

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93114546

※申請日期：93.5.21

※IPC 分類：

C07C 51/265 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造芳族羧酸之裝置及方法

APPARATUS FOR AND METHOD OF PRODUCING AROMATIC
CARBOXYLIC ACIDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

盧森堡商伊唯斯科技公司

INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L

代表人：(中文/英文)

查爾斯 E 庫凱

KRUKIEL, CHARLES E.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德拉瓦州威明頓市蘭卡路 4417 號

4417 LANCASTER PIKE, CRP722/1032, WILMINGTON, DE 19805,

U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

盧森堡 LUXEMBOURG

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 大衛 羅伯 貝克漢
BICKHAM, DAVID ROBERT
2. 山謬爾 當肯 侯思利
HOUSLEY, SAMUEL DUNCAN
3. 芬巴 傑拉德 麥當諾
MCDONNELL, FINBAR GERALD
4. 麥可 庫克
COOKE, MICHAEL
5. 馬汀 雷德 波頓 大維斯
DAVIS, MARTIN REID BURTON

住居所地址：(中文/英文)

1. 英國克里夫蘭郡古斯伯洛市柏克萊路 8 號
8 BERKELEY DRIVE GUISBOROUGH, CLEVELAND TS14 7LX,
GREAT BRITAIN
2. 英國北約克郡亞姆英國市魯比區布魯巴恩路 5 號
5 BLUE BERN LANE HUTTON, RUDBY, YARM UNITED
KINGDOM, NORTH YORKSHIRE TS15 0JG, UNITED KINGDOM
3. 英國克里夫蘭郡英格蘭區法康路 57 號
57 FALCON WAY GUISBOROUGH, ENGLAND, CLEVELAND
TS14 8HT, GREAT BRITAIN
4. 英國徹郡何爾大道 42 號
42 HALL AVE WIDNES, CHESHIRE WA8 8XS, GREAT BRITAIN
5. 英國克里夫蘭郡路古斯伯洛區白色大廈村
THE WHITE HOUSE HUTTON, VILLAGE, ROAD GUISBOROUGH,
CLEVELAND TS14 8EJ, GREAT BRITAIN

國 籍：(中文/英文)

- 1.-5.均英國 UNITED KINGDOM

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003 年 05 月 22 日；10/443,542

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種經由對應的前驅體之催化性液相氧化反應製造芳族羧酸(尤其二羧酸或其酯類)之裝置。確切地，本發明關於一種製造具低不純物含量之芳族羧酸之裝置。本發明進一步延伸至一種藉對應的前驅體之催化性液相氧化反應製造芳族羧酸之方法。本發明特別地關於對酞酸之製造。

【先前技術】

對酞酸(TPA)係為一種用於製造工業上重要產物之重要化學中間物，其包含可用於纖維製造及製造瓶子之聚酯聚合物。

用於製造對酞酸之目前技術涉及對二甲苯進料之液相氧化反應，其係於溶解的重金屬觸媒系統(通常合併促進劑，例如溴)存在下，使用較低碳(例如C₂-C₆)脂族單羧酸(通常為醋酸)中之分子氧。一般而言，醋酸、空氣形式之分子氧、對二甲苯及觸媒係連續地送入於升溫及升壓下之氧化反應器中。添加對於對二甲苯轉化成TPA之化學計量需求為過量之空氣，以使不想要的副產物(例如成色物質)之形成減至最少。氧化反應是放熱的，且熱量係透過使醋酸溶劑汽化而移走。對應的蒸氣凝結，且大部分冷凝液迴流至反應器，伴隨著取出一些冷凝液以控制反應器水濃度(每莫耳經反應之對二甲苯形成二莫耳水)。

來自氧化反應器之流出物(即反應產物)係為粗TPA觸媒

之淤漿，其係藉過濾而自淤漿回收、經水洗及傳送貯存。之後將觸媒送入分開的純化階段或直接地送入聚合反應程序。

然而，實質上，所製得之對酞酸就直接使用於聚酯製造而言並不夠純，因為其含有為主要不純物之對酞酸的部分氧化中間物(尤其4-羧基苯甲醛(4-CBA)，雖然亦包含對-甲苯醛及對-甲苯酸)，連同其他不同的成色前軀體及有色的不純物。

已知氧化反應器中不良的混合，造成最終TPA產物中不想要地高含量上述不純物。於氧化反應器中之另一問題為詳細設計特徵及操作條件(例如溫度、觸媒濃度及滯留時間)可能造成溶劑及前軀體明顯降解，此亦可能提高操作製程之成本。氧化反應器之另一重要特徵為必須適度地懸浮形成於反應中之粗製TPA的固態觸媒，以防止器壁及管線阻塞，此亦造成不安全的製程操作及經常中斷(供清洗)。

激烈攪拌已知可減少以上問題，並且日本專利第10316614號揭示一種具有低槳大於高槳之多葉輪攪拌器。然而，此一系統面臨高的初成本及高操作成本。美國專利US 5,211,924揭示一種多攪拌器系統，其中氧化反應器中之槳類型、大小及位置降低操作成本且降低TPA產物中之不純物含量。

另一種降低形成於氧化反應器中之粗TA產物中不純物含量之方法係更均勻地分散空氣及液體進料於反應器中。日本專利JP 2000128824揭示一種反應器，其中液體進料係分

散遍及反應器中之複數區域，位於橫過反應器直徑及垂直高度之不同位置，且與遍及反應器之氧氣流相配合。此一結構防止高濃度液體進料，其中該高濃度已知可造成較高的不純物形成。然而，此一方法是複雜的，反應器製造費用昂貴，且無法解決固體懸浮之問題。

WO02/092549 揭示一種用於 TPA 氧化反應器之攪拌系統，其係由不對稱徑向渦輪合併一或多個下抽之軸向葉輪所組成。然而，此潛在地造成反應混合物發泡(此可能造成攜出反應混合物至反應器頂部空間中)以及超過設備頂部(此造成積垢及其他操作問題)。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種製造具有減少的不純量(尤其有色不純物)之 TPA 之裝置。本發明之另一目的係提供一種具有低設備成本及低操作成本之裝置。本發明之又一目的係提供一種其中所製得的 TPA 懸浮於溶劑中之裝置，俾防止裝置阻塞。

本發明之第一態樣係提供一種於液相反應混合物中氧化前驅體為芳族羧酸或酯類之反應器，該反應器包含延長擋板的容器，於使用時實質上是豎立的，具有一上混合元件及一下混合元件，其特徵在於該上混合元件係為軸向上吸式葉輪，且該下混合元件係為徑向抽吸式葉輪。

本發明之第二態樣係提供一種於液相反應混合物中氧化前驅體為芳族羧酸或酯類之方法，其包含於觸媒及液相溶劑存在下，使一或多種芳族羧酸之前驅體與氧化劑接觸，

該接觸係於一反應器中進行，該反應器包含延長擋板的容器，於使用時實質上是豎立的，具有一上混合元件及一下混合元件，其特徵在於該上混合元件係為軸向上吸式葉輪，且該下混合元件係為徑向抽吸式葉輪。

於本發明反應器中之混合元件的結構，於使用中，造成三個混合區，二個底部混合區（一在底部葉輪上方，一在底部葉輪下方）及第三頂部混合區（在頂部葉輪之上方或下方）。混合區係由受如圖4所示之局部收斂或發散流體所形成之界面所定義。雖然不欲受限於本發明範圍，但咸信上述的混合區使得快速傳送氧化劑成為可能。快速傳送使得副產物形成減至最少，並且降低了溶劑及前驅體之降解，進而改良產物品質及處理效率。

再者，此結構在反應器中提供混合狀態，進而防止容器周壁及管線之塗覆，尤其使容器底部之積垢減至最少。

【實施方式】

本發明關於一種反應器及方法，其令人驚訝地改良一或多種前驅體（例如對二甲苯）轉化為芳族羧酸（例如對酞酸），因而造成改良的產品品質。雖然本發明適用於自適合的前驅體製造任一種芳族羧酸，但尤其可預期到二羧酸（例如對酞酸及異酞酸）之製造。製自本發明方法之芳族羧酸通常呈淤漿形式。

此中所用參照羧酸之製造包含參照其酯類之製造。熟習本技藝之人士當可明白，羧酸或其酯類是否產生，係取決於反應器中之條件及/或用來純化產物之條件。

此中所用之"芳族羧酸及其前驅體"一詞代表有機化合物，較佳為在選擇性氧化條件存在下可依大量產率氧化為特殊芳族羧酸之煙。對酞酸前驅體之一實例為對二甲苯。異酞酸前驅體之一實例為間二甲苯。

本發明之反應器包含二或多個，較佳為四個擋板。此中所用之"擋板"一詞代表自容器周壁朝內延伸之延長的板，進而當透過混合元件轉動時，可在反應混合物中引起紊流。

雖然用於本發明反應器中之任一種"軸向上吸式葉輪"可滿足需求，但採用其中刀片與轉動平面呈角度小於90度之上吸式葉輪，可得到最佳結果。上吸式葉輪較佳為具有二或多個(較佳為介於4與8個之間，更佳為6個)等距間隔的刀片(位於自葉輪之轉動平面呈角度為30與60度間(較佳為約45度)處)之斜刀片葉輪，俾提供葉輪附近之反應混合物向上抽吸流動。

上混合元件之重要參數為掃掠直徑，即介於軸心與混合元件刀片外部點間距離之二倍。掃掠直徑對容器直徑之比例應較佳為0.3至0.7，且更佳為0.4至0.6。上混合元件之另一重要參數為元件之浸沒深度，其中浸沒深度係為葉輪中心與反應器中反應混合物的正常操作液位間之距離。浸沒深度對掃掠直徑之比例應較佳為0.6至1.2。

雖然用於本發明反應器中之任一種"徑向抽吸式葉輪"是適合的，但採用其中刀片平行於轉動軸之徑向葉輪，可得到最佳結果。徑向葉輪具有等距間隔的彎曲刀片，尤其是具有平行於轉動面之對稱面之彎曲的拋物線狀刀片。揭示

於 US 5,198,156(已知為 Gasfoil 葉輪)及 US 4,779,990 之徑向葉輪為特佳。

下混合元件之重要參數為掃掠直徑，即介於軸心與混合元件刀片外部點間距離之二倍。掃掠直徑對容器直徑之比例應較佳為 0.4 至 0.6，且更佳為 0.45 至 0.55。下混合元件之另一重要參數為自容器基部之空隙，即從容器基部至下混合元件中心之距離。自容器基部之空隙對容器直徑之比例應較佳為 0.1 至 1.0。

反應器之一重要參數為下混合元件與上混合元件間之間隔，即下混合元件中心與上混合元件中心間之距離。下混合元件與上混合元件間之間隔對下混合元件之掃掠直徑的比例為介於 0.6 與 1.2 之間。

反應器可包含一或多個額外的攪拌器元件，例如用於混合反應器之內容物。頂部及下混合元件及任一額外的攪拌器元件可連接於一或多個軸向軸。軸向軸通常通過容器的中心線。

反應器較佳包含具有一或多個用於將氧化劑引入反應器中之入口開口。氧化劑較佳為氣態的，且更佳為分子氧。每一氧化劑入口開口經配置為使得使用中之氧化劑直接地引入混合區(較佳為底部混合區)之高紊流區。反應器更佳包含二或多個氧化劑入口，每一者之開口經配置為使得使用中之氧化劑直接地引入混合區(較佳為底部混合區)之高紊流區。引入氧化劑於混合區之高紊流區，造成氣態氧化劑破裂為小氣泡。因此，可將充分分散的氣態氧化劑引入反

應器中，藉以提供快速質量傳送於反應混合物中，因而使副產物形成減至最少，進而改良產品品質及處理效率。

為了確保氧化劑入口開口經配置為使得使用中之氧化劑直接地引入底部混合區之高紊流區，氧化劑入口開口較佳係位於底部葉輪之上表面平面下方，較佳係介於底部葉輪之上表面平面與底部葉輪之下表面平面間，且更佳為介於底部葉輪中心與底部葉輪之下表面平面間。氧化劑入口開口較佳係位於下混合元件之掃掠直徑與容器周壁間。氧化劑入口開口更佳係位於使得下混合元件之掃掠直徑與入口開口周壁間之距離(如圖3所示之距離(a))對容器直徑(如圖3所示之距離(T))之比例在0.02至0.08內，較佳為0.04至0.06。

用於供給氧化劑於氧化反應器之入口類型為技藝中所熟知。然而，較佳為氧化劑進入反應混合物中之方向不與混合元件轉動方向相反。氧化劑入口之開口相對於液體入口之開口且於容器周圍附近之位置(供多空氣進料點用)，較佳為等距間隔且超出(基於攪拌器之轉動方向)最近的相鄰擋板。

反應器較佳包含一或多個液體入口，每一者具有用於較佳為同時將溶劑、前驅體及觸媒之液體進料引入反應器之開口。液體進料較佳亦包含製自產生於反應器內之蒸氣之冷凝液(如以下說明)。液體進料可包含許多不純物，含氧化製程之副產物及粗芳族羧酸。

該或每一液體進料入口開口的配置係使使用時液體進料

引入引起反應混合物流入混合區(較佳為底部混合區)之區域。將液體進料引入混合區中，可造成反應物快速混合，因而使副產物形成減至最少，進而改良產品品質及處理效率。

於第一具體例中，該或每一液體進料入口開口的配置係使使用時液體進料直接地引入一或二個底部混合區之一或更多高紊流區中。於此具體例中，該或每一液體進料入口開口係位於底部葉輪之上表面平面與底部葉輪之下表面平面間，且位於下混合元件之掃掠直徑與容器周壁間。該或每一液體進料入口較佳係等距地位於底部葉輪之上表面平面與底部葉輪之下表面平面間。每一液體進料入口較佳係約等距地位於混合元件之掃掠直徑與容器周壁間。用於供給液體於氧化反應器中之入口類型為技藝中所熟知。液體入口之位置較佳係位於二相鄰的氧化劑入口間。

於第二具體例中，每一液體進料入口開口經配置為使得使用中之液體進料引入引起反應混合物透過混合元件流入混合區(較佳為底部混合區)之高紊流區之區域。於此具體例中，每一液體進料入口開口係位於葉輪之上方或下方以及葉輪的掃掠直徑內。葉輪上方或下方之液體進料的距離對葉輪的掃掠直徑之比例較佳小於0.5。

反應器較佳具有蒸氣出口，以容許反應器中揮發性成分(尤其溶劑)自反應器移除。揮發性成分較佳經冷凝，且冷凝液迴流於反應器中。

反應器較佳包含芳族羧酸出口。芳族羧酸出口較佳係位

於頂部混合區中。為了使未反應的前驅體損失減至最少，進而改良效率及操作成本，此一位置為較佳。

反應器較佳為連續流體反應器。此中所用之"連續流體反應器"一詞代表依連續方式引入、混合反應物及取出產物之反應器(相對於批次類型反應器)。經由在連續流體反應器中進行程序，反應滯留時間可與達成前驅體轉化為所欲的芳族羧酸之轉化作用相容，而不會明顯產生降解的產物。反應器內之反應媒介物的滯留時間通常不超過20-120分鐘，且較佳約30-60分鐘，以便在本發明反應器中將前驅體氧化為芳族羧酸或其酯類。於本發明之方法中，反應器經操作，使得上混合元件引起上混合元件處之反應混合物之朝上軸向流動。當合併底部軸向葉輪之軸向流動時，頂部軸向葉輪之軸向流動提供可容許反應物快速質量傳送之混合區。此外，此混合狀態提供良好的固態(例如產物芳族羧酸)懸浮液，並且透過混合元件使容器底部中之積垢減至最少。

為了提供反應器中之反應混合物最佳的流動，透過上混合元件、下混合元件及任一其他攪拌器元件，將每立方公尺為2至15 kW之功率輸入提供於反應混合物。

由上混合元件所提供之功率，較佳為由上混合元件、下混合元件及任一其他攪拌器元件提供於反應混合物之功率的10至50%，更佳為30至40%。頃令人驚訝地發現，此一功率分布造成改良的混合效果及有效破壞大氧化劑氣泡。此混合及氣泡破裂能夠快速地質量傳送氧化劑至反應混合物，因而造成反應器中有效的氧化反應，且抑制有色的中

間物而產生無色產物。

於本發明之方法中，前驅體之催化的液相氧化反應(用以產生芳族羧酸)包含供給溶劑、氧化劑、前驅體及觸媒於保持在溫度為150°C至250°C(較佳為175°C至225°C)及壓力為100至5000 kPa(較佳為1000至3000 kPa)之氧化反應器中。

本發明之氧化劑較佳為分子氧，例如空氣(包含貧氧空氣及富氧空氣)。

本發明之方法係於氧化觸媒存在下進行。觸媒實質上可溶於含有溶劑及芳族羧酸前驅體之反應媒介物中。觸媒通常包含一或多種重金屬化合物，例如鈷及/或錳化合物，且可視情況包含氧化促進劑。舉例來說，觸媒可採用已用於芳族羧酸前驅體(例如於芳族羧酸溶劑中之對酞酸前驅體)之液相氧化反應中之任一種形式，例如鈷及/或錳之溴化物、溴烷酸鹽或烷酸鹽(通常為C₁-C₄烷酸鹽，例如醋酸鹽)。除了鈷及/或錳外，可使用其他重金屬之化合物，例如鈮、鉻、鐵、鈿、鑷系元素(例如鈾、鈳、鈹)及/或鎳替代。合宜地，觸媒系統將包含溴化錳(MnBr₂)及/或溴化鈷(CoBr₂)。氧化促進劑，當使用時，可呈元素溴、離子溴(例如HBr、NaBr、KBr、NH₄Br)及/或有機溴(例如溴苯、苄基溴、單溴醋酸、二溴醋酸、溴乙醯基溴、四溴甲烷、伸乙基二溴等)形式。

溶劑對於本發明而言不是關鍵的，且可使用任一種可進行氧化反應之適合的溶劑。溶劑較佳為具有2至6個碳原子之脂族單羧酸。醋酸特別有效於作為溶劑，因為相較於其

他溶劑其相當耐氧化反應，且提高催化路徑之活性。

氧化反應為放熱的，且可移走熱量，以便透過移除揮發性成分、使其冷凝及使冷凝液返回反應器來控制反應溫度。另外或額外地，根據熟習本技藝之人士已知的傳統技術，可透過與受熱流體熱交換而移走反應熱。

如上述，反應器通常係依連續模式操作。經由在連續流動反應器中進行程序，反應滯留時間可與達成前驅體轉化為所欲的芳族羧酸之轉化作用相容，而不會明顯產生降解的產物。

藉加熱及加壓前驅體、觸媒及溶劑混合物，接著透過氧化劑入口將氧化劑引入反應器中，可進行反應。

來自氧化反應器之流出物(即反應產物)通常為芳族羧酸觸媒之淤漿(藉過濾及接續清洗而自淤漿回收)。之後，將其供給於分開的純化步驟或直接供給聚合反應製程。粗TPA中之主要的不純物為4-羧基苯甲醛(4-CBA)，其係為不完全氧化的對二甲苯，雖然對-甲苯醛及對-甲苯酸亦可憐同不想要的成色劑存在。

此刻將參照附圖，經由實施例說明本發明如下。

氧化反應器1係為延長、垂直配置的連續攪拌槽室容器，其具有擋板101，且含有一或多個軸向中心安裝的攪拌器軸2(其上黏附攪拌器元件3-5)。於本具體例中，所示元件係為了混合反應器之內容物，以及進行其他功能，例如噴佈液體於反應器壁以供清潔。本發明主要關心混合元件3及4。

於使用時，透過攪拌器軸2提供於氧化反應器1之內容物

之總功率為2至15 kW/每立方公尺反應器淤漿。此確保具有上述優點(低反應器積垢、高產品品質及高處理效率)之混合狀態。

下混合元件3為具有複數個等間隔刀片之徑向抽吸式葉輪。然而，為了達到最佳結果，應可使用如US 5,198,156所述具有拋物狀刀片(具有平行於運動軸之對稱面)之攪拌器。此混合元件之重要參數為如圖2及3中顯示為 D_L 之掃掠直徑。掃掠直徑 D_L 為介於軸心與混合元件的刀片外點間之距離的二倍，且據發現掃掠直徑對容器直徑 T 之比例應為0.4至0.6，且較佳為0.45至0.55。另一重要參數下混合元件自容器基部之空隙 C_L ，且據發現自容器基部之空隙對容器直徑 T 之比例應為0.1至1.0。

上混合元件4係為軸向上吸式葉輪。上混合元件較佳為具有複數個等間隔刀片(通常對水平面呈角度為30與60度間，且較佳呈45度)之斜刀片葉輪，俾於氧化反應器內提供朝上抽吸流動之淤漿。此混合元件之重要參數為為掃掠直徑 D_U ，其為介於軸心與混合元件的刀片外點間之距離的二倍。據發現掃掠直徑對容器直徑 T 之比例應為0.3至0.7，且較佳為0.4至0.6。另一重要參數為反應器中淤漿之正常操作液位下方之浸沒深度 s ，且據發現浸沒深度對掃掠直徑 D_U 之比例應為0.6至1.2。上和下混合元件之相對大小為重要的參數，且據發現為了達到最佳結果，上混合元件應提供由所有攪拌器元件所提供之總功率之10至50%，且較佳為總功率之30至40%。

下混合元件與上混合元件間之間隔(即下混合元件中心與上混合元件中心間之距離)對下混合元件之掃掠直徑的比例，較佳為介於0.6與1.2之間。

於操作中，將空氣供給於氧化反應器中，以便透過一或多個入口11(每一具有入口開口13)氧化前驅體。每一入口開口13係位於下混合元件之上表面平面與下混合元件之下表面平面間(如圖2所示)，且與下混合元件之掃掠直徑之距離對容器直徑 T 之比例為0.02至0.08，較佳為0.04至0.06。用於供給空氣進入氧化反應器之方法為技藝中所熟知。然而，較佳為空氣進入淤漿之方法不與攪拌器轉動方向相反。

進入氧化反應器中之液體進料包含前驅體、觸媒、溶劑及冷凝液(連同許多不純物及粗TA製程之副產物)，且透過液體入口10(每一具有入口開口14)而引入反應器中。此等液體之形式、組成及來源為技藝中所熟知。

重要的是，如上述之全部液體的大部分，係依以下所述之二個替代方式之一，透過入口10供給於氧化反應器中，且較佳所有液體係如此供給。

於圖2所示之第一較佳具體例中，液體進料入口開口14係位於下混合元件之上表面平面與下混合元件之下表面平面間，且位於下混合元件之掃掠直徑與容器周壁 b 之間，並且與下混合元件之掃掠直徑及容器周壁間較佳為等距。入口開口14之此一位置使得將液體進料直接地引入下混合元件成為可能。

於圖3所示之第二較佳具體例中，液體進料入口開口14

係位於下混合元件上方及下混合元件的掃掠直徑 D_L 內。混合元件上方之液體進料入口開口的距離對混合元件的掃掠直徑 D_L 之比例通常小於0.5。就第二具體例之潤飾而言，係位於下混合元件下方及下混合元件的掃掠直徑 D_L 內。入口開口14之此等位置使液體進料得以引入引起反應混合物透過下混合元件流入底部混合區之區域(經由下混合元件之運動)。

如圖4示意地顯示，反應器之混合元件的結構於使用時造成三個混合區。此三個混合區係由二個底部混合區31及32(一在底部葉輪上方，一在底部葉輪下方)及第三頂部混合區33(在頂部葉輪之上方與下方)所組成。混合區係由局部收斂或發散流體所形成之界面34及35所定義。混合區包含由流動之天性所造程的高紊流區。於上混合元件與下混合元件排放附近之區域特別紊亂。

反應器1之內容物係保持在高溫及高壓下，並且為放熱的氧化反應，係經由使氧化反應器之揮發性成分及尤其是溶劑汽化以移走熱量。對應蒸氣6的是冷凝7，且大部分冷凝液透過入口10而迴流至反應器9，藉以形成反應器液體進料之一部分，其中在8取出一些冷凝液，以便控制反應器水濃度。此冷凝程序(通常在氧化反應器之外部進行)以及冷凝液流控制及分離之細節，係為技藝中所熟知。

實施例

不純物之減少

例示本發明之數據顯示以下表1中。此數據係得自妥善建

立之氧化方法的TAREACT電腦模式。於表中所示之實施例1使用本發明之Gasfoil(底部)/上吸式斜刀片渦輪(PBT)(頂部)結構，而比較例1使用工業用之已知的反應器結構PBT(底部)/Rushton Turbine(RT)(頂部)。表2顯示用於此等例子之混合元件及進料結構。

實施例1之結構(Gasfoil/PBT)使用如本文獻中所述之典型反應器條件(在對-二甲苯氧化反應技藝中是標準的)。將對-二甲苯、觸媒以及新鮮及回收的溶劑供給於接近底部Gasfoil葉輪之液體入口。

比較例1使用具有類似實施例1尺度之容器，但使用二個葉輪結構(其中底部葉輪為PBT葉輪，且頂部葉輪為Rushton渦輪)。這是一種廣泛用於TPA製造工業中之葉輪結構。將對-二甲苯、觸媒以及新鮮及回收的溶劑供給於接近頂部RT葉輪之液體入口。將氣體噴入接近PBT葉輪之氧化劑入口。所有製程條件與實施例1類似。

表 1

針對二種反應器結構之觸媒需求及副產物產率的相對預測

實施例	攪拌器結構 底部/頂部	觸媒 需求	相對於比較例1之副產物量					
			燒為 CO _x	DCF	TMA	苯甲酸	醋酸 甲酯	甲基溴
比較例1	PBT/RT	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
實施例1	Gasfoil/PBT	0.98	1.00	0.65	0.99	0.67	0.95	0.95

關鍵詞：

PBT=上吸式斜刀片渦輪

RT=Rushton渦輪

CO_x=碳氧化物(即CO及CO₂)

DCF=二羧基氟酮(有色物質)

TMA=苯偏三酸

表 2

實施例 1 與比較例 1 之混合元件及進料結構

案例	攪拌器結構 (底部/頂部)	空氣入口之數 目及位置	pX及溶劑入口 之數目及位置
比較例 1	PBT/RT	2(於PBT上方)	2@RT
實施例 1	Gasfoil/PBT	4@Gasfoil	1@Gasfoil

容器具有類似的體積及H/T。

關鍵詞：

H=操作(即充氣的)液體深度，

T=容器直徑，

pX=對-二甲苯

功率分開對於反應器效能之影響

TAREACT 模式數據(表 3)顯示透過本發明 Gasfoil(底部)/PBT(頂部)雙重葉輪結構中之PBT葉輪降低部分總功率輸入之有害效果。

表 3

當改變本發明 Gasfoil(底部)/PBT(頂部)雙重葉輪結構中之上葉輪與下葉輪間之功率分布時所得到之相對觸媒需求及副產物量

PBT/Gasfoil 功率分開	燒為 CO _x	DCF	TMA	觸媒需求
20 : 80	1.00	1.00	1.00	1.00
30 : 70	0.96	0.91	0.88	0.98
40 : 60	0.94	0.89	0.83	0.98
50 : 50	0.93	0.90	0.81	0.99

經修飾的液體及氣體進料點

TAREACT模式數據(表4)顯示在 Gasfoil(底部)/PBT(頂部)雙重葉輪設計中遠離 Gasfoil 的高紊流區放置液體入口或氧化劑入口之有害效果。"基礎"案例係於 Gasfoil 的高紊流區中具有液體進料及氧化劑進料。

表 4

當改變本發明 Gasfoil(底部)/PBT(頂部)雙重葉輪結構中之液體入口及氧化劑入口的位置時所得到之相對觸媒需求及副產物量

案例	燒為 CO _x	DCF	TMA	觸媒需求
基礎	1.00	1.00	1.00	1.00
Gasfoil下方之液體進料	1.00	1.00	0.97	1.00
Gasfoil上方之液體進料	1.01	1.05	1.06	1.01
Gasfoil下方之氧化劑進料	1.01	1.22	1.13	1.04
Gasfoil上方之氧化劑進料	1.03	1.15	1.05	1.02

反應器壁積垢之減少

使用具有下凹末端之襯鈦的垂直圓柱形反應器(直徑約 2.7公尺),自對二甲苯製造粗對酞酸。使用醋酸及上述具有鈷、錳、溴化物觸媒之水溶劑。使用此系統測試兩混合元件配置,並以各攪拌系統評估容器壁上之固體累積程度。初攪拌系統係於四個葉片上抽混合流葉輪上方具有六個葉片軸葉輪。第二攪拌系統係如發明詳細說明中說明。藉測量反應器壁溫且使其與反應器內容物溫度相比較,來推斷器壁上增大的固體厚度。就每一攪拌系統而言,使用熱照相機測量四個位置處之反應器壁溫達一段超過 20 日之期間。記錄壁溫與內容物溫度間之溫差變化(隨著時間經過),並且摘錄於表 5 中,且顯示於圖 5 及 6 中。

表 5

平均壁溫與內容物間之溫差變化

攪拌	測量位置	平均壁溫與內容物間之溫差變化									
		第 0 日	第 3 日	第 6 日	第 8 日	第 11 日	第 14 日	第 17 日	第 19 日	第 21 日	第 25 日
傳統攪拌	位置1	0	1	-1		3	2	6	4	6	
	位置2	0	1	-1		0	2	7	5	5	
	位置3	0	-1	-3		0	2	4	4	4	
	位置4	0	0	-2		0	1	5	5	4	
	平均	0	0.25	-1.75		0.75	1.75	5.5	4.5	4.75	
DuPont攪拌系統	位置1	0		0	1	0	0				0
	位置2	0		0	2	1	0				3
	位置3	0		-1	1	2	2				2
	位置4	0		1	2	2	3				4
	平均	0		0	1.5	1.25	1.25				2.25

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明氧化反應器之簡化圖。

圖 2 顯示本發明第一具體例反應器之結構及特徵位置，其中液體進料入口開口經配置為使得使用中之液體進料直接地引入底部混合區。

圖 3 顯示本發明第二具體例反應器之結構及特徵位置，其中液體進料入口開口經配置為使得使用中之液體進料引入引起反應混合物透過下混合元件流入混合區之區域。

圖 4 顯示由受局部收斂或發散流體形成之界面所定義之混合區。

圖 5 顯示在傳統攪拌系統中之平均壁溫與內容物間之溫差相對於時間之變化。

圖 6 顯示在本發明攪拌系統中之平均壁溫與內容物間之溫差相對於時間之變化。

【主要元件符號說明】

1	氧化反應器
2	攪拌器軸
3	下混合元件
4	上混合元件
5	攪拌器元件
6	蒸氣
7	冷凝
8	取出
9	反應器
10	液體入口
11	氧化劑入口
13、14	入口開口
31、32	底部混合區
33	第三頂部混合區
34、35	界面
101	擋板
C_L	空隙
D_L 、 D_U	掃掠直徑
s	浸沒深度
T	容器直徑

五、中文發明摘要：

本案揭示一種於液相反應混合物中氧化前驅體為芳族羧酸或酯類之反應器。該反應器包含延長擋板的容器，於使用時實質上是豎立的，具有一上混合元件及一下混合元件，其特徵在於該上混合元件係為軸向上吸式葉輪，且該下混合元件係為徑向抽吸式葉輪。本案亦揭示一種於本發明反應器中製造羧酸或其酯類之方法。於使用中，混合元件之結構造成三個高紊流混合區。於本發明方法之一較佳具體例中，氧化劑與溶劑、前驅體及觸媒係自入口直接地引入混合區中。高紊流混合區造成快速的質量傳送，因而抑制不想要的有色副產物形成以及減少的反應器積垢。

六、英文發明摘要：

A reactor for the oxidation of a precursor to an aromatic carboxylic acid or ester thereof in a liquid phase reaction mixture is disclosed. The reactor comprises an elongate vessel, substantially vertical in use, having an upper mixing element and a lower mixing element, characterised in that the upper mixing element is an axial pumping impeller and the lower mixing element is a radial pumping impeller. A process of producing a carboxylic acid or ester thereof in a reactor of the invention is also disclosed. In use, the configuration of mixing elements leads to three highly turbulent mixing zones. In a preferred embodiment of the process of the present invention oxidant, from one inlet, and solvent, precursor and catalyst, are introduced directly into a mixing zone. The highly turbulent mixing zones lead to rapid mass transfer suppressing the formation of unwanted, coloured by-products and reduced reactor fouling.

十、申請專利範圍：

1. 一種於液相反應混合物中氧化前驅體為芳族羧酸或其之酯類之反應器，該反應器包含延長擋板的容器，於使用時實質上是豎立的，具有一上混合元件及一下混合元件，其特徵在於該上混合元件係為軸向上吸式葉輪，且該下混合元件係為徑向抽吸式葉輪。
2. 如請求項1之反應器，其中該上混合元件之掃掠直徑對容器直徑之比例為0.3至0.7。
3. 如請求項2之反應器，其中該上混合元件之掃掠直徑對容器直徑之比例為0.4至0.6。
4. 如請求項1之反應器，其中該上混合元件之浸沒深度對掃掠直徑之比例為0.6至1.2。
5. 如請求項1之反應器，其中該下混合元件之掃掠直徑對容器直徑之比例為0.4至0.6。
6. 如請求項5之反應器，其中該下混合元件之掃掠直徑對容器直徑之比例為0.45至0.55。
7. 如請求項3或6之反應器，其中該下混合元件與容器基部之空隙對容器直徑之比例為0.1至1.0。
8. 如請求項7之反應器，其中該下混合元件係為具有拋物狀刀片之彎曲刀片式徑向葉輪，該拋物狀刀片具有平行於轉動面之對稱平面。
9. 如請求項1之反應器，其中該上混合元件提供由該上混合元件、該下混合元件及任一其他攪拌器元件所提供之總功率的10至50%。

10. 如請求項1之反應器，其中該反應器包含透過攪拌器元件以提供每立方公尺反應混合物2至15 kW功率輸入至該反應混合物的裝置。
11. 如請求項1或10之反應器，包含一氧化劑入口，其具有一或更多用於將氧化劑引入該反應器之開口，其中該氧化劑入口開口的配置係使使用時氧化劑可直接引入混合區之高紊流區。
12. 如請求項11之反應器，其中該混合區為底部混合區。
13. 如請求項11之反應器，其中該氧化劑入口開口係位於底部葉輪之上表面平面下方。
14. 如請求項13之反應器，其中該氧化劑入口開口的位置係使該下混合元件之掃掠直徑與該入口開口周壁間之距離對容器直徑之比例在0.02至0.08的比例範圍內。
15. 如請求項14之反應器，包含一液體入口，其具有用於將溶劑、前驅體及觸媒之液體進料引入該反應器中之入口開口。
16. 如請求項15之反應器，其中該液體進料入口開口的配置係使使用時液體進料係引入引起反應混合物流入混合區之區域。
17. 如請求項16之反應器，其中該混合區為底部混合區。
18. 如請求項15之反應器，其中該液體入口開口係位於底部葉輪之上表面平面與底部葉輪之下表面平面間，且位於該下混合元件之掃掠直徑與容器周壁間。
19. 如請求項15之反應器，其中該液體進料入口開口的配置

係使使用時液體進料係引入引起反應混合物透過混合元件流入混合區的高紊流區之區域。

20. 如請求項19之反應器，其中該液體入口開口係位於底部葉輪之上表面平面與底部葉輪之下表面平面間，且位於該下混合元件之掃掠直徑與容器周壁間。
21. 一種於液相反應混合物中氧化前驅體為芳族羧酸或其之酯類之方法，其包含於觸媒及液相溶劑存在下，使一或多種芳族羧酸之前驅體與氧化劑接觸，該接觸係於一反應器中進行，該反應器包含延長擋板的容器，於使用時實質上是豎立的，具有一上混合元件及一下混合元件，其特徵在於該上混合元件係為軸向上吸式葉輪，且該下混合元件係為徑向抽吸式葉輪。
22. 如請求項21之方法，其中該芳族羧酸為對酞酸或異酞酸。

十一、圖式：

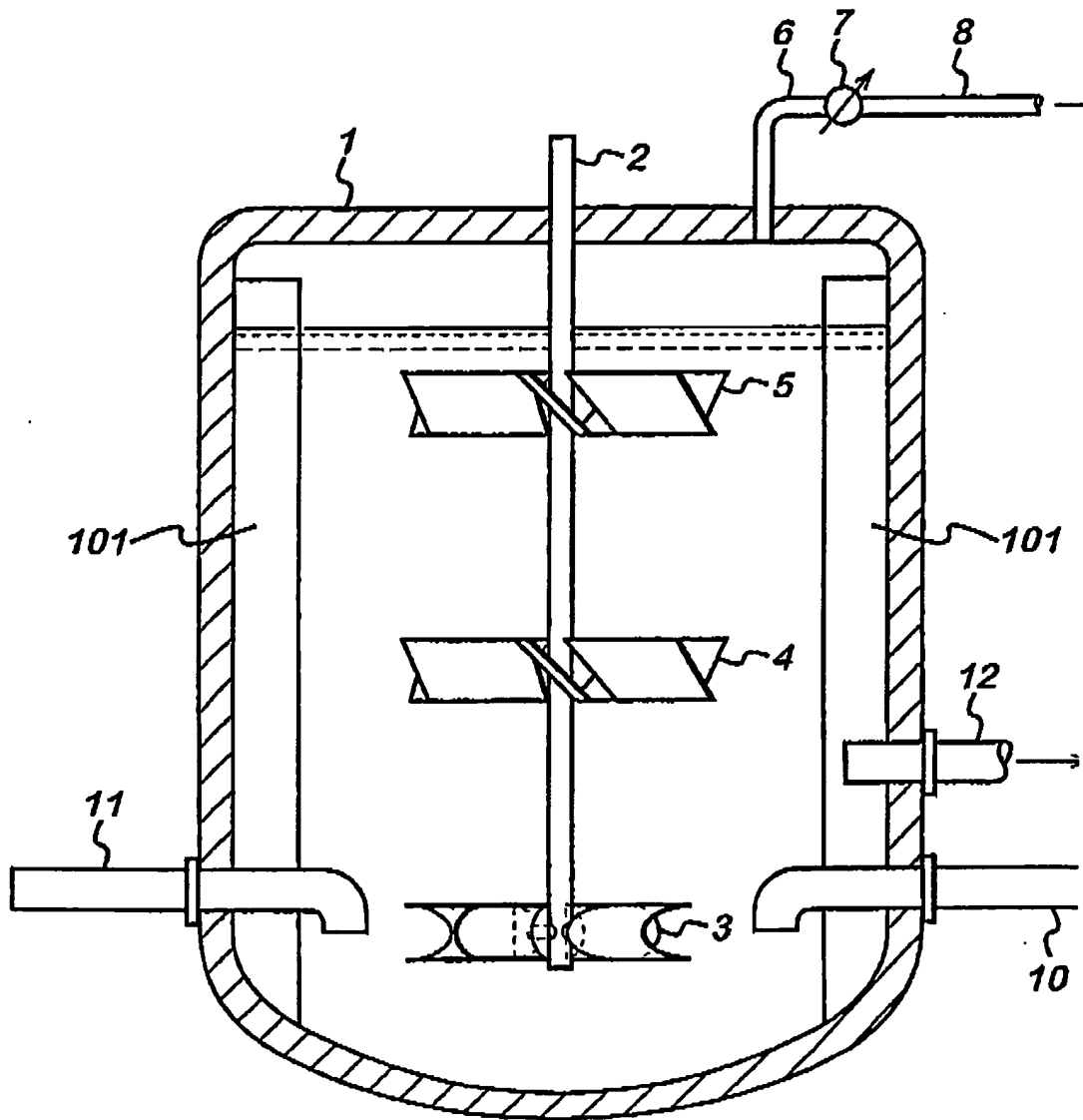


圖 1

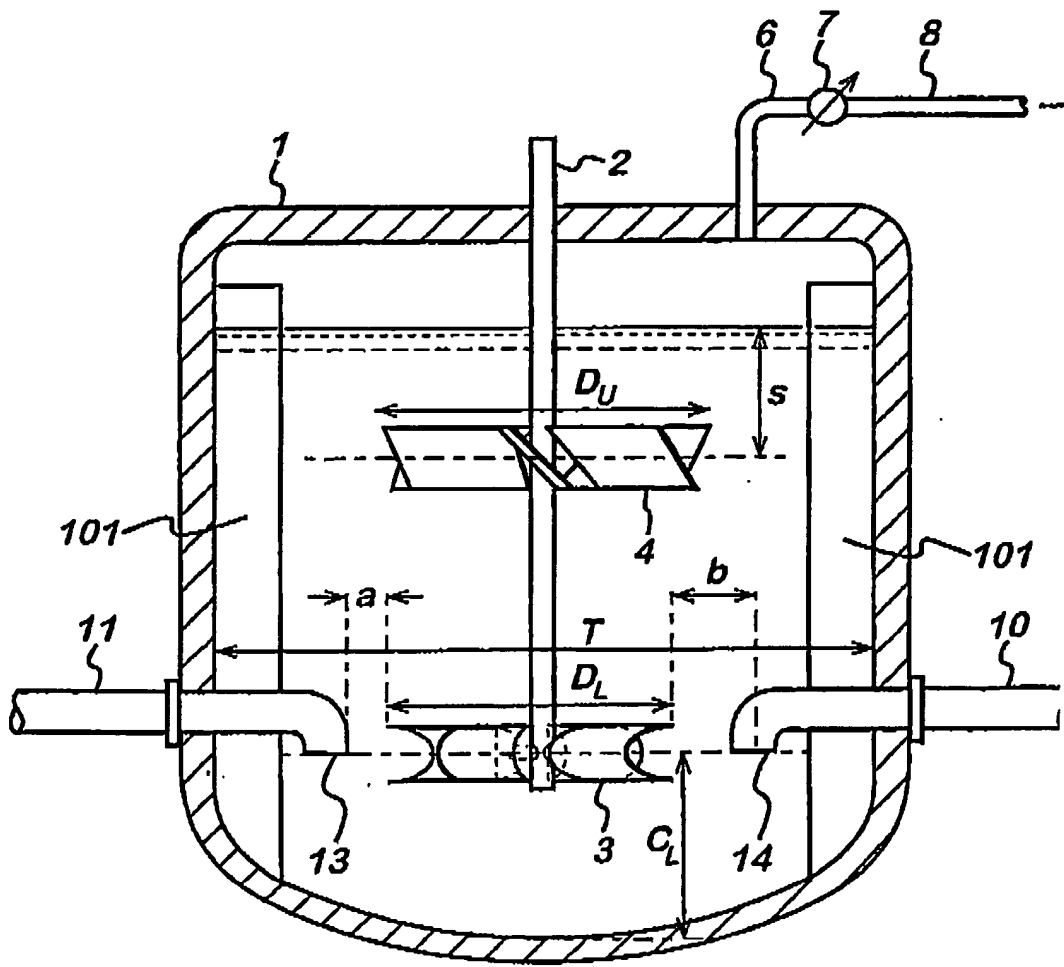


圖 2

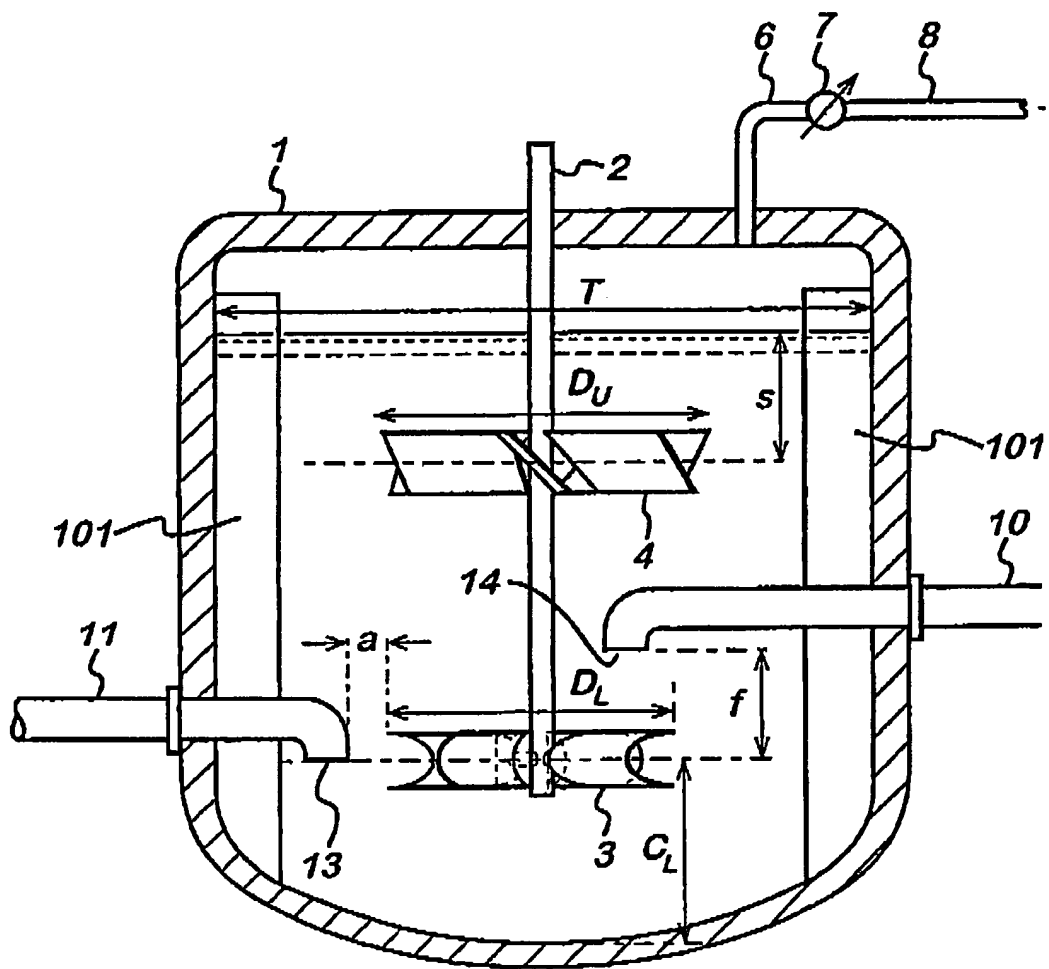


圖 3

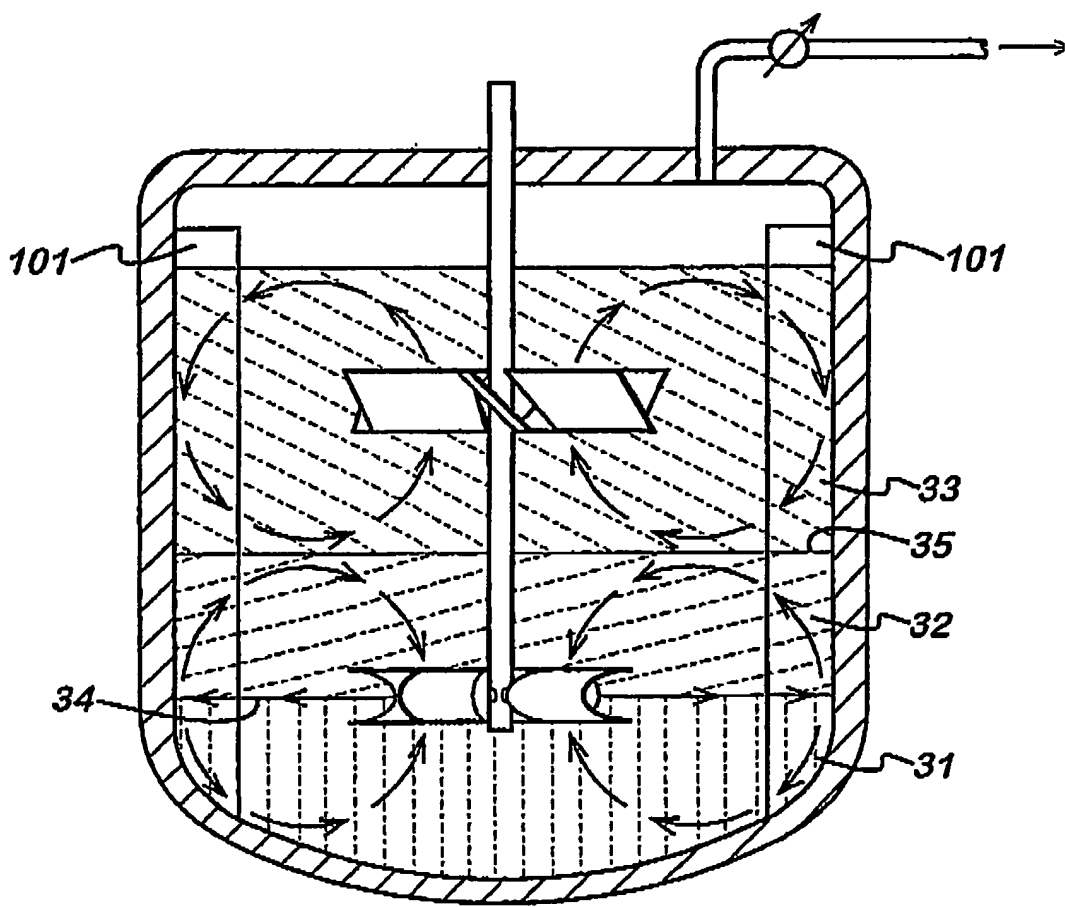


圖 4

'A' 反應器溫差

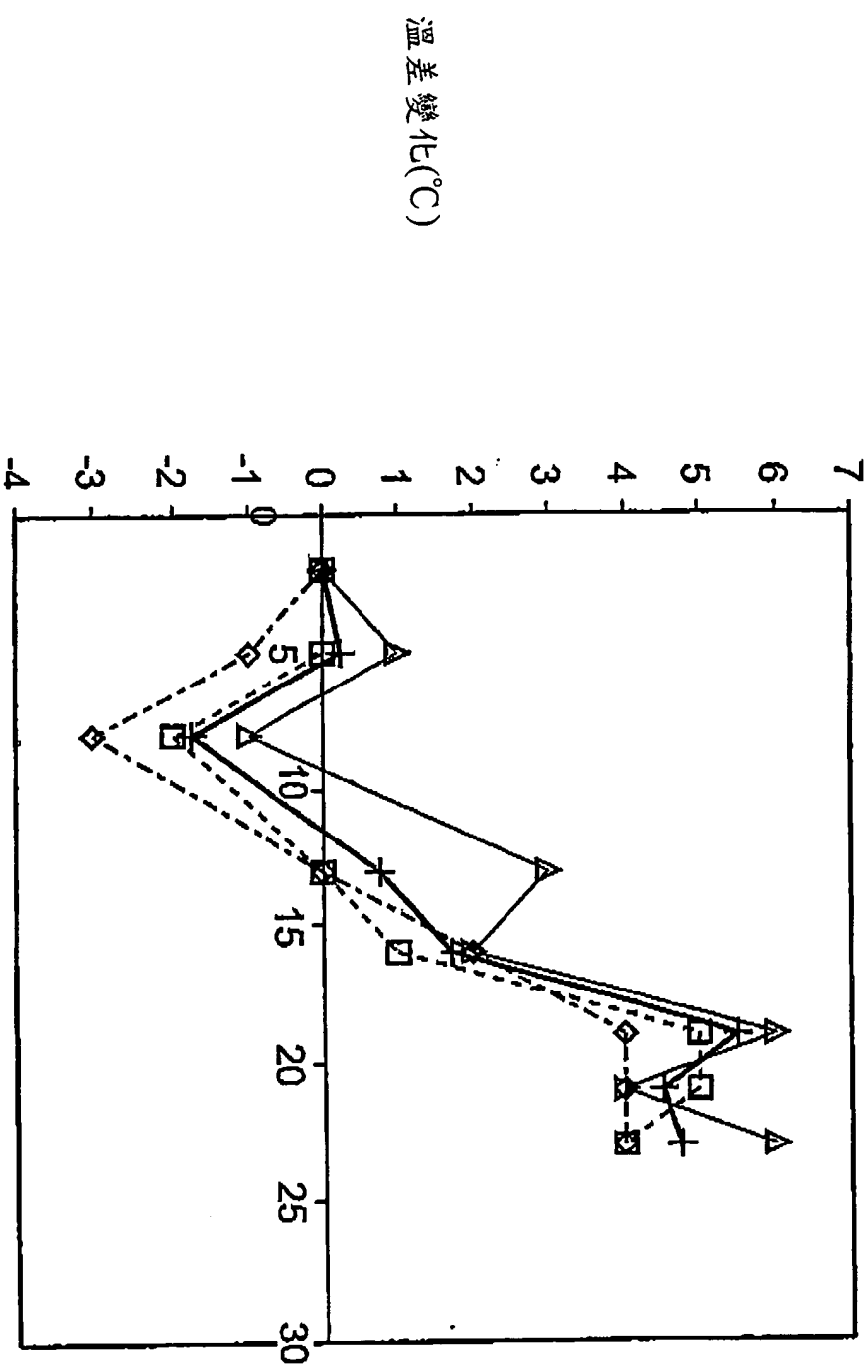


圖 5

天數-傳統攪拌

'A' 反應器溫差

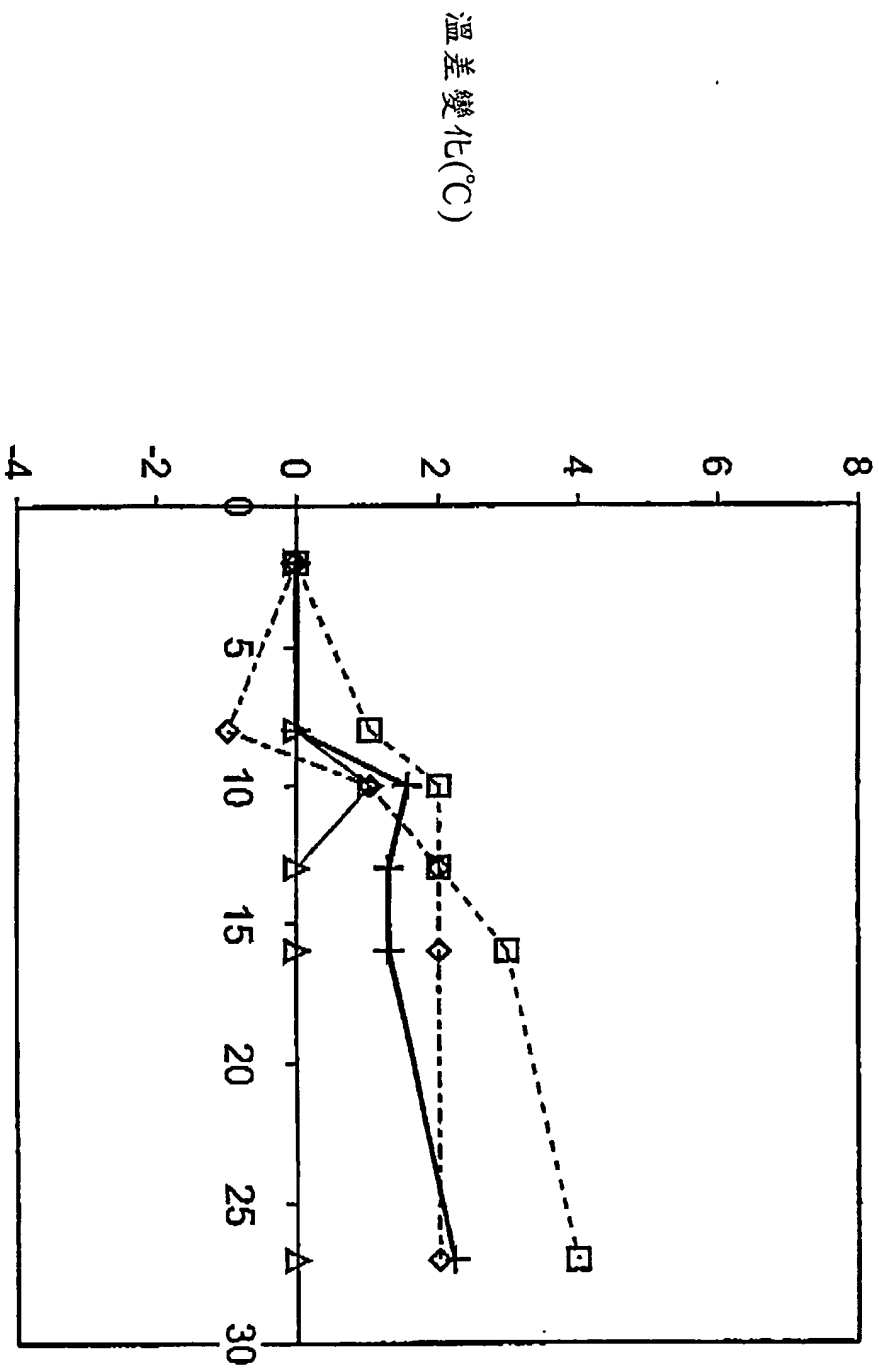


圖 6

天數-DuPont攪拌系統

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	氧化反應器
2	攪拌器軸
3	下混合元件
4	上混合元件
5	攪拌器元件
6	蒸氣
7	冷凝
8	取出
9	反應器
10	液體入口
11	氧化劑入口
101	擋板

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)