을 더한 다음, 반응 매질로 들어가는 모든 스트림 중에서 동일한 불순물의 질량 유량을 차감함으로써 계산하였다. 편의를 위해, 불순물에 대한 순 생성 속도를, 파라-자일렌 공급물 중량을 166/106(TPA 대 파라-자일렌의 몰 비) 배 곱함으로써 계산된 생성된 TPA 이론적인 중량으로 생성된 불순물의 중량을 나눠서 표시하였다. 그 후, 이들 값에 1,000,000을 곱하여 ppmw로 표시되는 중량 비를 획득하였다:

표 7

불순물의 생성

	실시예 3	실시예 4
파라-자일렌	추가로 정제됨	추가로 정제됨
파라-자일렌 공급 속도(kg/시)	0.28	0.28
교반기 속도(rpm)	1,500	1,500
반응 온도(°C)	160.3	161.2
반응 압력(MPa)	0.62	0.62
반응물 액체의 분석		
코발트(ppmw)	1,083	1,787
브롬(ppmw)	1,678	1,712
망간(ppmw)	70	70
물(중량%)	6.1	5.7
파라-톨루산(ppmw)	918	1093
벤조산(ppmw)	187	16,100
(pX*166/106)에 대한 불순물 순 생성(ppmw) 비		
프탈산	20	189
2,7-다이카복시플루오렌온	0	0
9-플루오렌온-2-카복실산	0	12
4,4'-다이카복시바이페닐	4	53
4,4'-다이카복시벤조페논	30	43
건조 배기 기체중의 O ₂ (몰%)	3.5	3.4
건조 배기 기체중의 CO ₂ (몰%)	0.94	1.03
건조 배기 기체중의 CO(몰%)	0.45	0.43
CO에 대한 CO ₂ 의 비	2.1	2.4

[0316]

[0317]

실시예 3 및 4의 결과를 비교하면 반응 매질의 액상중의 벤조산의 존재에 의해 프탈산의 형성이 명백하게 증가함을 주목한다. 실시예 4의 프탈산의 생성 속도는 약 189ppmw였고, 이 양은 본원에 개시된 바람직한 범위 내에서 파라-자일렌 중에 존재하는 오르쏘-자일렌 불순물로부터 생성되는 그것과 필적할 만한 양이다.

[0318]

실시예 3 및 4의 결과를 추가로 비교하면, 반응 매질의 액상중에서 벤조산의 존재는 하나의 착색된 불순물인 9-플루오렌온-2-카복실산의 형성에 매우 영향 미치나, 이는 다른 착색된 종인 2,7-다이카복시플루오렌온의 형성에 영향 미치지 않았다는 점을 주목한다. 또한, 4,4'-다이카복시바이페닐의 형성은 실시예 4에서 등급 순서에 의해 증가되고 4,4'-다이카복시벤조페논이 현저하게 증가한다.

[0319]

또한, 본 발명은 반응 매질의 액상이 아이소프탈산 또는 다른 유사한 실험에서 프탈산으로 스파이크를 형성할 때 유사한 결과가 관찰된다. 예를 들어, 트라이멜리트산의 생성 속도는 아이소프탈산 또는 프탈산 농도가 증가될 때 증가하였다. 예를 들어, 매우 착색된 2,7-다이카복시플루오렌온을 포함하는 폴리-방향족 종류는 아이소프탈산이 반응 매질의 액상에 첨가될 때 지속적으로 비례적으로 증가하였다.

[0320]

실시예 3 및 4의 결과를 추가로 비교하면, 실시예 4에서 이산화탄소의 양은 상당히 증가하고, 일산화탄소는 동일하게 감소하고, 이들 두 기체의 비에서 현저한 이동이 나타나고, 이는 방향족 공급원 및 아세트산 모두로부터 나온 것이다. 단순히 보면, 실시예 4에서 탄소 산화물에 대한 전체 탄소의 손실은 실시예 3에서보다 6% 보다 크다. 또한, 본 발명자들은 증가된 탄소 산화물 손실이 반응 매질의 액상이 아이소프탈산 또는 프탈산의 농축물과 스파이크를 형성할 때 다른 실험 및 벤조산을 사용하는 반복된 실험에서도 유사한 결과를 관찰할 수 있음을 개시하고 있다. 또한, 반응 매질의 액상에서 파라-톨루산의 농축물은 반응성의 다소 보다 낮은 수준을 나타내는 실시예 3과 비교하여 실시예 4에서 증가하였다. 이 반응성 억압의 원인은 촉매 성분 또는 물의 농도에서 명백한 것이 아니고, 과량의 산소 또는 반응 온도에서 명백한 것이 아니다. 또한, 본 발명자들은, 반응 매질의 액상이 아이소프탈산 또는 프탈산의 농축물로 스파이크를 형성하는 다른 실험 및 벤조산을 사용하는 반복된 실험에서 보다 낮은 반응성이 관찰되는 유사한 결과를 개시하고 있다.

[0321] 그러므로, TPA에서 목적하지 않은 불순물의 증가된 생성, 탄소 산화물의 손실, 및 반응성의 억압은, 비방향족 하이드로카빌 기가 부족한 많은 방향족 화합물이 반응 매질의 액상 중에서 높은 수준으로 존재할 때 초래되는 것으로 보인다. 그러므로, 파라-자일렌 공급물에서 특정 불순물, 재순환된 용매에서 특정 불순물, 및 특정 불순물의 자가 생성을 조절하는 것이 바람직하다.

[0322] 본 발명은 바람직한 실시양태를 특별하게 참조하면서 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 취지와 범위 내에서 여러 변경과 수정이 실시될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 본 발명의 바람직한 실시양태는 첨부된 도면을 참조하여 아래 상세하게 기재된다.

[0023] 도 1은, 반응기 내로의 공급물, 산화제 및 환류 스트림의 도입, 반응기에서의 다상 반응 매질의 존재, 및 각각 반응기 상부 및 저부로부터의 기체와 슬러리의 회수를 구체적으로 도시하는, 본 발명의 한 실시양태에 따라 제작된 산화 반응기의 측면도이다.

[0024] 도 2는, 산화제 스트림을 반응기 내로 도입하는데 사용되는 산화제 스파저의 위치 및 구성을 구체적으로 도시하는, 도 3의 선(2-2)을 따라 취한 기포 칼럼 반응기의 저부의 확대된 부분 측면도이다.

[0025] 도 3은 산화제 스파저 상부의 산화제 개구를 구체적으로 도시하는, 도 2의 산화제 스파저의 상부 평면도이다.

[0026] 도 4는 산화제 스파저 저부의 산화제 개구를 구체적으로 도시하는, 도 2의 산화제 스파저의 하부 평면도이다.

[0027] 도 5는, 산화제 스파저 상부 및 저부의 산화제 개구의 배향을 구체적으로 도시하는, 도 3의 선(5-5)을 따라 취한 산화제 스파저의 부분 측면도이다.

[0028] 도 6은, 공급물 스트림을 다수의 수직 이격된 위치에서 반응기 내로 도입하기 위한 시스템을 구체적으로 도시하는, 기포 칼럼 반응기의 저부의 확대된 측면도이다.

[0029] 도 7은, 도 6에 도시된 공급물 도입 시스템이 바람직한 방사상 공급 대역(FZ) 및 하나보다 많은 사분된 방위각(Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4) 내로 공급물 스트림을 분배하는 방식을 구체적으로 도시하는, 도 6의 선(7-7)을 따라 취한 부분 상부 평면도이다.

[0030] 도 8은, 도 7과 유사하지만 각각 복수개의 작은 공급물 개구를 갖는 바요넷 관을 사용하여 반응기 내로 공급물 스트림을 방출시키기 위한 다른 수단을 도시하는 부분 상부 평면도이다.

[0031] 도 9는, 공급물 분배 시스템이 산화제 스파저 상에 적어도 부분적으로 지지될 수 있음을 구체적으로 도시하는, 다수의 용기 관통구를 필요로 하지 않으면서 다수의 수직 이격된 위치에서 공급물 스트림을 반응 대역 내로 도입하기 위한 다른 시스템의 등각 투상도이다.

[0032] 도 10은 도 9에 도시된 단일-관통구 공급물 분배 시스템 및 산화제 스파저의 측면도이다.

[0033] 도 11은, 산화제 스파저 상에 지지된 단일-관통구 공급물 분배 시스템을 추가로 도시하는, 도 10의 선(11-11)을 따라 취한 부분 상부 평면도이다.

[0034] 도 12는 고리 부재의 저부에 위치된 모든 산화제 개구를 갖는 다른 산화제 스파저의 등각 투상도이다.

[0035] 도 13은 도 12의 다른 산화제 스파저의 상부 평면도이다.

[0036] 도 14는, 산화제 스트림을 반응 대역 내로 도입하기 위한 저부 개구의 위치를 구체적으로 도시하는, 도 12의 다른 산화제 스파저의 하부 평면도이다.

[0037] 도 15는, 하부 산화제 개구의 배향을 구체적으로 도시하는, 도 13의 선(15-15)을 따라 취한 산화제 스파저의 부분 측면도이다.

[0038] 도 16은 반응기의 저부 출구 근처에 내부 탈기 용기가 설치된 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.

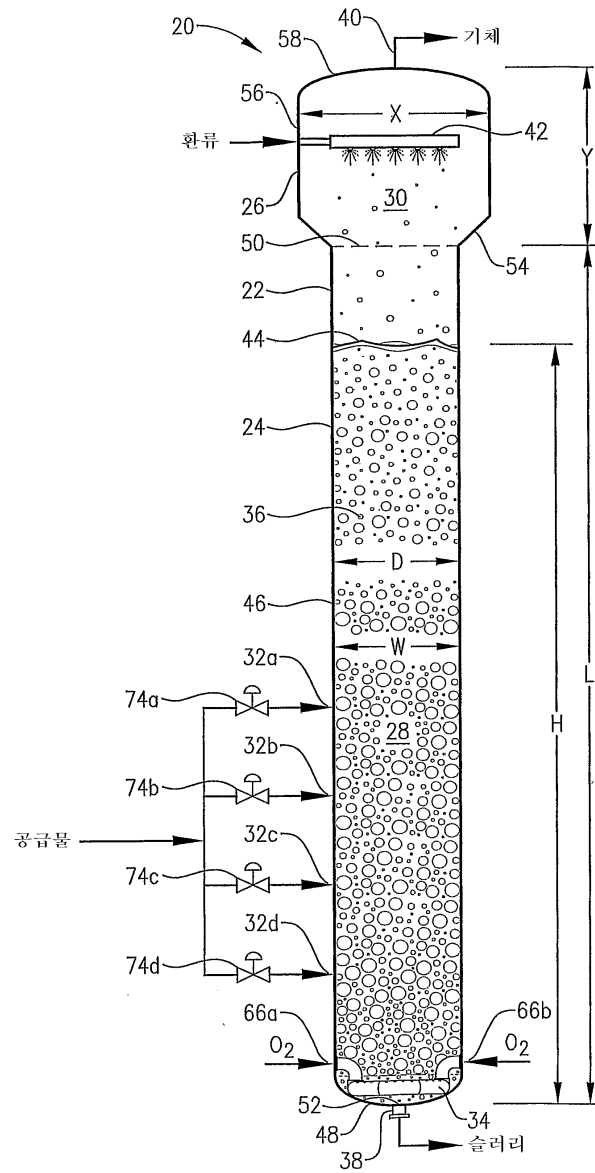
[0039] 도 17은, 기포 칼럼 반응기의 저부 출구에 위치된 내부 탈기 용기의 구성을 구체적으로 도시하는, 도 18의 선(17-17)을 따라 취한 도 16의 기포 칼럼 반응기의 하부의 확대된 부분 측면도이다.

[0040] 도 18은 탈기 용기에 배치된 소용돌이 방지장치를 구체적으로 도시하는, 도 16의 선(18-18)을 따라 취한 부분 상부 평면도이다.

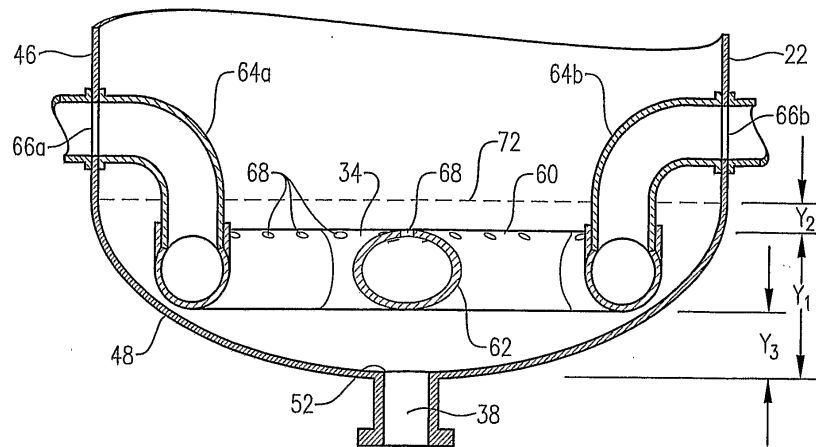
- [0041] 도 19는, 탈기 용기의 저부에서 나가는 탈기된 슬러리의 일부를 사용하여 반응기의 저부에 연결된 재고량 제거 (de-inventorying) 라인을 플러쉬시킬 수 있는 방식을 도시하는, 외부 탈기 용기가 설치된 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.
- [0042] 도 20은 반응기의 높은 측부 위치로부터 회수되는 반응 매질의 기상을 분리시키기 위한 하이브리드 내부/외부 탈기 용기가 설치된 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.
- [0043] 도 21은 반응기의 저부 근처에 다른 하이브리드 탈기 용기가 설치된 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.
- [0044] 도 22는, 반응기의 저부 헤드를 통해 산화제 스트림을 수용하는 유입 도관을 사용하는 다른 산화제 스파저의 사용을 구체적으로 도시하는, 도 21의 기포 칼럼 반응기의 하부의 확대된 부분 측면도이다.
- [0045] 도 23은, 반응기 하부 헤드의 복수개의 개구를 통해 반응기 내로 산화제 스트림을 도입하기 위한 다른 수단(임의적으로는 반응기에 산화제 스트림을 더욱 고르게 분배시키기 위하여 충돌판을 사용함)을 구체적으로 도시하는, 도 22와 유사한 확대된 부분 측면도이다.
- [0046] 도 24는 반응 매질의 일부를 반응기의 상부로부터 반응기의 하부로 재순환시킴으로써 산화 가능한 화합물의 개선된 분산을 돕는 내부 유동 도관을 사용하는 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.
- [0047] 도 25는 반응 매질의 일부를 반응기의 상부로부터 반응기의 하부로 재순환시킴으로써 산화 가능한 화합물의 개선된 분산을 돕는 외부 유동 도관을 사용하는 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.
- [0048] 도 26은, 들어가는 액체 공급물을 사용하여 반응 매질을 추출기(eductor) 내로 끌어들이고 공급물과 반응 매질의 혼합물을 고속으로 반응 대역 내로 방출시키는 추출기를 구체적으로 도시하는, 산화 반응기 내에서의 산화 가능한 화합물의 분산을 개선시키는데 사용될 수 있는 수평 추출기의 부분 측면도이다.
- [0049] 도 27은, 액체 공급물과 유입 기체를 혼합하고, 혼합된 2상 유체를 사용하여 반응 매질을 추출기 내로 끌어들이고, 액체 공급물, 유입 기체 및 반응 매질의 혼합물을 반응 대역 내로 고속으로 방출하는 추출기를 구체적으로 도시하는, 산화 반응기 내에서의 산화 가능한 화합물의 분산을 개선시키는데 사용될 수 있는 수직 추출기의 부분 측면도이다.
- [0050] 도 28은, 반응 매질에서의 특정 구배를 정량하기 위하여 동일한 부피의 30개의 수평 분층으로 이론적으로 분할되는 반응 매질을 구체적으로 도시하는, 다상 반응 매질을 함유하는 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.
- [0051] 도 29는, 실질적으로 상이한 산소 농도 및/또는 산소 소비 속도를 갖는 반응 매질의 제 1 및 제 2의 개별적인 20% 연속 부피를 구체적으로 도시하는, 다상 반응 매질을 함유하는 기포 칼럼 반응기의 측면도이다.
- [0052] 도 30은, 용기가 실질적으로 상이한 산소 농도 및/또는 산소 소비 속도를 갖는 반응 매질의 별개의 20% 연속 부피를 함유함을 구체적으로 도시하는, 다상 반응 매질을 함유하고 임의적인 기계적 진탕이 이루어지거나 이루어지지 않는 2개의 적층(stacked) 반응 용기의 측면도이다.
- [0053] 도 31은, 용기가 실질적으로 상이한 산소 농도 및/또는 산소 소비 속도를 갖는 반응 매질의 별개의 20% 연속 부피를 함유함을 구체적으로 도시하는, 다상 반응 매질을 함유하고 임의적인 기계적 진탕이 이루어지거나 이루어지지 않는 3개의 병렬(side-by-side) 반응 용기의 측면도이다.
- [0054] 도 32A 및 도 32B는, 각 CTA 입자가 복수개의 느슨하게 결합된 CTA 부속입자(sub-particle)로 구성된 저밀도 고 표면적 입자임을 구체적으로 도시하는, 본 발명의 한 실시양태에 따라 제조된 조질의 테레프탈산(CTA) 입자의 확대도이다.
- [0055] 도 33A 및 도 33B는, 종래의 CTA 입자가 도 32A 및 도 32B에 도시된 본 발명의 CTA 입자보다 더 큰 입자 크기, 더 낮은 밀도 및 더 낮은 표면적을 가짐을 구체적으로 도시하는, 종래 방식으로 제조된 CTA의 확대도이다.
- [0056] 도 34는 정제된 테레프탈산(PTA)을 제조하기 위한 종래 기술 방법의 단순화된 공정 흐름도이다.
- [0057] 도 35는 본 발명의 한 실시양태에 따른 PTA 제조 방법의 단순화된 공정 흐름도이다.

도면

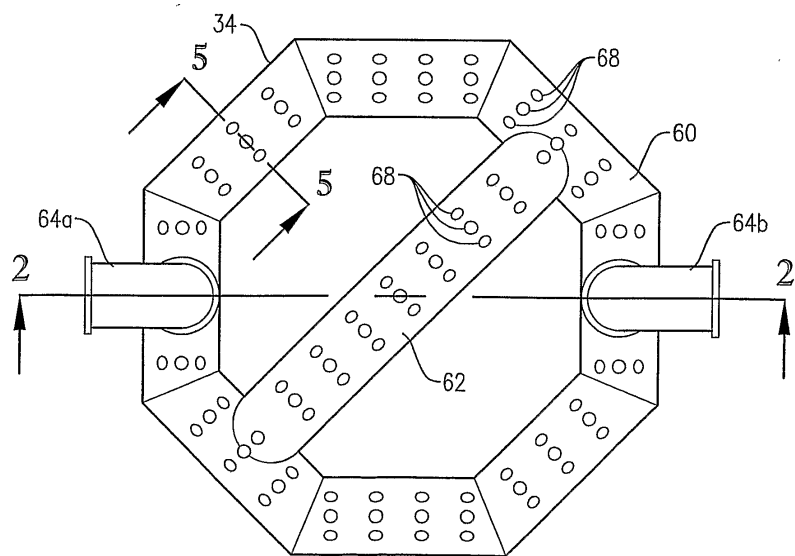
도면1



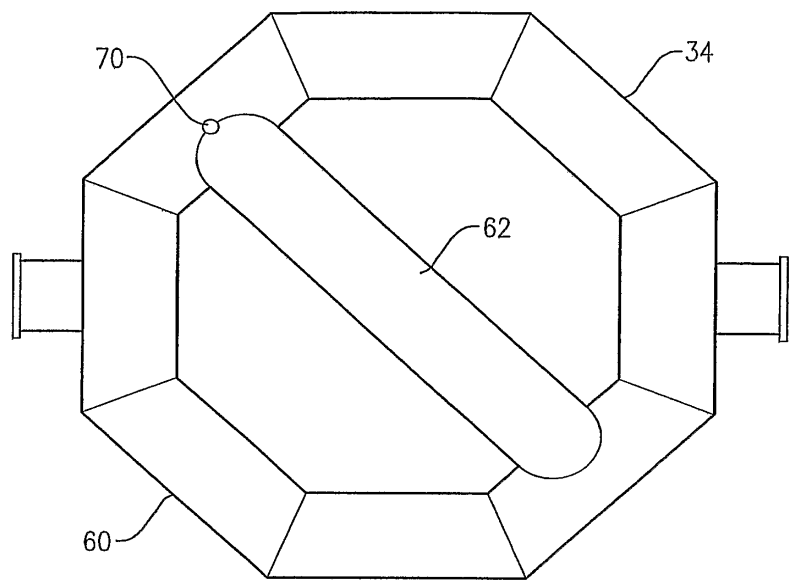
도면2



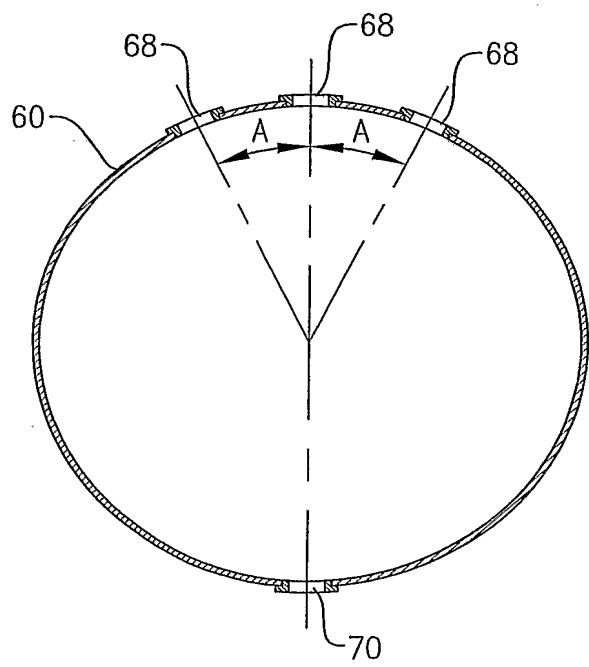
도면3



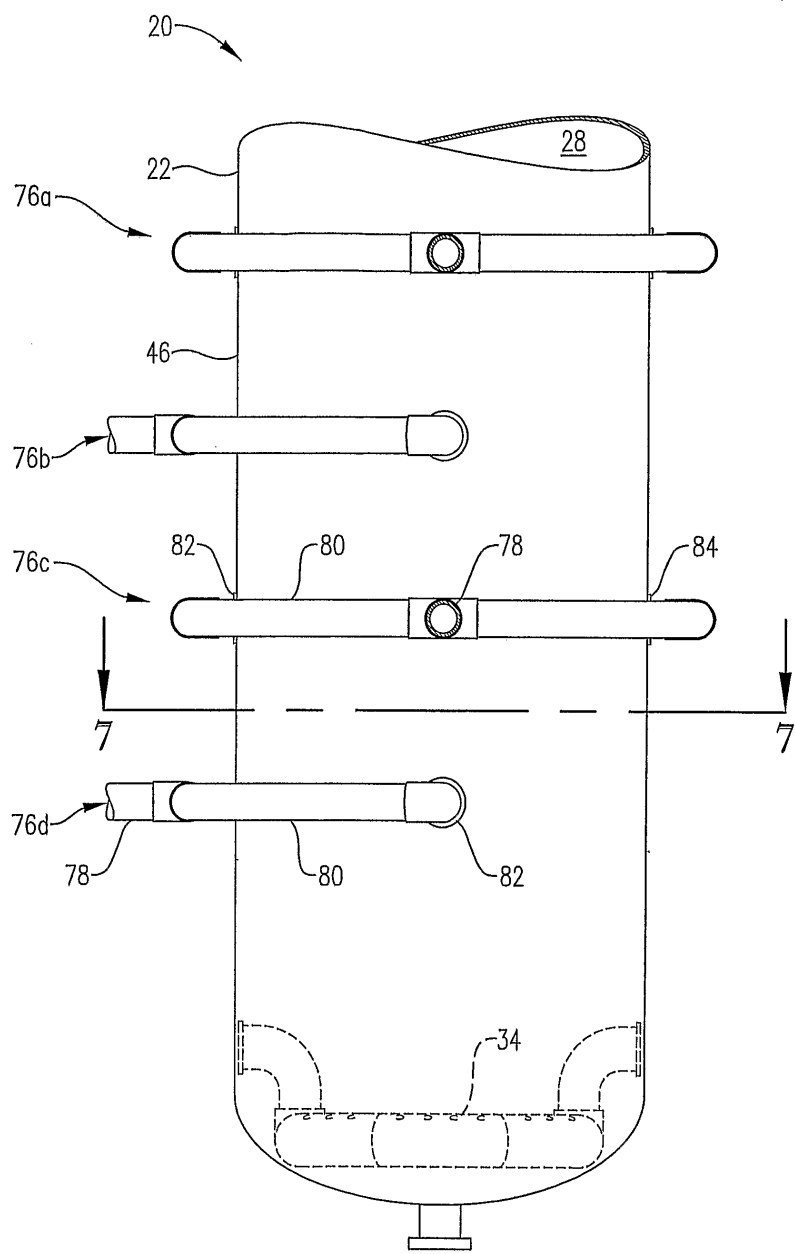
도면4



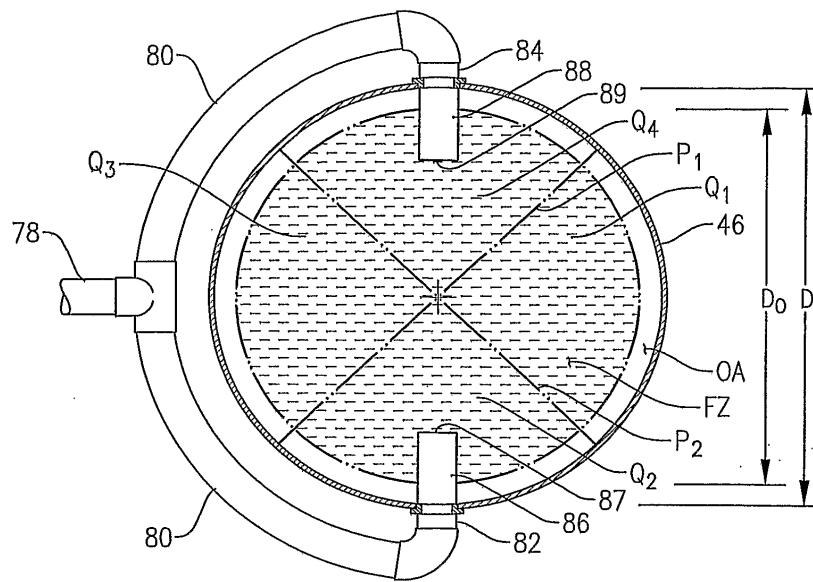
도면5



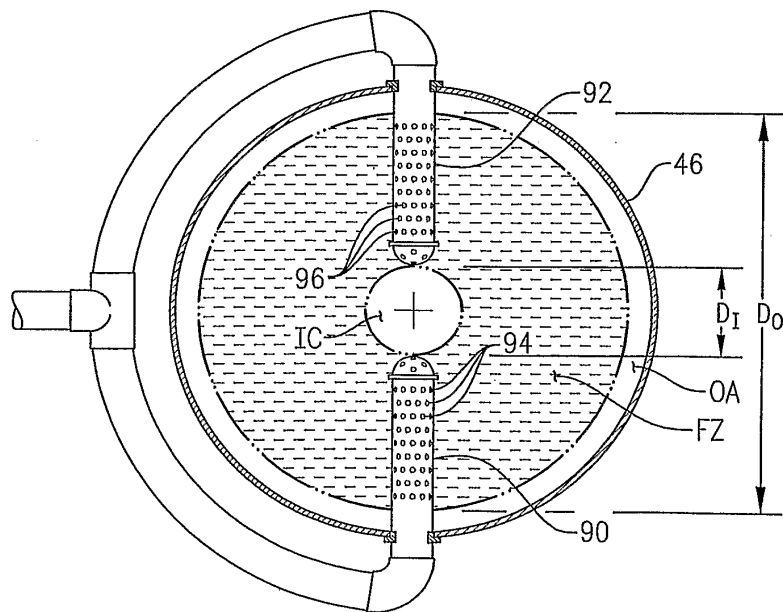
도면6



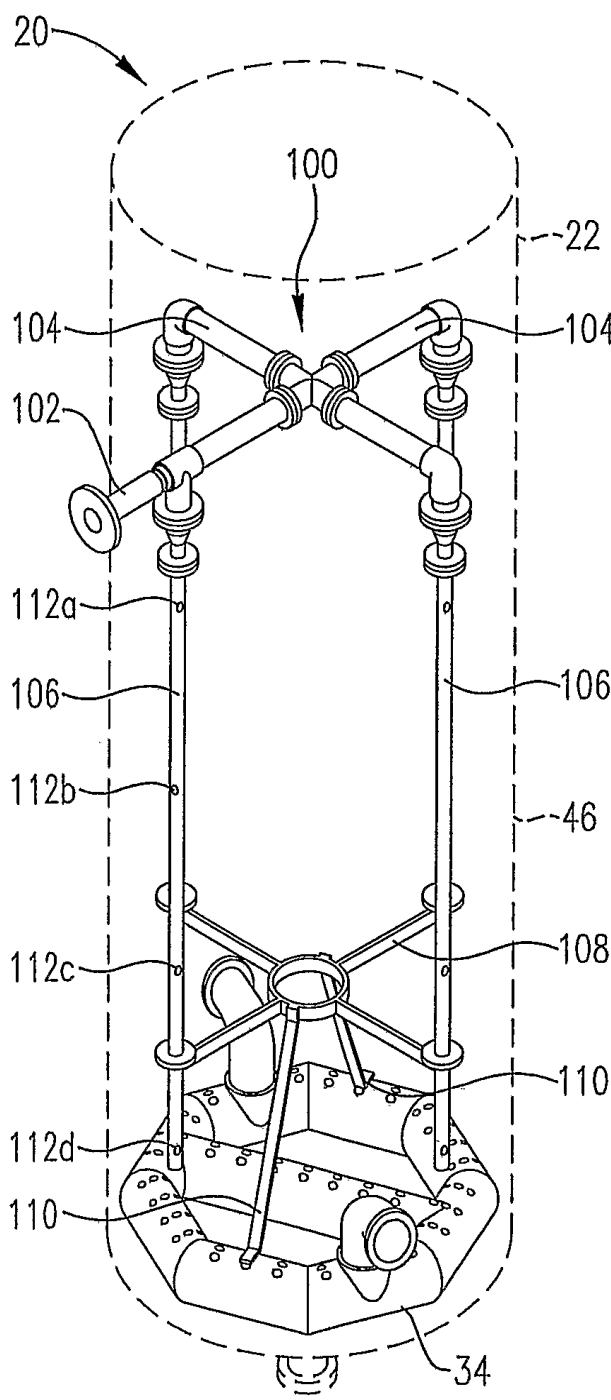
도면7



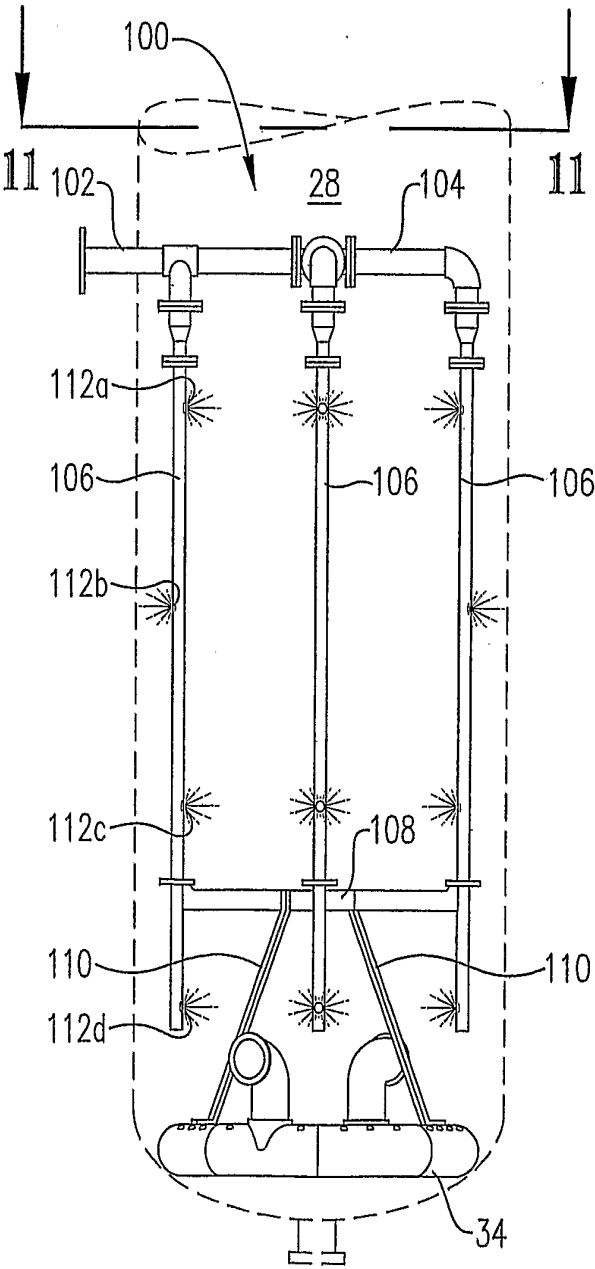
도면8



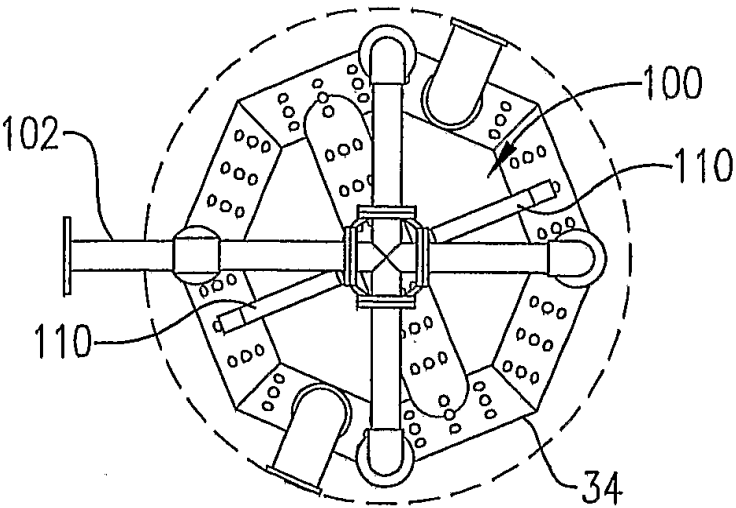
도면9



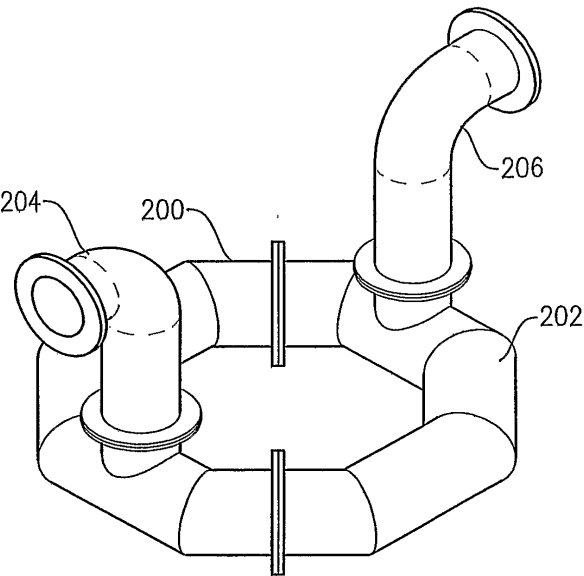
도면10



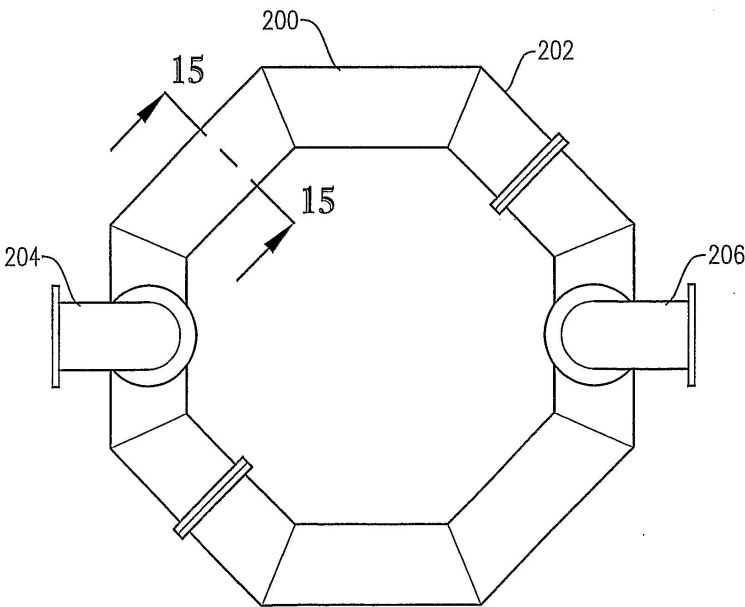
도면11



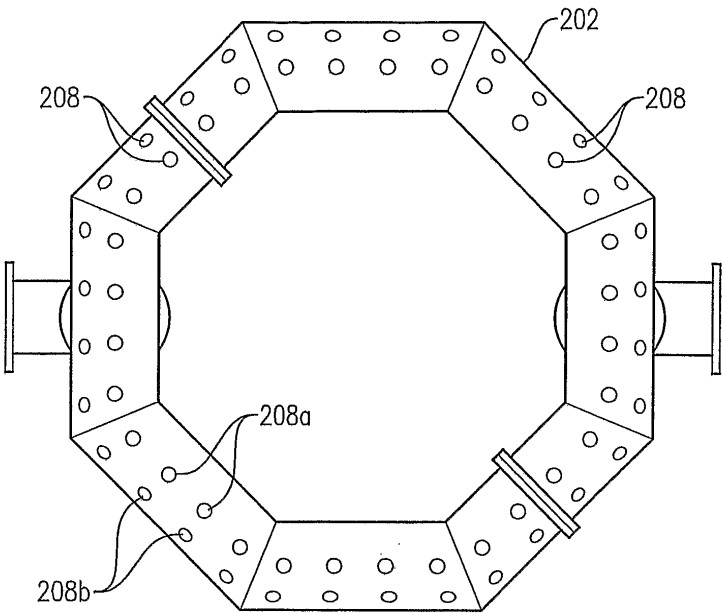
도면12



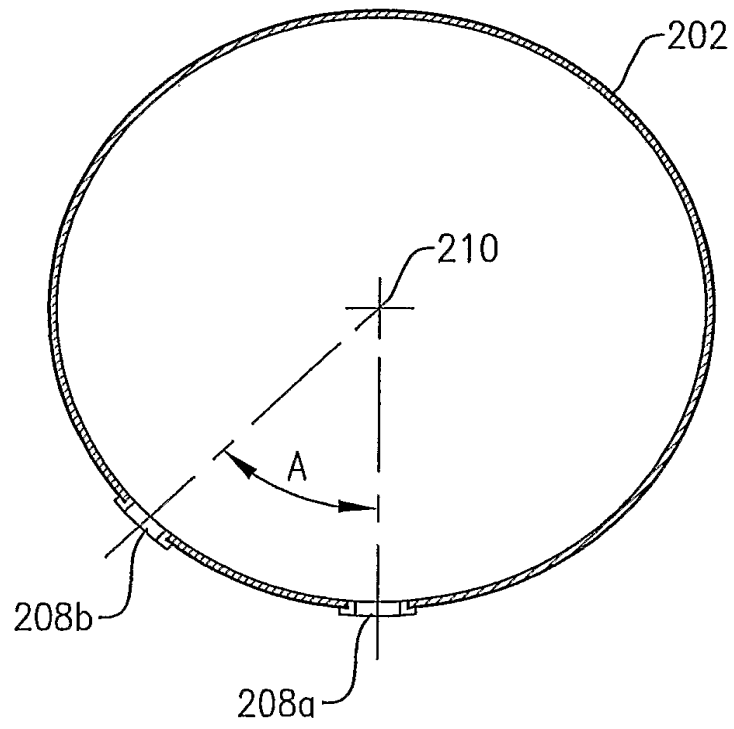
도면13



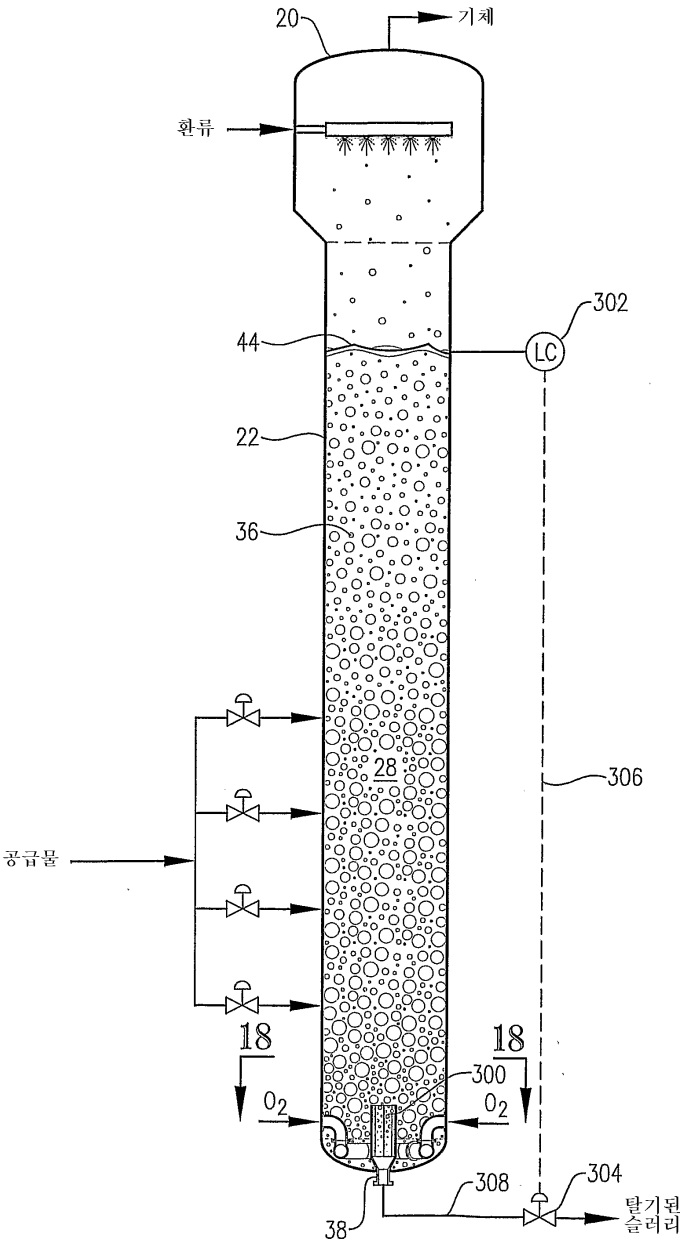
도면14



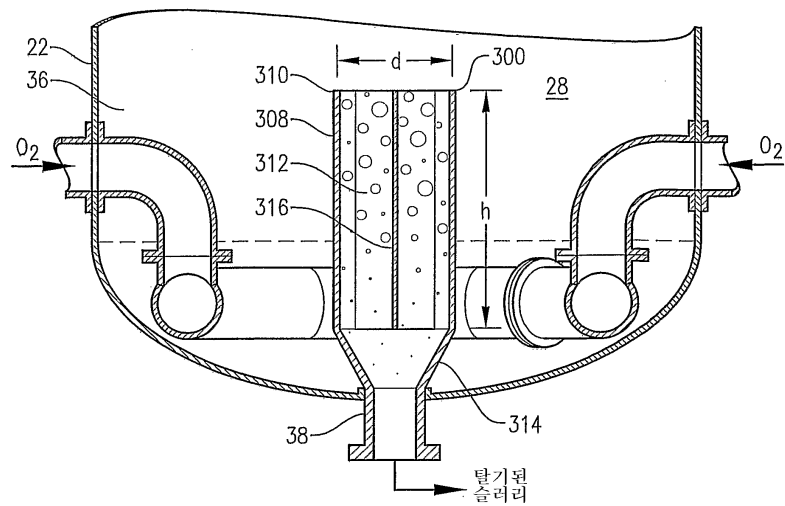
도면15



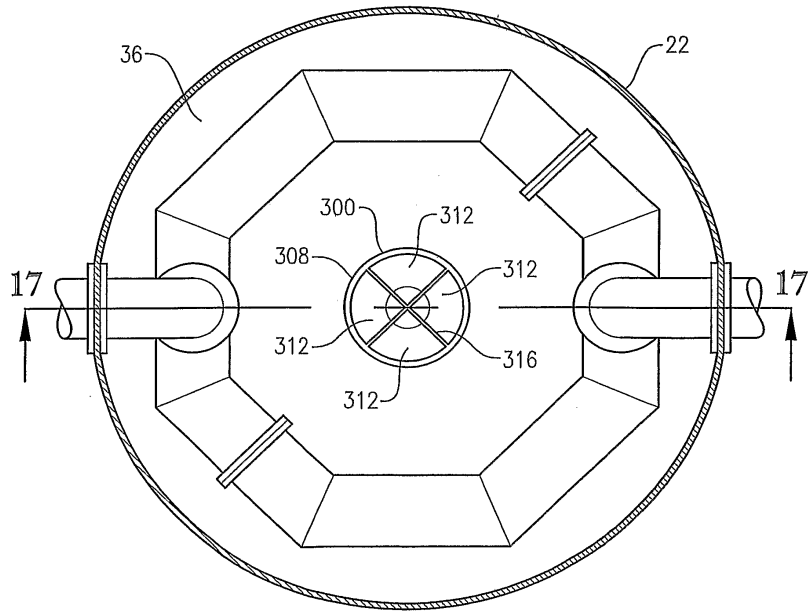
도면16



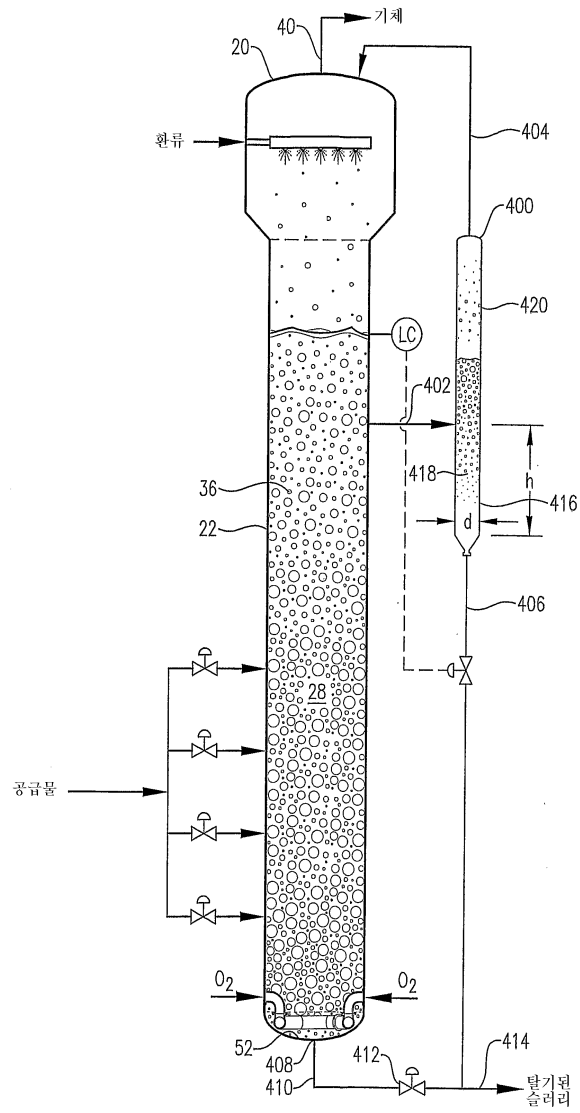
도면17



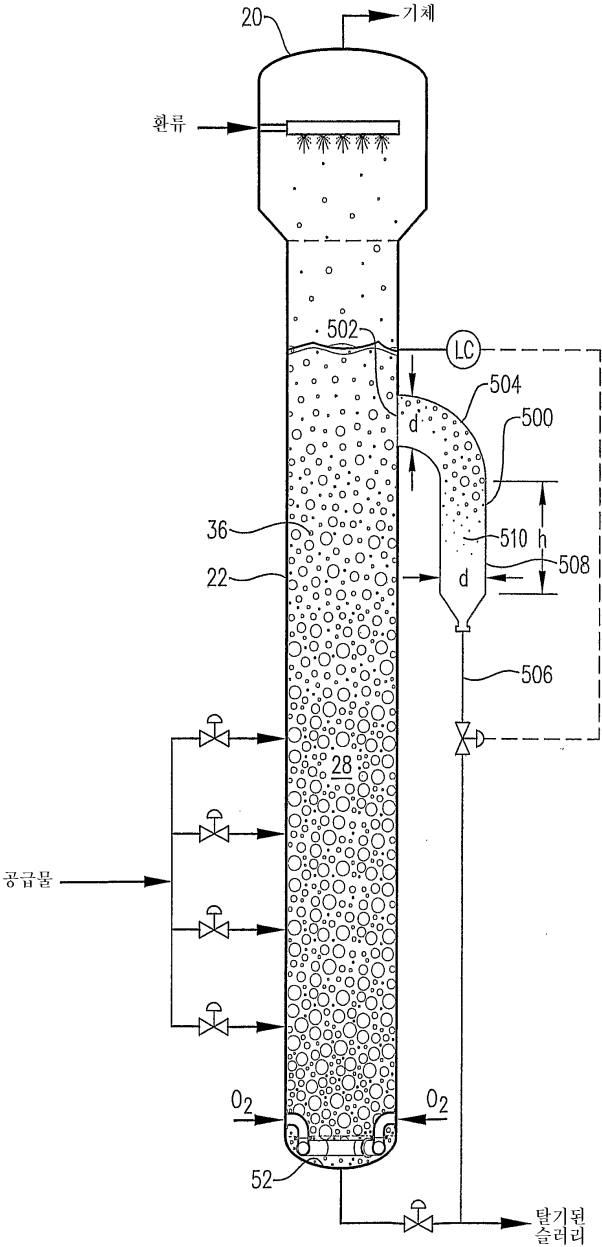
도면18



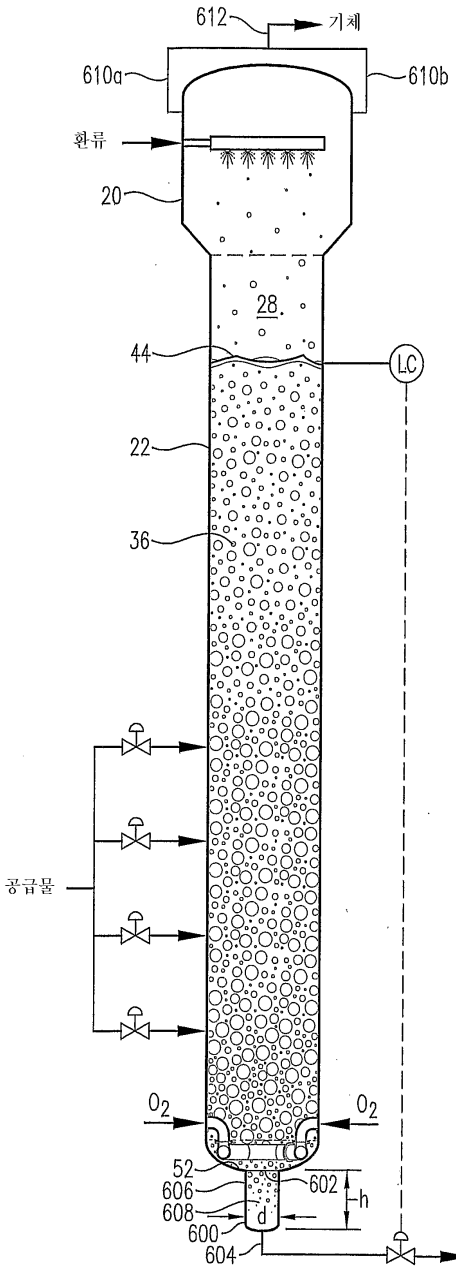
도면19



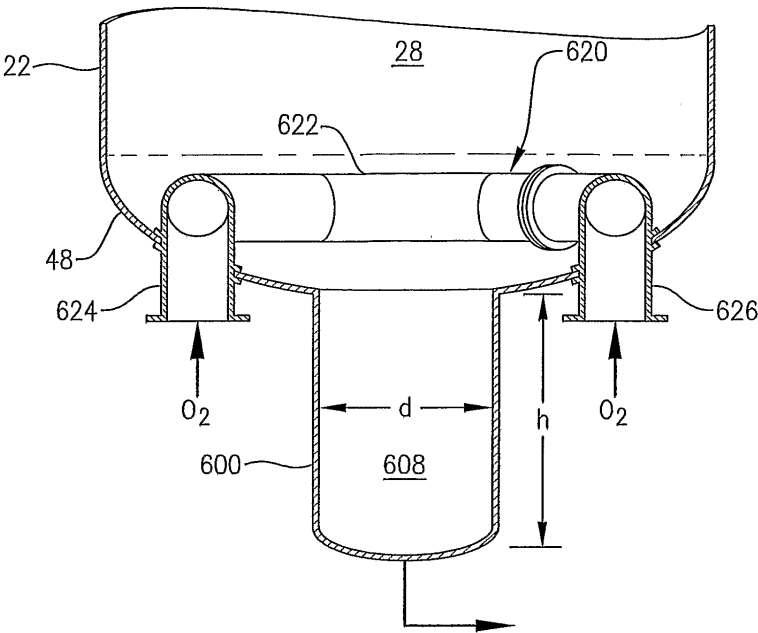
도면20



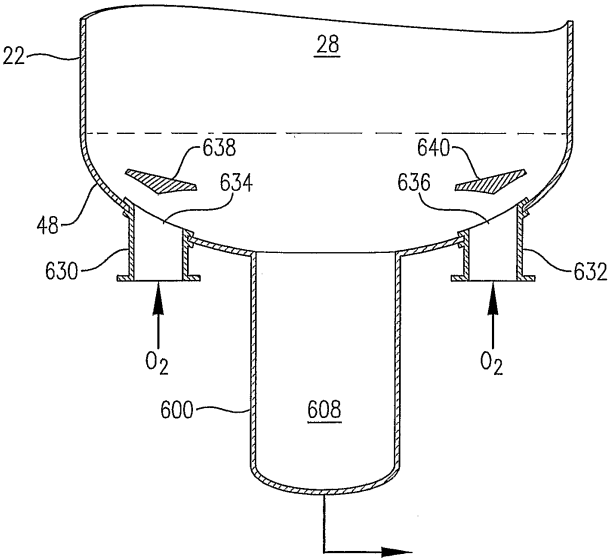
도면21



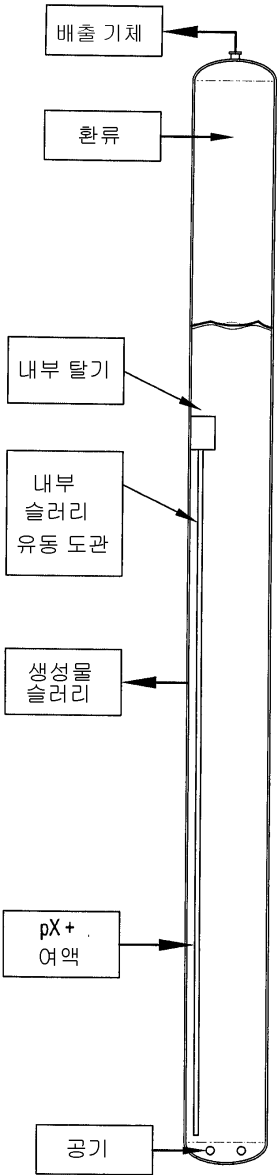
도면22



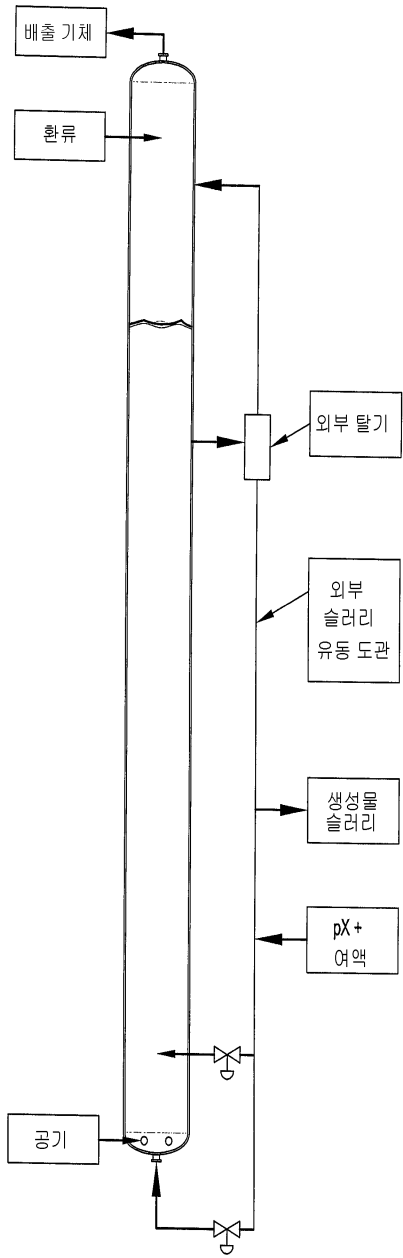
도면23



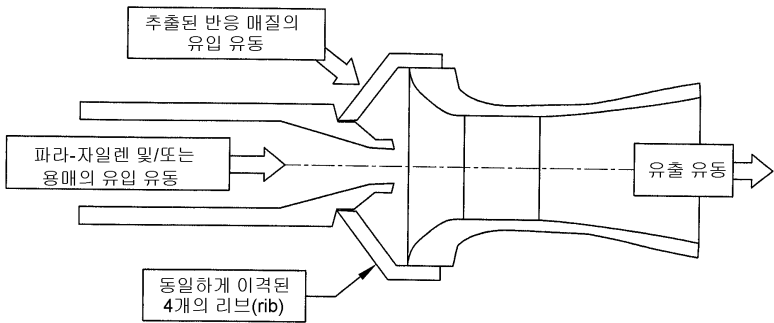
도면24



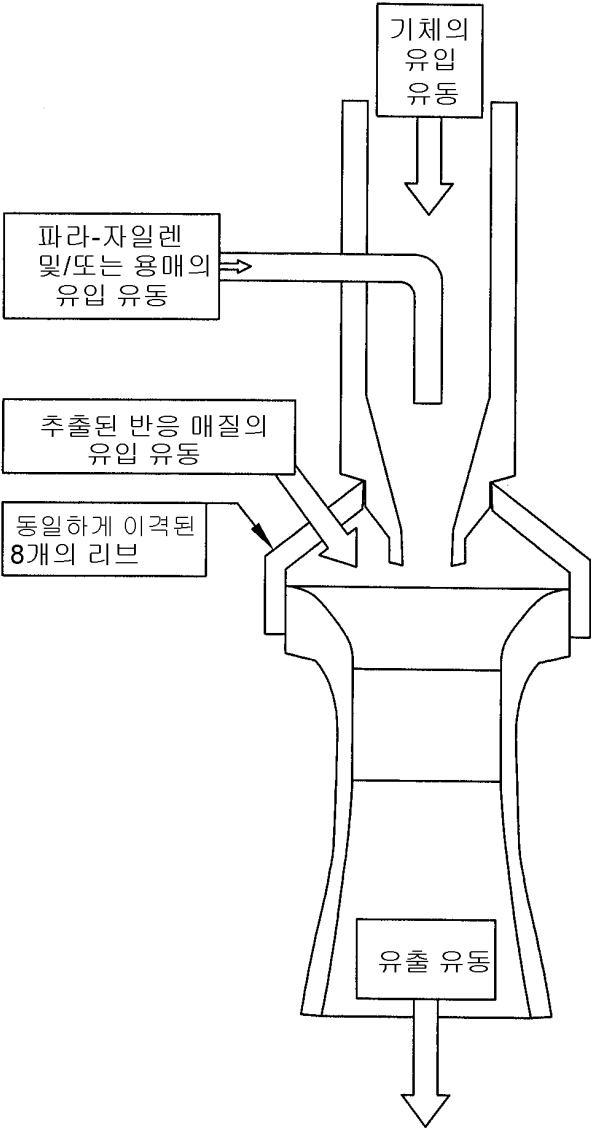
도면25



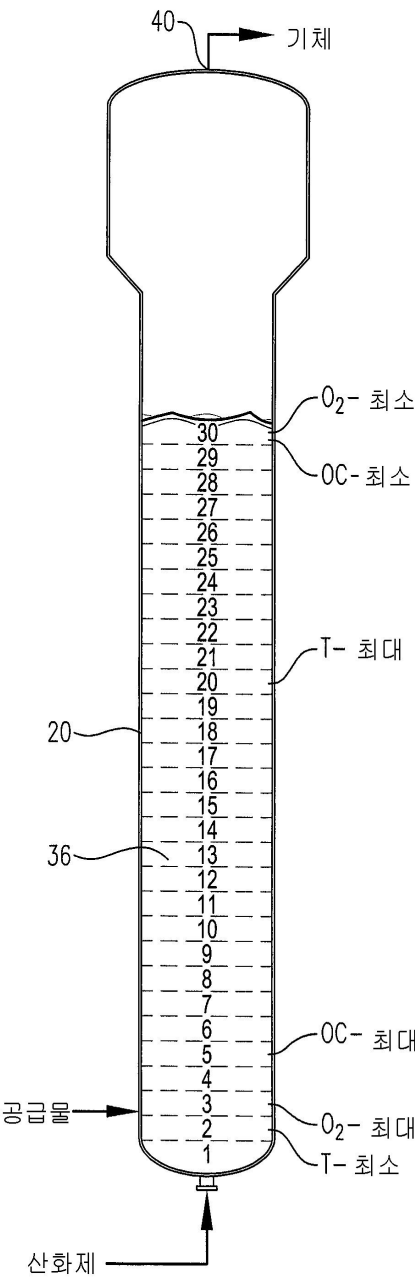
도면26



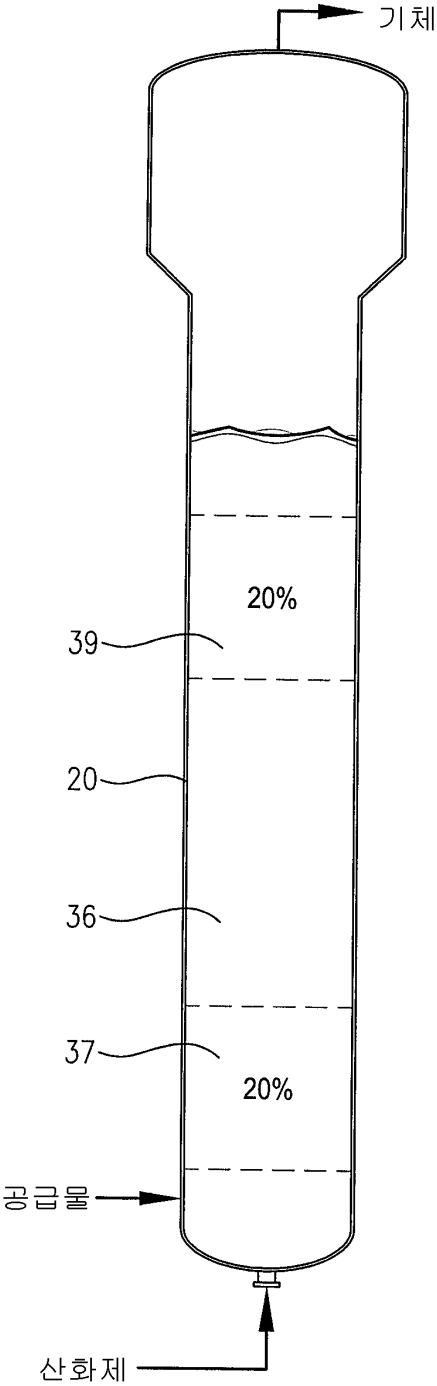
도면27



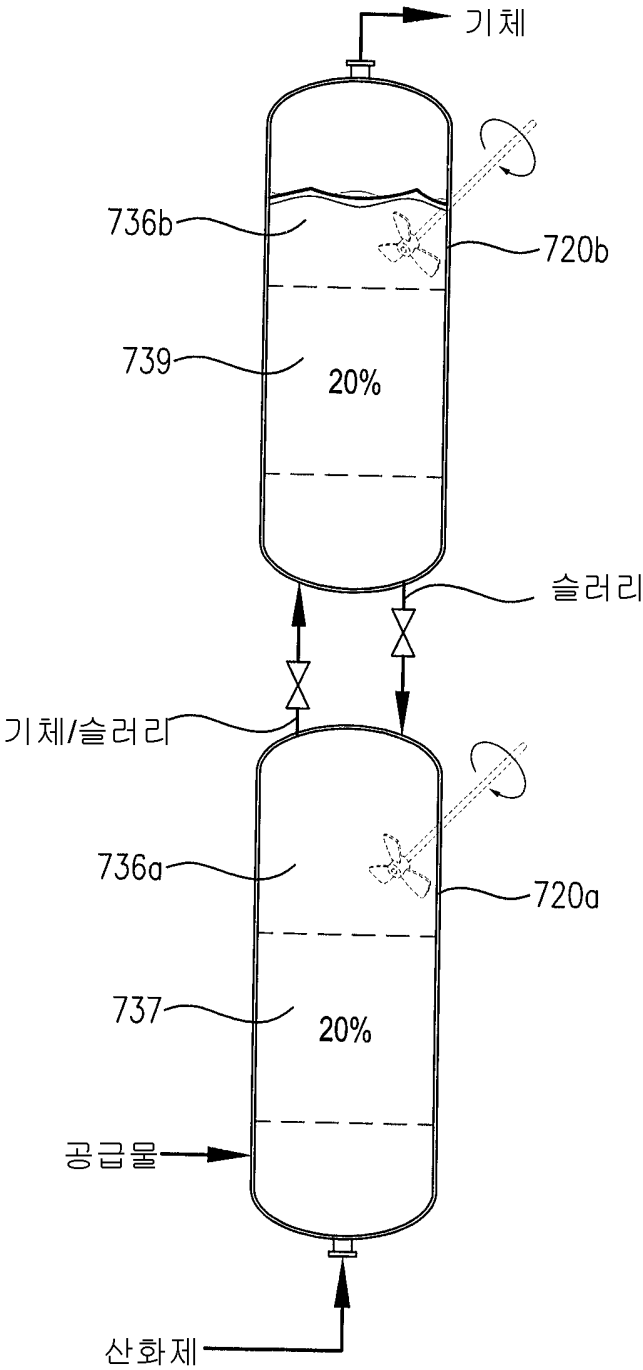
도면28



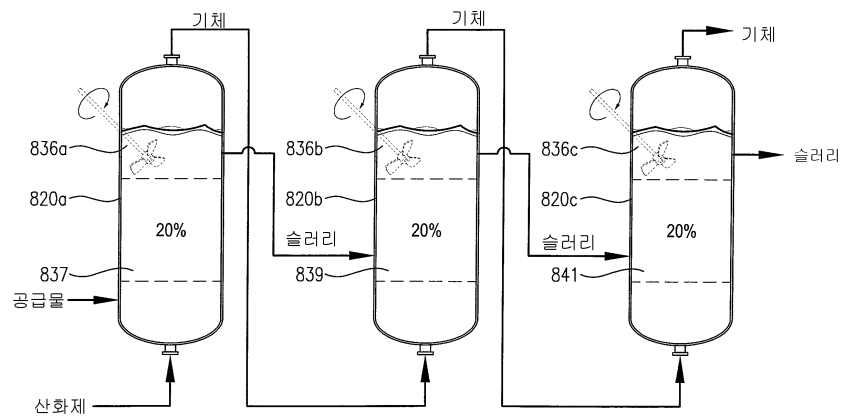
도면29



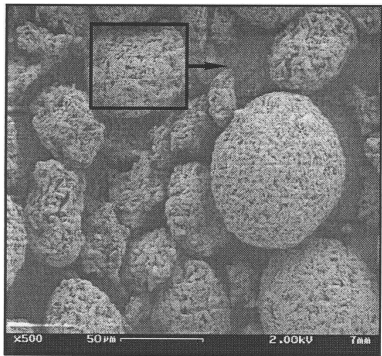
도면30



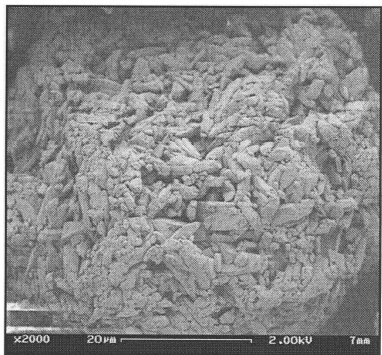
도면31



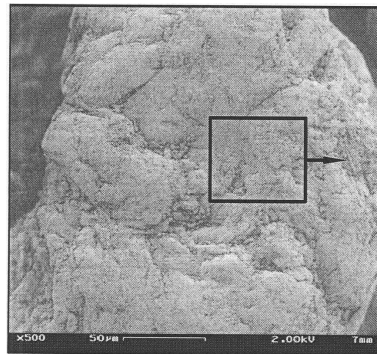
도면32A



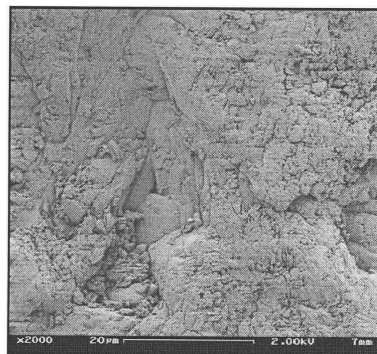
도면32B



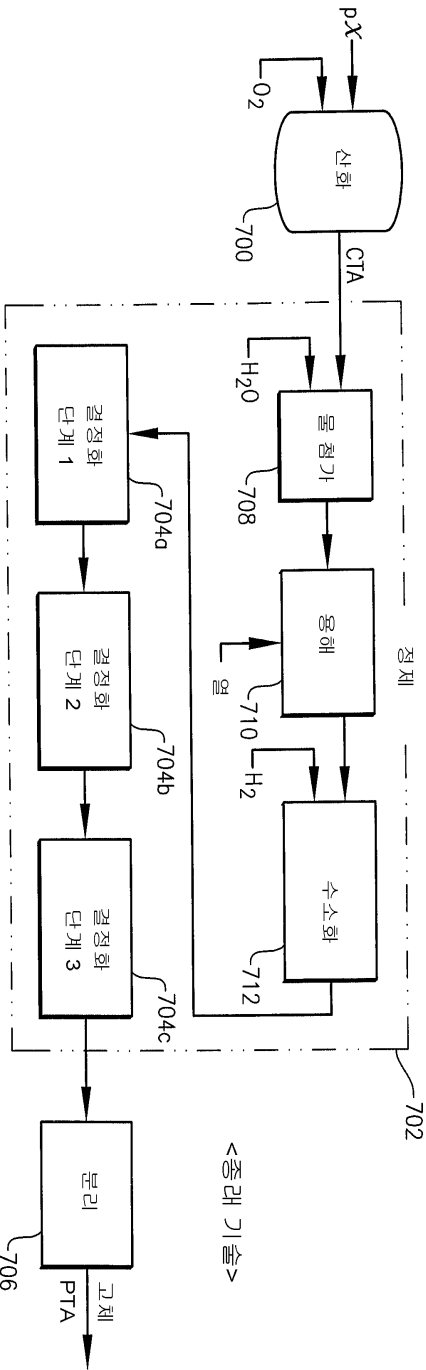
도면33A



도면33B



도면34



도면35

