



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101005889 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 22

(21) 申请号 200580028540. X

B01J 19/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 08. 29

C07C 51/487 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 51/265 (2006. 01)

60/606, 806 2004. 09. 02 US

C07C 63/26 (2006. 01)

60/606, 585 2004. 09. 02 US

11/181, 214 2005. 07. 14 US

11/181, 449 2005. 07. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 02. 25

US 2002193630 A1, 2002. 12. 19, 全文.

US 5840965 A, 1998. 11. 24, 全文.

WO 9324441 A1, 1993. 12. 09, 全文.

WO 9218453 A1, 1992. 10. 29, 全文.

WO 9730963 A1, 1997. 08. 28, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 王东升

PCT/US2005/030832 2005. 08. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02006/028809 EN 2006. 03. 16

(73) 专利权人 奇派特石化有限公司

地址 墨西哥新莱昂州

(72) 发明人 R·林 M·德弗里德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吴娟 范赤

(51) Int. Cl.

B01J 10/00 (2006. 01)

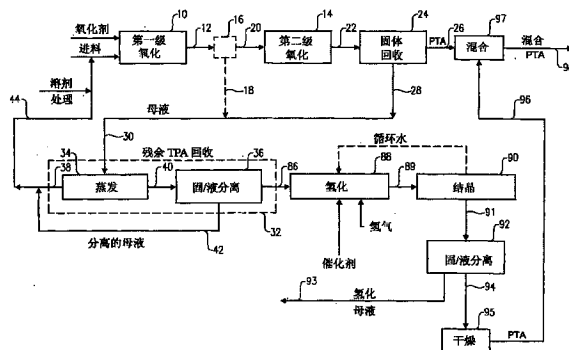
权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

芳族二羧酸的优化制备

(57) 摘要

本发明公开了一种更有效地制备芳族二羧酸(例如对苯二甲酸)的优化方法和装置。在一个实施方案中,所述方法/装置通过回收和纯化液相初始氧化浆料中存在的残余对苯二甲酸降低成本。在另一个实施方案中,所述方法/装置通过形成含有未氢化酸颗粒的最终混合产物降低与氢化有关的成本。



1. 一种方法,它包括:

(a) 提供含有固相和液相的浆料,其中所述的固相含有第一个量的对苯二甲酸,其中所述的液相含有第二个量的对苯二甲酸;

(b) 对至少一部分所述第一个量的对苯二甲酸进行氧化处理,从而生成经氧化处理的对苯二甲酸;和

(c) 对至少一部分所述第二个量的对苯二甲酸进行氢化处理,从而生成经氢化处理的对苯二甲酸。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述的方法还包括将至少一部分所述经氧化处理的对苯二甲酸与至少一部分所述经氢化处理的对苯二甲酸合并。

3. 权利要求 2 的方法,其中相互合并的所述经氧化处理的对苯二甲酸与所述经氢化处理的对苯二甲酸的重量比在约 10 : 1- 约 1,000 : 1 范围。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述的方法还包括在所述氢化处理步骤 (c) 前,回收所述第二个量的对苯二甲酸的固体颗粒。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述的回收包括蒸发至少一部分来自所述液相的母液,从而提供经浓缩的浆料。

6. 权利要求 4 的方法,其中所述的方法还包括将至少一部分经回收的固体颗粒溶解于溶剂,从而形成氢化溶液,其中所述的氢化处理步骤 (c) 包括对所述氢化溶液进行液相氢化,从而产生含有所述经氢化处理的对苯二甲酸的经氢化的溶液。

7. 权利要求 6 的方法,其中所述的方法还包括回收来自所述经氢化的溶液的所述经氢化处理的对苯二甲酸的固体颗粒。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述的方法还包括回收所述经氧化处理的对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述的方法还包括将至少一部分所述经氢化处理的对苯二甲酸的经回收颗粒与至少一部分所述经氧化处理的对苯二甲酸的经回收颗粒合并。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述的提供步骤 (a) 包括在初始氧化反应器中氧化可氧化化合物,其中步骤 (b) 在与所述初始氧化反应器分开的第二级氧化反应器中进行。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述的可氧化化合物是对二甲苯,其中所述的液相含有酸组分和氧化催化剂,其中所述的酸组分是乙酸,其中所述的氧化催化剂包含钴、钼和 / 或溴。

11. 一种方法,它包括:

(a) 提供一些粗酸颗粒;

(b) 对第一部分的所述粗酸颗粒进行氢化处理,从而生成经氢化处理的酸;和

(c) 将未经氢化处理的第二部分的所述粗酸颗粒与至少一部分所述经氢化处理的酸合并,从而产生混合酸。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述的粗酸颗粒是粗对苯二甲酸颗粒,其中所述的经氢化处理的酸是经纯化的对苯二甲酸。

13. 权利要求 11 的方法,其中所述的方法还包括由至少一部分所述经氢化处理的酸形成经纯化的酸的固体颗粒,其中所述的合并步骤 (c) 包括将至少一部分所述粗酸颗粒和至少一部分所述经纯化的酸颗粒合并,从而形成所述混合酸。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述的氢化处理包括液相氢化,其中所述的经纯化的酸

颗粒经结晶形成。

15. 权利要求 11 的方法,其中所述的提供步骤 (a) 包括在氧化反应器中氧化对二甲苯,从而形成所述粗酸颗粒。

16. 权利要求 11 的方法,其中在所述的混合酸中,所述粗酸颗粒与所述经氢化处理的酸的重量比为至少约 0.01 : 1。

17. 权利要求 11 的方法,其中所述的经氢化处理的酸的 4-羧基苯甲醛 (4-CBA) 含量小于约 100ppmw,其中所述的粗酸颗粒的 4-CBA 含量至少约 600ppmw。

18. 权利要求 11 的方法,其中所述的经氢化处理的酸的 4-CBA 和 p-TAc 总含量小于 600ppmw,其中所述的粗酸的 4-CBA 和 p-TAc 总含量至少约 700ppmw。

19. 权利要求 11 的方法,其中所述的经氢化处理的酸的 B^* 值小于约 3.0,其中所述的粗酸的 B^* 值至少约 3.0。

20. 权利要求 11 的方法,其中所述的方法还包括将所述粗酸颗粒分流到所述第一部分和所述第二部分,其中所述第二部分与所述第一部分重量比在约 0.01 : 1- 约 4 : 1 范围。

21. 一种方法,它包括:

(a) 在初始氧化反应器中氧化对二甲苯,从而生成初始对苯二甲酸;

(b) 对所述初始对苯二甲酸的第一部分进行氢化处理,从而产生经氢化处理的对苯二甲酸;和

(c) 将至少一部分所述经氢化处理的对苯二甲酸与未经所述氢化步骤 (b) 的未氢化对苯二甲酸合并,其中所述的未氢化对苯二甲酸源自所述初始对苯二甲酸的第二部分。

22. 权利要求 21 的方法,其中所述的方法还包括在第二级氧化反应器中对至少一部分所述初始对苯二甲酸的第二部分进行氧化处理。

23. 权利要求 21 的方法,其中所述的方法还包括生成来自所述初始氧化反应器的初始浆料,其中所述的初始浆料由初始固相和初始液相形成,其中几乎全部所述初始对苯二甲酸的第一部分包含于所述初始液相,几乎全部所述初始对苯二甲酸的第二部分包含于所述初始固相。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述的方法还包括回收来自所述初始液相的残余对苯二甲酸颗粒。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述的方法还包括使至少一部分所述残余对苯二甲酸颗粒溶解于溶剂,从而形成残余溶液,其中氢化处理步骤 (b) 包括对至少一部分所述残余溶液进行液相氢化。

26. 权利要求 23 的方法,其中所述的方法还包括在第二级氧化反应器中对所述初始对苯二甲酸的第二部分进行氧化处理,其中在所述第二级氧化反应器中对至少一部分所述初始固相进行所述氧化。

27. 权利要求 26 的方法,其中所述的方法还包括产生来自所述第二级氧化反应器的第二级浆料,其中所述的第二级浆料由第二级固相和第二级液相形成,其中至少一部分所述初始对苯二甲酸的第一部分源自所述第二级液相。

28. 权利要求 21 的方法,其中在步骤 (c) 中合并的所述未氢化对苯二甲酸与所述经氢化处理的对苯二甲酸的重量比在约 10 : 1- 约 1,000 : 1 范围。

29. 一种方法,它包括:

- (a) 将液相介质引入蒸发区,其中所述的液相介质包含母液和对苯二甲酸;
- (b) 蒸发来自所述液相介质的至少一部分所述母液,从而形成经浓缩的介质,其中所述经浓缩的介质含有未蒸发部分的所述母液和几乎全部的所述对苯二甲酸;
- (c) 用洗涤介质置换至少一部分所述未蒸发母液,从而提供包含至少一部分所述洗涤介质和至少一部分所述对苯二甲酸的氢化介质;和
- (d) 对至少一部分所述氢化介质进行氢化处理,从而形成经氢化处理的介质。

30. 权利要求 31 的方法,其中所述的经浓缩的介质包含所述对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述的氢化介质包含至少一部分所述对苯二甲酸的固体颗粒,其中所述的方法还包括将至少一部分所述对苯二甲酸的固体颗粒溶解于所述洗涤介质中,从而提供氢化溶液,其中所述的氢化处理步骤 (d) 包括对至少一部分所述氢化溶液进行氢化,从而提供所述经氢化处理的介质,其中所述的方法还包括回收来自所述经氢化处理的介质的经氢化处理的对苯二甲酸固体颗粒。

31. 权利要求 31 的方法,其中所述的方法还包括产生来自初始氧化反应器的浆料,其中所述的浆料包含初始氧化液相和初始氧化固相,其中步骤 (a) 的至少一部分所述液相介质源自所述初始氧化液相。

32. 权利要求 31 的方法,其中所述的方法还包括回收源自所述初始氧化固相的未氢化对苯二甲酸颗粒,其中所述的方法还包括回收源自所述经氢化处理的介质的经氢化处理的对苯二甲酸颗粒,其中所述的方法还包括将至少一部分回收的未氢化对苯二甲酸颗粒与至少一部分回收的经氢化处理的对苯二甲酸颗粒合并,从而产生混合对苯二甲酸。

芳族二羧酸的优化制备

发明领域

[0001] 本发明主要涉及芳族二羧酸,例如对苯二甲酸的制备。本发明一方面涉及制备芳族二羧酸的更有效的方法和装置,另一方面涉及控制芳族二羧酸产物纯度的方法和装置。

[0002] 发明背景

[0003] 对苯二甲酸 (TPA) 是一种在用于生产聚酯薄膜、包装材料和瓶子的直链聚酯树脂的制备中的基本构成单元。用于制备这类聚酯树脂的 TPA 必须满足一定的最小纯度要求。

[0004] TPA 的纯化状态主要指不存在高浓度的 4-羧基苯甲醛 (4-CBA) 和对甲苯甲酸 (p-TAc), 它们大量存在于可经商业途径得到的粗级别 TPA 中。4-CBA 和 p-TAc 都是催化氧化对二甲苯制备 TPA 时形成的部分氧化产物。TPA 的纯化形式也指不存在赋予粗原料特有黄色的发色体。发色体是具有偶苯醌、茛酮和 / 或蒽醌结构的芳族化合物。4-CBA 和 p-TAc 特别不利于聚合过程,因为在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的制备中,它们在 TPA 和乙二醇之间的缩合反应期间起到链终止剂的作用。

[0005] 在制备 TPA 的典型工艺中,将浆料从初级氧化反应器中引出。浆料含有液态母液和固态粗对苯二甲酸 (CTA) 颗粒。CTA 颗粒通常从液态母液中分离后经纯化而产生纯对苯二甲酸 (PTA)。经分离的母液通常经处理除去废料,再回收到初级氧化反应器中。尽管在初级氧化反应器中生成的大部分 TPA 以固态 CTA 颗粒出现,但在初级氧化反应器中生成的小部分 TPA 仍存在于液态母液中。在常规工艺中,如果不经回收和纯化,液态母液中的 TPA 意味着潜在的产率损失。

[0006] 纯化 CTA 以产生 PTA 的一种常规方法是用氢化处理,其中 4-CBA 被氢化成 p-TAc, 发色体被氢化成无色固体化合物。为了通过氢化实现纯化,往往将固态 CTA 颗粒溶解于溶剂 (例如水) 中,在氢化催化剂的存在下,对所生成的溶液进行液相氢化。尽管能有效减少黄色,但通过氢化进行的纯化比较昂贵,因为它消耗能源、氢、水和催化剂。因此,从运行成本的观点看,希望将制备适当纯度的 TPA 固体所需的氢化量减到最小。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的一个实施方案涉及一种方法,它包括下列步骤:(a) 提供含有固相和液相的浆料,其中的固相含有第一个量的对苯二甲酸,其中的液相含有第二个量的对苯二甲酸;(b) 对至少一部分的第一个量的对苯二甲酸进行氧化处理,从而生成经氧化处理的对苯二甲酸;和 (c) 对至少一部分的第二个量的对苯二甲酸进行氢化处理,从而生成经氢化处理的对苯二甲酸。

[0009] 本发明的另一实施方案涉及一种方法,它包括下列步骤:(a) 对初始氧化反应器中的对二甲苯进行氧化,从而生成初始对苯二甲酸;(b) 对初始对苯二甲酸的第一部分进行氢化处理,从而生成经氢化处理的对苯二甲酸;和 (c) 将至少一部分经氢化处理的对苯二甲酸与未经步骤 (b) 的氢化作用的未氢化对苯二甲酸合并,其中的未氢化对苯二甲酸源自初始对苯二甲酸的第二部分。

[0010] 本发明的又一实施方案涉及一种方法,它包括下列步骤:(a) 将液相介质引入蒸发区域,其中的液相介质包括母液和对苯二甲酸;(b) 从液相介质蒸发至少一部分母液,从

而形成浓缩介质,其中的浓缩介质包括母液的未蒸发部分和几乎所有的对苯二甲酸;(c)用洗涤介质置换至少一部分未蒸发母液,从而提供含有洗涤介质和对苯二甲酸的氢化介质;和(d)对至少一部分氢化介质进行氢化处理,从而形成经氢化处理的介质。

[0011] 本发明的再一实施方案涉及一种装置,它包括初始氧化反应器、任选的第二级氧化反应器、固/液分离器、氢化系统和混合区域。初始氧化反应器有初始反应器出口。任选的第二级氧化反应器有第二级反应器入口和第二级反应器出口。第二级反应器入口与初始反应器出口相连。固/液分离器有分离器入口、经分离的固体出口和经分离的液体出口。分离器入口与初始反应器出口和/或第二级反应器出口相连。氢化系统有氢化系统入口和氢化系统出口。氢化系统入口与经分离的液体出口相连。混合区域有经氢化的固体入口、未经氢化的固体入口和混合固体出口。经氢化的固体入口与氢化系统出口相连,而未经氢化的固体入口与经分离的固体出口相连。

[0012] 附图简述

[0013] 图1是说明对苯二甲酸制备系统的工艺流程图,其中主要部分的对苯二甲酸经氧化处理纯化,残余部分的对苯二甲酸经氢化处理纯化。

[0014] 图2是压滤器的示意图,它可用于帮助从经一个或多个氧化反应器生成的液态母液中回收残余的对苯二甲酸。

[0015] 图3是说明混合对苯二甲酸的制备系统的工艺流程图,其中的混合对苯二甲酸通过将一些经纯化/氢化的对苯二甲酸和一些粗/未氢化的对苯二甲酸合并形成。

[0016] 发明详述

[0017] 图1说明本发明的一个实施方案,其中通过氧化处理和氢化处理纯化在初级/初始氧化反应器10中生成的对苯二甲酸(TPA)。在图1所示实施方案的第一步中,将含有可氧化化合物(例如对二甲苯)、溶剂(例如乙酸+水)和催化剂体系(例如Co+Mn+Br)的液相为主的进料流引入初级氧化反应器10。将含有分子氧的气相为主的氧化剂流也引入初级氧化反应器10。液相和气相进料流在氧化反应器10中形成多相反应介质。可氧化化合物在反应器10中的反应介质的液相中被部分氧化。

[0018] 初级氧化反应器10优选带搅拌的反应器。可用本领域已知的任何手段为氧化反应器10中的反应介质提供搅拌。用于本文的术语“搅拌”指在反应介质中造成流体流动和/或混合的机件。在一个实施方案中,初级氧化反应器10是装有机机械搅拌反应介质的装置的机械搅拌反应器。用于本文的术语“机械搅拌”指由逆着反应介质或在其中的刚性或柔性元件的物理运动所产生的反应介质的搅动。例如,可通过置于反应介质中的内部搅拌器、桨、振动器或声频膜的旋转、摆动和/或振动提供机械搅拌。在本发明的优选实施方案中,初级氧化反应器10是泡罩塔反应器。用于本文的术语“泡罩塔反应器”指促进多相反应介质中的化学反应的反应器,其中主要通过气泡穿过反应介质向上运动提供反应介质的搅拌。用于本文的术语“多数”、“主要”和“为主”意指大于50%。

[0019] 被引入初级氧化反应器10的液相进料流中存在的可氧化化合物优选包含至少一个烃基。可氧化化合物更优选芳族化合物。可氧化化合物还更优选具有至少一个附着烃基或至少一个附着取代烃基或至少一个附着杂原子或至少一个附着羧酸官能团($-COOH$)的芳族化合物。可氧化化合物甚至更优选具有至少一个附着烃基或至少一个附着取代烃基的芳族化合物,各附着基团包含1-5个碳原子。可氧化化合物进一步优选具有两个附着基团

的芳族化合物,各附着基团包含一个碳原子并由甲基和 / 或取代甲基和 / 或至多一个羧酸基组成。可氧化化合物甚至还更加优选对二甲苯、间二甲苯、对甲苯甲醛、间甲苯甲醛、对甲苯甲酸、间甲苯甲酸和 / 或乙醛。可氧化化合物最优选对二甲苯。

[0020] 本文所述的“烃基”是只与氢原子或其它碳原子相连的至少一个碳原子。本文所述的“取代烃基”是与至少一个杂原子和至少一个氢原子相连的至少一个碳原子。本文所述的“杂原子”是不同于碳和氢原子的所有原子。本文所述的芳族化合物包含优选具有至少 6 个碳原子,更优选仅有碳原子作为环部分的芳环。这类芳环的适当实例包括,但不限于,苯、联苯、三联苯、萘和基于碳的稠合芳环。

[0021] 被引入初级氧化反应器 10 的液相进料流中存在的可氧化化合物的量优选在约 2- 约 40% 重量的范围,更优选在约 4- 约 20% 重量的范围,最优选在 6-15% 重量的范围。

[0022] 被引入初级氧化反应器 10 的液相进料流中存在的溶剂优选包含酸组分和水组分。优选存在于液相进料流中的溶剂的浓度在约 60- 约 98% 重量范围,更优选在约 80- 约 96% 重量范围,最优选在 85-94% 重量范围。溶剂的酸组分优选具有 1-6 个碳原子,优选 2 个碳原子的有机低分子量一元羧酸。溶剂的酸组分最优选乙酸。优选酸组分占溶剂的至少约 75% 重量,更优选占溶剂的至少约 80% 重量,最优选占溶剂的 85-98% 重量,余量为水。

[0023] 被引入初级氧化反应器 10 的液相进料流也可包括催化剂体系。催化剂体系优选可促进可氧化化合物部分氧化的、均匀的液相催化剂体系。催化剂体系更优选包含至少一种多价过渡金属。多价过渡金属还更优选包含钴。催化剂体系甚至更优选包含钴和溴。催化剂体系最优选包含钴、溴和锰。

[0024] 当钴存在于催化剂体系中时,存在于液相进料流中的钴的量优选使液相反应介质中钴的浓度维持在每百万约 300- 约 6,000 重量份 (ppmw) 的范围,更优选在约 700- 约 4,200ppmw 的范围,最优选在 1,200-3,000ppmw 的范围。当溴存在于催化剂体系中时,存在于液相进料流中的溴的量使液相反应介质中溴的浓度维持在约 300- 约 5,000ppmw 的范围,更优选在约 600- 约 4,000ppmw 的范围,最优选在 900-3,000ppmw 的范围。当锰存在于催化剂体系中时,存在于液相进料流中的锰的量优选使液相反应介质中锰的浓度维持在约 20- 约 1,000ppmw 的范围,更优选在约 40- 约 500ppmw 的范围,最优选在 50-200ppmw 的范围。

[0025] 被引入初级氧化反应器 10 的催化剂体系中钴与溴的重量比 (Co : Br) 优选在约 0.25 : 1- 约 4 : 1 的范围,更优选在约 0.5 : 1- 约 3 : 1 的范围,最优选在 0.75 : 1-2 : 1 的范围。被引入的催化剂体系中钴与锰的重量比 (Co : Mn) 优选在约 0.3 : 1- 约 40 : 1 的范围,更优选在约 5 : 1- 约 30 : 1 的范围,最优选在 10 : 1-25 : 1 的范围。

[0026] 氧化期间,优选以至少约 5,000 千克 / 小时的速度,更优选以约 10,000- 约 80,000 千克 / 小时范围的速度,最优选以 20,000-50,000 千克 / 小时范围的速度,将可氧化化合物 (例如对二甲苯) 连续引入初级氧化反应器 10。氧化期间,优选进入氧化反应器 10 的溶剂的质量流量与可氧化化合物的质量流量的比保持在约 2 : 1- 约 50 : 1 的范围,更优选在约 5 : 1- 约 40 : 1 的范围,最优选在 7.5 : 1-25 : 1 的范围。

[0027] 被引入初级氧化反应器 10 的气相为主的氧化剂流优选包含约 5- 约 40 摩尔% 的分子氧,更优选约 15- 约 30 摩尔% 的分子氧,最优选 18-24 摩尔% 的分子氧。氧化剂流的余量优选主要由对氧化呈惰性的一种或几种气体 (例如氮气) 构成。氧化剂流更优选基本

上由分子氧和氮组成。氧化剂流最优选包含约 21 摩尔%的分子氧和约 78- 约 81 摩尔%的氮的干燥空气。在本发明的备选实施方案中,氧化剂流可包含实质上纯的氧。

[0028] 在初级氧化反应器 10 中的液相氧化期间,优选以提供略微超过化学计算的氧需求量的分子氧的量,将氧化剂流引入反应器 10。因此,优选进入反应器 10 的氧化剂流(例如空气)的质量流量与可氧化化合物(例如对二甲苯)的质量流量的比保持在约 0.5 : 1- 约 20 : 1 的范围,更优选在约 1 : 1- 约 10 : 1 的范围,最优选在 2 : 1-6 : 1 的范围。

[0029] 在反应器 10 中进行的液相氧化反应优选生成固体的沉淀反应。反应器 10 中进行的液相氧化反应更优选使至少约 10%重量的被引入氧化反应器 10 的可氧化化合物(例如对二甲苯)在反应介质中形成固体(例如 CTA 颗粒)。液相氧化反应还更优选使至少约 50%重量的可氧化化合物在反应介质中形成固体。液相氧化反应最优选使至少 90%重量的可氧化化合物在反应介质中形成固体。反应介质中的固体总量优选保持在约 5- 约 40%重量的范围,更优选在约 10- 约 35%重量的范围,最优选在 15-30%重量的范围。

[0030] 在氧化反应器 10 中的氧化期间,多相反应介质优选保持在约 125- 约 225℃范围,更优选在约 150- 约 180℃范围,最优选在 155-165℃范围的升高的温度下。氧化反应器 10 中的顶压优选保持在约 1- 约 20bar 绝压 (bara) 范围,更优选在约 3.5- 约 13bara 范围,最优选在 5.2-6.9bara 范围。

[0031] 如图 1 所示,粗产物浆料从初级氧化反应器 10 的出口经管路 12 引出。管路 12 中粗产物浆料的固相主要由粗对苯二甲酸 (CTA) 的固体颗粒形成。管路 12 中粗产物浆料的液相是包含至少一部分溶剂、催化剂体系和少量溶解的 TPA 的液态母液。存在于母液中的 TPA 的量优选少于从初级氧化反应器 10 排出的粗产物浆料中存在的总 TPA 的约 10%重量,更优选总 TPA 的约 0.1- 约 5%重量,最优选总 TPA 的 0.5-3%重量。管路 12 中的粗产物浆料的固体含量优选与上述初级氧化反应器 10 中反应介质的固体含量相同。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,管路 12 中的粗产物浆料被直接送至第二级氧化反应器 14 以通过氧化处理纯化。在备选实施方案中,在引入第二级氧化反应器 14 前,用任选的液体去除体系 16 从粗产物浆料中除去至少一部分液态母液。液体去除体系 16 可采用各种不同装置从管路 12 中的粗产物浆料中去除 / 分离至少一部分母液。例如,液体去除体系 16 可以是液体交换体系,它从粗产物浆料中分离至少一部分母液,然后用清洁的置换溶剂置换至少一部分被去除的母液。可采用适宜的固 / 液分离器,例如,沉降式离心机、转盘式离心机、带式过滤器或旋转式真空过滤器,在液体去除体系 16 中完成从固体中分离母液。当采用液体去除体系 16 时,被去除的母液通过管路 18 以进一步处理(下面详细描述),而所生成的粗产物浆料经过管路 20 到达第二级氧化反应器 14。

[0033] 在第二级氧化反应器 14 中,经氧化处理对粗产物浆料进行纯化。第二级氧化反应器 14 优选带搅拌的反应器,最优选机械搅拌的反应器。向第二级氧化反应器 14 提供第二级氧化剂流以提供第二级氧化所需的分子氧。如需要,也可加入额外的催化剂。被引入第二级氧化反应器 14 的粗产物浆料含有大量杂质,例如 4- 羧基苯甲醛 (4-CBA) 和对甲苯甲酸 (p-TAc)。第二级氧化反应器 14 中的氧化处理优选将绝大部分 4-CBA 和 p-TAc 氧化成 TPA。

[0034] 优选第二级氧化反应器 14 中的氧化温度比初级氧化反应器 10 中的氧化温度高至少约 10℃,更优选高约 20- 约 80℃,最优选高 30-50℃。可通过向第二级氧化反应器提供汽

化溶剂并使汽化溶剂在其中冷凝,提供第二级氧化反应器 14 的运行所需的额外热量。第二级氧化反应器中的氧化温度优选保持在约 175-约 250℃的范围,更优选在约 185-约 230℃的范围,最优选在 195-210℃的范围。第二级氧化反应器 14 中的氧化压力优选保持在约 2-约 30bara 的范围,更优选在约 4.5-约 18.3bara 的范围,最优选在 13.4-17.2bara 的范围。

[0035] 经氧化处理的浆料经管路 22 从第二级氧化反应器 14 排出。经氧化处理的浆料的固相主要由纯化的对苯二甲酸 (PTA) 颗粒形成,而液相由经氧化处理的母液形成。管路 22 中的经氧化处理的浆料的固体含量范围优选在与上面对管路 12 中的粗产物浆料的固体含量所述的相同的范围。

[0036] 将管路 22 中经氧化处理的浆料送到固体回收体系 24 以除去经氧化处理的母液和回收固体 PTA 颗粒。固体回收体系优选包括至少一个固 / 液分离器和至少一个干燥器。用作固体回收体系 24 一部分的固 / 液分离器可以是任何常规固 / 液分离器,例如,沉降式离心机、转盘式离心机、带式过滤器或旋转式真空过滤器。在固 / 液分离器中分离的固体然后可用本领域已知的任何适当干燥器干燥。经回收、干燥的 PTA 固体经管路 26 从固体回收体系排出。被分离的经氧化处理的母液经管路 28 从固体回收体系 24 排出。

[0037] 管路 28 中的被分离的母液可与管路 18 中任选分离的母液 (如果存在) 合并。含有少量残余 TPA 的管路 30 中的合并母液流可送至残余 TPA 回收体系 32。残余 TPA 回收优选包括至少一个蒸发器 34 和一个固 / 液分离器 36。蒸发器 34 可用来从母液中除去绝大部分溶剂 (例如乙酸和水)。被蒸发的溶剂经管路 38 被排出蒸发器 34。蒸发器 34 优选包括在大于或等于大气压 (例如 1-10 大气压) 下操作的第一蒸发区和在真空条件下操作的第二蒸发区。第二蒸发区优选将温度保持在约 10-约 100℃的范围,更优选在约 20-约 70℃的范围,最优选在 30-50℃的范围。优选至少约 25% 重量的被引入蒸发器 34 的母液被蒸发并经管路 38 排出,更优选至少约 50% 重量的被引入蒸发器 34 的母液被蒸发并经管路 38 排出,最优选 75-99% 重量范围的被引入蒸发器 34 的母液被蒸发并经管路 38 排出。

[0038] 经浓缩的浆料经管路 40 从蒸发器 34 排出。管路 40 中的经浓缩的浆料优选含有多于约 10% 重量的固体 TPA 颗粒和少于 90% 重量的液体。管路 40 中的经浓缩的浆料优选含有少于约 10% 重量的经管路 12 从初级氧化反应器排出的总 TPA,更优选含有约 0.1-约 5% 重量范围的来自反应器 10 的总 TPA,最优选含有 0.5-3% 重量范围的来自反应器 10 的总 TPA。

[0039] 管路 40 中的经浓缩的浆料被引入固 / 液分离器 36,几乎全部的残存液态母液在此从经浓缩的浆料中除去。被除去的母液经管路 42 从固 / 液分离器 36 排出,随后与经蒸发的母液在管路 38 中合并。虽然合并母液的一部分可从流程中除去,但管路 44 中的合并母液然后可经由与被引入反应器 10 的液相进料流合并再循环至初级氧化反应器 10。

[0040] 固 / 液分离器 36 优选采用类似于图 2 所示装置的转鼓压滤器。图 2 的转鼓压滤器包括外壳 50 和可转动地置于外壳 50 内的转鼓过滤器 52。外壳 50 的内侧和转鼓过滤器 52 的外侧之间界定了一个环状空间。该环状空间被密封件 54a、b、c、d、e、f 分成多个离散区域。密封件 54a 和 54b 之间的环状空间界定了过滤区 56。密封件 54b 和 54e 之间的环状空间界定了洗涤区 58。密封件 54e 和 54f 之间的环状空间界定了干燥 / 脱水区 60。外壳 50 在密封件 54f 和 54a 之间是开放的。外壳 50 的开放部分包括排放区 62 和滤布洗涤

区 64。

[0041] 参见图 2, 转鼓过滤器 52 确定了位于鼓外围的大量滤槽 66。各滤槽 66 的底部由过滤器介质 (例如合成布、单层金属或多层金属) 形成。通过产生横穿过滤器介质的压力差造成流经过滤器介质的流体流。每个滤槽 66 有各自的出口以朝着转鼓过滤器 52 的转轴向内排出液体。轴向排列的滤槽 66 的出口装有歧管。歧管 (未标出) 随着转鼓过滤器 52 转动, 并与维修 / 控制头 (未标出) 相通, 该维修 / 控制头以使从区域 56、58、60 排出的流体保持分开的方式, 收集来自歧管的流体。

[0042] 外壳 50 确定了与过滤区 56 相通的经浓缩的浆料入口 68、与洗涤区 58 相通的洗液进料口 70 和与干燥 / 脱水区 60 相通的干燥气体入口 72。洗涤区 58 被密封件 54c 和 54d 分为初始洗涤区 74、中间洗涤区 76 和最终洗涤区 78。将外壳 50 和转鼓过滤器 52 设定为允许从初始洗涤区 74 排出的滤液进入中间洗涤区 76, 从中间洗涤区 76 排出的滤液进入最终洗涤区 78。

[0043] 运行时, 管路 40 中的经浓缩的浆料经浆料入口 68 进入过滤区 56, 在旋转滤鼓 52 外围的滤槽 66 中形成滤饼 80。在过滤区 56, 液态母液从各滤槽 66 的底部径向向内排出。从过滤区 56 收集的母液可经管路 42 从装置中排出。在滤区 56 得到首选高度的滤饼 80 之后, 转鼓过滤器 52 旋转, 滤饼 80 进入洗涤区 58。

[0044] 在洗涤区 58, 用经洗液进料口 70 进入初始洗涤区 74 的洗涤进料洗涤滤饼 80。洗涤进料优选主要由水形成。最优选洗涤进料基本由水组成。然后, 来自初始洗涤区 74 的洗涤滤液被送至中间洗涤区 76, 来自中间洗涤区 76 的洗涤滤液被送至最终洗涤区 78。接着, 洗涤滤液可经管路 84 从装置排出。在本发明的一个实施方案中, 管路 84 中的洗涤滤液被并入管路 42 中的经过滤的母液中。在洗涤区 58 适当洗涤之后, 转鼓过滤器 52 旋转, 滤饼 80 进入干燥 / 脱水区 60。

[0045] 在干燥 / 脱水区 60, 通过使经气体入口 72 进入的干燥气体通过经洗涤的滤饼 80, 从经洗涤的滤饼 80 除去液体。通过经洗涤的滤饼 80 的气流经管路 85 作为湿汽排出装置。滤饼 80 在区域 60 干燥 / 脱水后, 转鼓过滤器 52 旋转, 经干燥的滤饼 80 进入排放区 62。

[0046] 在排放区 62 中, 滤饼 80 从转鼓过滤器 52 脱离, 并经管路 86 排出装置。然后, 旋转滤鼓 52 旋转进入滤布洗涤区 64, 残留于滤槽 66 中的固体颗粒在此被除去。

[0047] 可用作固 / 液分离器 36 的适当压滤器是 BHS-FEST™, 可购自 BHS-WERK, Sonthofen, D-8972, Sonthofen, West Germany。然而, 本领域已知的其它压滤器也能起到图 1 的固 / 液分离器 36 所需要的作用。其它适用装置的实例包括, 例如带式过滤器、压滤机、离心分离机、叶片式压滤机和交叉流过滤机。在本发明的一个实施方案中, 固 / 液分离器与 2004 年 6 月 23 日提交的美国专利申请系列号 10/874, 419 中所述的压滤器具有基本相同的构造和操作参数, 通过引用将该专利申请的全部公开内容结合到本文中。

[0048] 参照图 1, 优选经管道 86 排出固 / 液分离器 36 的固体是残余 TPA 固体, 它们源自从初级氧化反应器 10 和 / 或第二级氧化反应器 14 排出的液相浆料。管路 86 中的这些残余 TPA 颗粒在氢化体系 88 中经氢化处理纯化。氢化体系 88 可包括一个或多个容器 / 区域。氢化体系 88 优选包括初始溶解区 / 容器, 残余的 TPA 固体在此与升高温度的溶剂 (优选水) 合并, 从而使残余的 TPA 固体溶解于溶剂中。溶剂和残余的 TPA 颗粒优选以约 0.5 : 1- 约 50 : 1 范围, 更优选约 1 : 1- 约 10 : 1 范围, 最优选 1.5 : 1-5 : 1 范围的溶剂 : TPA 重

量比合并。

[0049] 在残余的 TPA 颗粒溶解于溶剂后,将所得溶液引入氢化系统 88 的氢化区域 / 容器,在此,溶液在足以使其中存在的某些杂质氢化(例如,4-CBA 氢化为 p-TAc 和 / 或茚酮氢化为茚)的条件下,与氢和氢化催化剂接触。在本发明的优选实施方案中,在约 200- 约 400℃ 范围,更优选在约 250- 约 350℃ 范围,最优选在 260-320℃ 范围的温度下进行氢化处理。氢化区域 / 容器中的压力优选保持在约 5- 约 200bara 范围,更优选在约 10- 约 150bara 范围,最优选在 46.9-113bara 范围。氢化的平均空速优选保持在约 150- 约 2,500 千克溶液 / 小时 / 立方米催化剂床 (kg/hr/m^3) 范围,更优选在约 300- 约 1,500 kg/hr/m^3 范围,最优选在 450-850 kg/hr/m^3 范围。进入氢化区域 / 容器的氢与进入氢化区域 / 容器的残余 TPA 的摩尔比优选在约 5 : 1- 约 500 : 1 范围,更优选在约 10 : 1- 约 300 : 1 范围,最优选在 20 : 1-250 : 1 范围。用于氢化区域 / 容器的氢化催化剂优选附载于常规催化剂载体上的 VIII 族贵金属。

[0050] 在氢化体系 88 氢化处理后,所生成的经氢化处理的溶液用管路 89 送至结晶体系 90,溶液在此于至少一个结晶器中结晶。在结晶体系 90 中,经氢化的溶液的温度被降低至约 100- 约 200℃ 范围,更优选约 120- 约 185℃ 范围,最优选 140-175℃ 范围的结晶温度。结晶体系 90 中降低的温度基本上使所有溶解于经氢化处理的溶液的 TPA 结晶,从而形成经纯化 / 氢化的对苯二甲酸(即 PTA)的固体颗粒。

[0051] 将来自结晶体系 90 的两相(浆料)流出物用管路 91 送至固 / 液分离器 92 以分离固体和液体部分。经分离的液体部分(即氢化母液)用管路 93 送去进一步处理。将来自分离器 92 的经分离的固体 PTA 用管路 94 送到一个或多个常规干燥器 95 中进行干燥。所生成的干燥的经氢化处理的 PTA 颗粒用管路 96 送至混合区域 97,至少一部分来自管路 96 的经氢化处理的 PTA 颗粒在此与至少一部分来自管路 26 的经氧化处理的 PTA 合并。

[0052] 经管路 98 由混合区域 97 生成含有经氧化和氢化处理的 PTA 的混合 PTA。由混合区域 97 生成的混合 PTA 中经氧化处理的 PTA 与经氢化处理的 PTA 的重量比优选在约 10 : 1- 约 1,000 : 1 范围,更优选在约 20 : 1- 约 500 : 1 范围,最优选在 50 : 1-250 : 1 范围。在本发明的一个实施方案中,经管路 22 从第二级氧化反应器 14 排出的固相浆料中存在的几乎全部 TPA 随后被引入混合区域 97,同时,经管路 89 从氢化体系 88 排出的经氢化处理的溶液中的几乎全部 TPA 随后也被引入混合区域 97。在该实施方案中,从第二级氧化反应器 14 排出的经氧化处理的 PTA 颗粒与从氢化体系 88 排出的经氢化处理的 PTA 的重量比与上述最终的混合 PTA 产物中经氧化处理的 PTA 与经氢化处理的 PTA 的重量比相同。

[0053] 图 3 图示本发明的一个实施方案,其中对氧化反应器 100 中生成的初始 TPA 的第一部分进行氢化处理,氧化反应器 100 中生成的 TPA 的第二部分不经氢化处理,通过合并经氢化处理的 TPA(源自初始 TPA 的第一部分)和未经氢化的 TPA(源自 TPA 的第二部分)形成混合 TPA 产物。

[0054] 如图 3 所示,在流程的第一步中,含有可氧化化合物(例如对二甲苯)、溶剂(例如乙酸 + 水)和催化剂体系(例如 $\text{Co} + \text{Mn} + \text{Br}$)的液相为主的进料流被引入氧化反应器 100。含有分子氧的气相为主的氧化剂流也被引入反应器 100。液相和气相进料流在反应器 100 中形成多相反应介质。可氧化化合物在反应器 100 中的液相反应介质中被部分氧化。

[0055] 氧化反应器 100 优选带搅拌反应器。可经本领域已知的任何途径对氧化反应器 100 中的反应介质提供搅拌。在本发明的一个优选实施方案中,氧化反应器 100 是装有机机械搅拌反应介质的装置的机械搅拌反应器(例如连续搅拌釜反应器)。在本发明的一个备选实施方案中,氧化反应器 100 是泡罩塔反应器。

[0056] 引入图 3 的氧化反应器 100 的液相进料流和气相氧化剂流优选与引入图 1 的初级氧化反应器 10 的液相进料流和气相进料流基本相同。此外,优选以与上述图 1 的初级氧化反应器 10 基本相同的方式操作图 3 的氧化反应器 100。不过,当图 3 的氧化反应器 100 是机械搅拌反应器时,氧化反应器 100 中多相反应介质优选保持在约 150-约 300℃ 范围,更优选在约 175-约 250℃ 范围,最优选在 190-225℃ 范围的升高的温度下。氧化反应器 100 中的顶压优选保持在约 1-约 20bar 表压 (barg) 范围,更优选在约 2-约 12barg 范围,最优选在 4-8barg 范围。

[0057] 如图 3 中所示,含有粗氧化产物(例如 CTA)的固体颗粒的浆料从氧化反应器 100 的出口引出。引出的浆料的固体含量优选在约 5-约 40% 重量范围,更优选在约 10-约 35% 重量范围,最优选在 15-30% 重量范围。从反应器 100 引出的浆料被引入固/液分离器 102,浆料在此经固/液分离。分离器 102 可为任何常规的固/液分离设备,包括例如,沉降式离心机、转盘式离心机、带式过滤器或旋转式真空过滤器。

[0058] 经固/液分离器 102 的液相出口排出的液态母液被引入催化剂回收体系 104。液态母液往往主要由溶剂和催化剂体系组成;不过,母液也可含有不希望的腐蚀/外来金属(例如铁、镍和铬)以及随时间不断积累的不希望的有机反应产物。催化剂回收体系 104 采用常规方法去除绝大部分存在于液态母液中的不希望的组分。如图 3 中所示,所生成的清洁的液体流可与被引入到氧化反应器 100 中的液相进料流合并。

[0059] 经固/液分离器 102 的固体出口排出的粗酸固体(例如 CTA)往往呈溶剂湿饼形式。任选地,一个或多个干燥器 103 可用来蒸发残余溶剂。CTA 的 4-CBA 含量往往大于约 600 重量份/百万 (ppmw)。更典型的是,粗酸固体的 4-CBA 含量在约 700-约 10,000ppmw 范围,最典型的是在 800-7,000ppmw 范围。粗酸固体的 p-TAc 含量往往大于约 150ppmw。更典型的是,粗酸固体的 p-TAc 含量在约 175-约 5,000ppmw 范围,最典型的是在 200-1,500ppmw 范围。粗酸固体中 4-CBA 和 p-TAc 的总含量往往大于约 700ppmw。更典型的是,粗酸固体中 4-CBA 和 p-TAc 总含量在约 850-约 10,000ppmw 范围,最典型的是在 1,000-5,000ppmw 范围。粗酸固体的 B* 值往往为至少 3,更典型的是,在约 3.5-约 10 范围,最典型的是在 4-8 范围。

[0060] 参照图 3,自固/液分离器 102(或任选的干燥器 103)排出的粗酸固体(例如 CTA)被引入分流器 105,固体在此被分成第一部分和第二部分。分流器 105 可以是分离固体的任何常规装置。粗酸固体的第一部分从分流器 105 的第一出口排出,接着在氢化体系 106 中纯化。粗酸固体的第二部分从分流器 105 的第二出口排出,未经氢化处理。优选至少约 1% 重量的在氧化反应器 100 中生成的粗酸固体(例如 CTA)从分流器 105 的第二出口排出,并未经氢化处理,更优选在约 3-约 60% 重量范围的粗酸固体未经氢化处理,最优选在 5-约 40% 重量范围的粗酸固体未经氢化处理。此外,优选粗酸固体的第二部分(未经氢化)与粗酸固体的第一部分(随后经氢化)的重量比在约 0.01 : 1-约 4 : 1 范围,更优选在约 0.05 : 1-约 2 : 1 范围,最优选在 0.1 : 1-1 : 1 范围。

[0061] 氢化体系 106 接收来自分流器 105 的粗酸固体的第一部分。氢化体系 106 可包括一个或多个容器 / 区域。优选氢化体系 106 包括初始溶解区域 / 容器,粗酸固体 (例如 CTA) 在此与升高温度的溶剂 (优选水) 合并,从而使粗酸固体溶解于溶剂。溶剂和粗酸颗粒优选以约 0.5 : 1- 约 50 : 1 范围,更优选约 1 : 1- 约 10 : 1 范围,最优选 1.5 : 1-5 : 1 范围的溶剂与粗酸重量比合并。

[0062] 在粗酸颗粒溶解于溶剂后,所生成的溶液被引入氢化体系 106 的氢化区域 / 容器,在此,溶液在足以使其中存在的某些杂质氢化 (例如 4-CBA 氢化成 p-TAc 和 / 或茚酮氢化成茚) 的条件下,与氢和氢化催化剂接触。在本发明的一个优选实施方案中,在约 200- 约 375℃ 范围,更优选在约 225- 约 300℃ 范围,最优选在 240-280℃ 范围的温度下,进行氢化处理。氢化区域 / 容器中的压力优选保持在约 2- 约 50barg 范围。氢化的平均空速优选保持在约 150- 约 2,500 千克溶液 / 小时 / 立方米催化剂床 (kg/hr/m³) 范围,更优选在约 300- 约 1,500kg/hr/m³ 范围,最优选在 450-850kg/hr/m³ 范围。进入氢化区域 / 容器的氢与进入氢化区域 / 容器的粗酸的摩尔比优选在约 5 : 1- 约 500 : 1 范围,更优选在约 10 : 1- 约 300 : 1 范围,最优选在 20 : 1-250 : 1 范围。氢化区域 / 容器中采用的氢化催化剂优选附载在常规催化剂载体上的 VIII 族贵金属。

[0063] 用氢化体系 106 氢化处理后,所生成的经氢化处理的溶液在包括至少一个结晶器的结晶体系 108 中结晶。在结晶体系 108 中,经氢化的溶液的温度被降低至在约 100- 约 200℃ 范围,更优选在约 120- 约 185℃ 范围,最优选在 140-175℃ 范围的结晶温度。结晶体系 108 中降低的温度使溶解于经氢化处理的溶液的几乎全部芳族二羧酸 (例如 TPA) 结晶,从而形成经纯化 / 氢化的酸的固体颗粒 (例如 PTA)。

[0064] 来自结晶体系 108 的两相 (浆料) 流出物之后在常规分离器 110 中经固 / 液分离。来自分离器 110 的分离的经纯化 / 氢化的酸固体 (例如 PTA) 接着于一个或多个常规干燥器 112 中干燥。

[0065] 从干燥器 112 排出的经纯化 / 氢化的酸固体 (例如 PTA) 的 4-CBA 含量优选小于等于约 100ppmw,更优选小于约 50ppmw,最优选小于 25ppmw。经纯化的酸固体的 p-TAc 含量优选小于约 500ppmw,更优选小于约 250ppmw,最优选小于 125ppmw。经纯化的酸固体中 4-CBA 和 p-TAc 的总含量优选小于约 700ppmw,更优选小于约 500ppmw,最优选小于 300ppmw。经纯化的酸固体的 B* 值优选小于约 3.0,更优选小于约 2.0,最优选小于 1.5。

[0066] 从干燥器 112 排出的经纯化 / 氢化的酸固体 (例如 PTA) 的 4-CBA 含量优选小于 80% 重量的从分离器 102 排出的粗 / 未氢化酸固体 (例如 CTA) 的 4-CBA 含量,更优选在约 5- 约 60% 重量范围的更少的 4-CBA,最优选在 10-40% 重量范围的更少的 4-CBA。经纯化的酸固体中 4-CBA 和 p-TAc 的总含量优选小于粗酸固体中 4-CBA 和 p-TAc 的总含量的 80% 重量,更优选在约 5- 约 60% 重量范围,最优选在 10-40% 重量范围。经纯化的酸固体的 B* 值优选小于粗酸固体的 B* 值的 80%,更优选在约 5- 约 60% 范围,最优选在 10-40% 范围。

[0067] 如图 3 中所示,从干燥器 112 排出的经纯化 / 氢化的酸固体 (例如 PTA) 的至少一部分在混合区域 / 容器 114 中与自分流器 105 排出的粗 / 未氢化酸固体 (例如 CTA) 的至少一部分合并。含有经纯化 / 氢化的固体酸颗粒和粗 / 未氢化固体酸颗粒的充分混合的混合酸 (例如混合 TPA) 于混合区域 / 容器 114 中形成,并从中排出。混合区域 / 容器 114 可以是具有接收经纯化 / 氢化的酸的入口、接收粗 / 未氢化酸的入口和排出混合酸的出口的

任何区域或容器。在一个实施方案中,混合区域 / 容器 114 配有搅拌器以确保所生成的混合酸充分混合。混合酸的纯度只是足以满足产品规格,而未必是纯的。与其中所有的最终酸产物事先经氢化处理的方法相比,由于不是最终产物中所有的酸都经氢化处理,因此减少了各种与氢化有关的成本。

[0068] 在混合区域 / 容器 114 中合并的经纯化 / 氢化的酸颗粒和粗 / 未氢化酸颗粒的具体量取决于经纯化的和粗酸颗粒中杂质的水平,以及最终产品规格所允许的杂质水平。在本发明的一个优选实施方案中,混合酸中粗 / 未氢化的酸颗粒与经纯化 / 氢化的酸颗粒的重量比在约 0.01 : 1- 约 4 : 1 范围,更优选在约 0.05 : 1- 约 2 : 1 范围,最优选在约 0.1 : 1- 约 1 : 1 范围。

[0069] 自混合区域 / 容器 114 排出的最终的混合酸(例如混合 TPA)产物的 4-CBA 含量优选至少约为从干燥器 112 排出的经纯化 / 氢化的酸(例如 PTA)的 4-CBA 含量的 105% 重量,更优选在约 110- 约 400% 重量范围,最优选在约 120- 约 200% 重量范围。混合酸产物的 p-TAc 含量优选至少约为经纯化 / 氢化的酸的 p-TAc 含量的 105% 重量,更优选在约 110- 约 400% 范围重量,最优选在约 120- 约 200% 重量范围。混合酸产物的 4-CBA 和 p-TAc 总含量优选至少为经纯化 / 氢化的酸的 4-CBA 和 p-TAc 总含量的约 105% 重量,更优选在约 110- 约 400% 重量范围,最优选在约 120- 约 200% 重量范围。混合酸产物的 B* 值优选至少为经纯化 / 氢化的酸的 B* 值的约 105%,更优选在约 110- 约 400 范围,最优选在约 120- 约 200 范围。

[0070] 发明人说明,对于本文提供的所有数值范围,范围的上下限可相互独立。例如,10-100 的数值范围指大于 10 和 / 或小于 100。因此,10-100 的范围支持大于 10 的权利要求限制(无上限)、小于 100 的权利要求限制(无下限)及完整的 10-100 范围(有上限和下限)。

[0071] 发明人还说明,本文所用的“相通”指允许固体和 / 或液体流动的直接或间接连接。例如,初级氧化反应器 10(图 1)的出口与固体回收体系 24 的入口“相通”,即使它们之间有中间装备(例如,第二级氧化反应器 114)。

[0072] 本发明已经特别参照其优选实施方案进行了详细描述,但应该理解,在本发明的精神和范围内,可进行各种变化和修改。

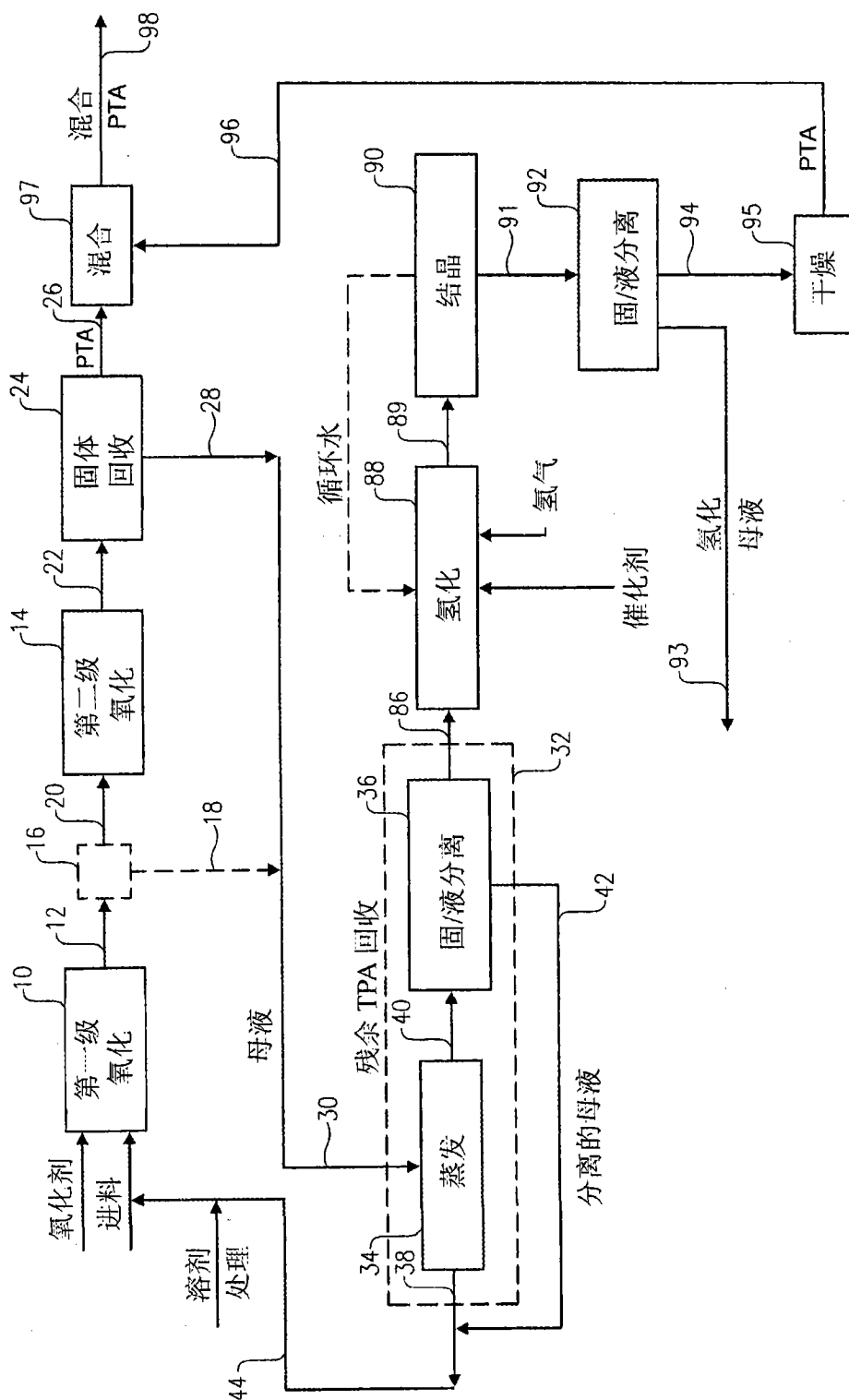


图 1

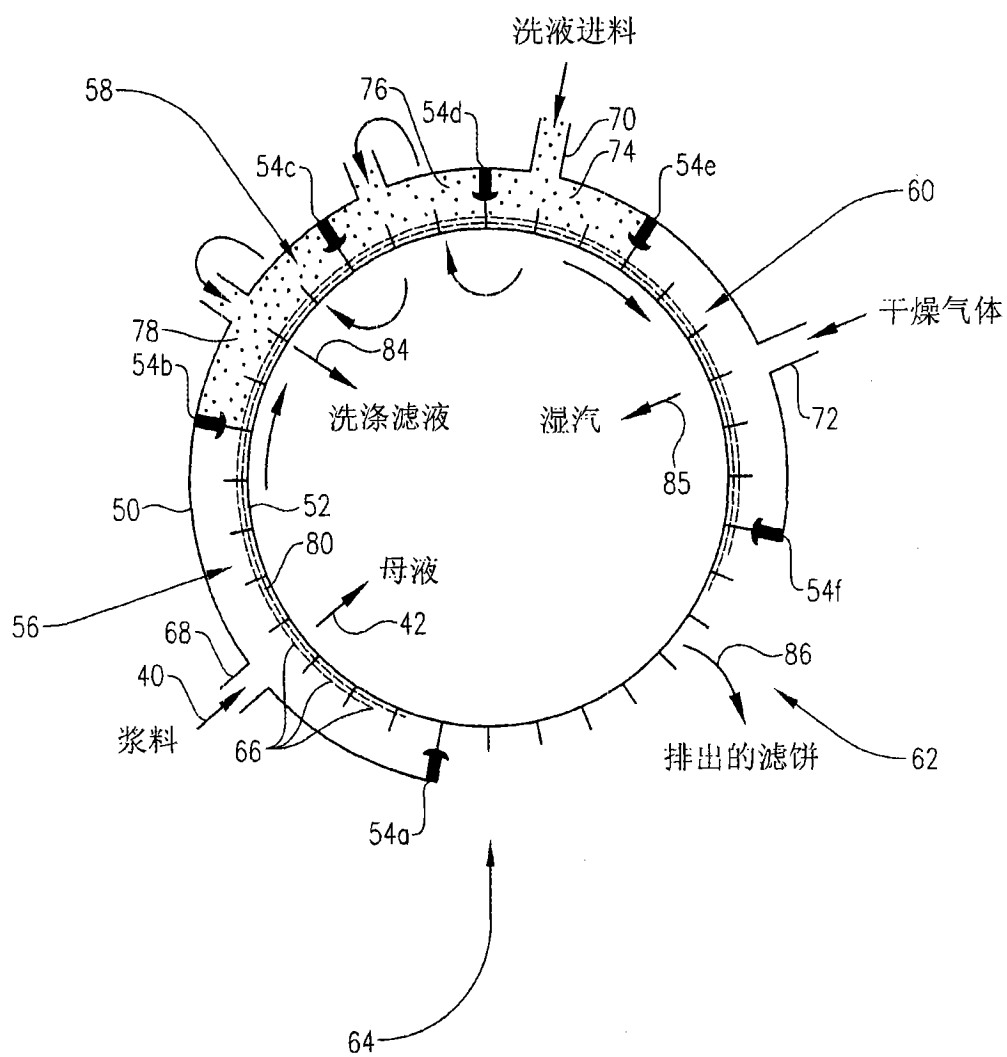


图 2

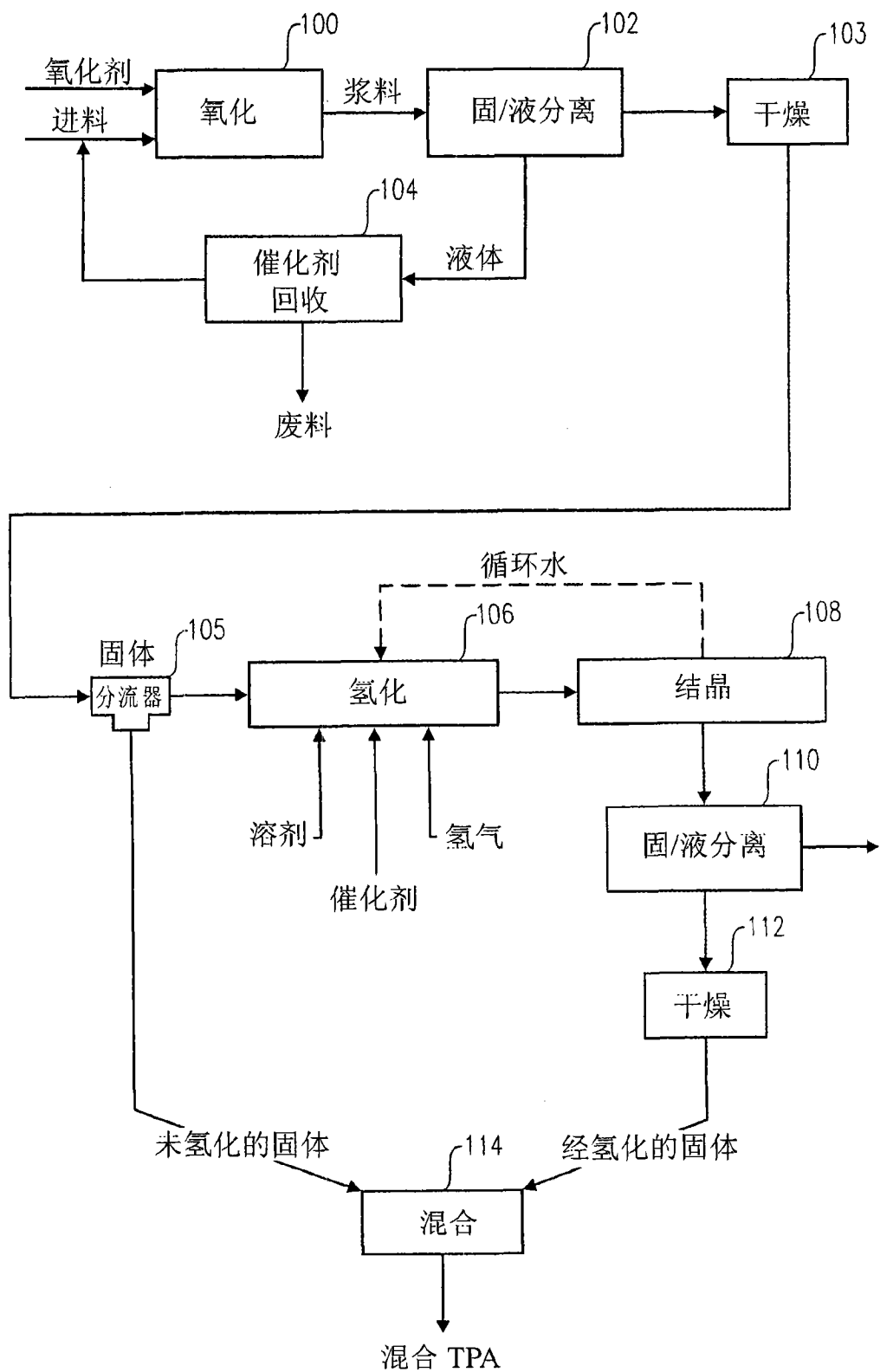


图 3