



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101023046 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 200580029558.1

(72)发明人 A · G · 万德斯 林鑫

(22)申请日 2005.08.29

M · 德弗里德 L · R · 帕丁
W · S · 施特拉泽

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 101023046 A

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(43)申请公布日 2007.08.22

代理人 庞立志 范赤

(30)优先权数据

(51)Int.CI.

60/606,856 2004.09.02 US

C07B 33/00(2006.01)

60/631,320 2004.11.29 US

B01J 19/24(2006.01)

60/631,399 2004.11.29 US

C07C 51/21(2006.01)

11/154,202 2005.06.16 US

B01J 10/00(2006.01)

11/154,218 2005.06.16 US

C07C 51/235(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2007.03.02

WO 2004/052820 A1, 2004.06.24, 说明书第7页第14行至第10页第22行, 第12页第11行至第13页第12行, 第19页第9-10行.

(86)PCT国际申请的申请数据

审查员 陈曦

PCT/US2005/030546 2005.08.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02006/028752 EN 2006.03.16

(73)专利权人 奇派特石化有限公司

权利要求书2页 说明书69页 附图40页

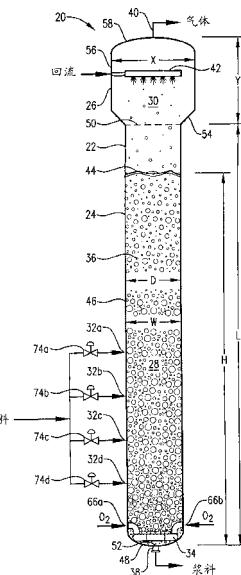
地址 墨西哥新莱昂州

(54)发明名称

优化的液相氧化

(57)摘要

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



1. 一种液相氧化方法,包括:

(a) 将含有可氧化的化合物的进料物流引入鼓泡塔反应器的反应区中;

(b) 将含有分子氧的氧化剂物流引入所述反应区中;

(c) 氧化至少一部分含于所述反应区中的多相反应介质的液相中的可氧化的化合物,其中至少约10重量%的所述可氧化的化合物在所述反应介质中被转化为固体;并且

(d1) 使至少一部分所述反应介质与多个垂直间隔的位于所述反应区中的折流板接触,其中每个折流板包括多个细长的个体折流板元件,其中每个折流板元件呈现接触反应介质的基本上圆柱形的暴露的外表面;或

(d2) 使至少一部分所述反应介质与多个垂直间隔的位于所述反应区中的折流板接触,其中每个折流板包括多个细长的个体折流板元件,其中每个折流板元件由L-截面元件形成且呈现通常倒V形向上朝向的暴露的外表面;或

(d3) 使至少一部分所述反应介质与多个垂直间隔的位于所述反应区中的折流板接触,其中每个折流板包括单一的整体折流板,其具有两个相对地延伸的在其基部相接的垂直锥体的形状。

2. 权利要求1的方法,其中所述可氧化的化合物为对-二甲苯,其中所述氧化是以如下方式进行的,使得当所述反应区理论上被分为等体积的30个水平片段时,pX-max水平片段在全部所述30个水平片段中具有最大的对-二甲苯浓度和pX-min水平片段在位于所述pX-max水平片段以上的全部水平片段当中具有最小的对-二甲苯浓度,其中所述对-二甲苯浓度是在所述反应介质的液相中基于时间平均和体积平均重量测量的,其中所述pX-max水平片段的对-二甲苯浓度与所述pX-min水平片段的对-二甲苯浓度之比为至少约5:1。

3. 权利要求1的方法,其中所述氧化是以如下方式进行的,使得当所述反应区理论上被分为等体积的30个水平片段时,0₂-max水平片段在全部所述30个水平片段中具有最大的氧浓度和0₂-min水平片段在位于所述0₂-max水平片段以上的全部水平片段中具有最小的氧浓度,其中所述氧浓度是在所述反应介质气相中基于时间平均和体积平均摩尔湿基测量的,其中所述0₂-max水平片段的氧浓度与所述0₂-min水平片段的氧浓度之比为至少约2:1。

4. 权利要求1的方法,其中所述可氧化的化合物是芳族化合物。

5. 权利要求1的方法,其中所述可氧化的化合物是对-二甲苯。

6. 权利要求1的方法,其中所述氧化是在含钴的催化剂系统存在的情况下进行的。

7. 权利要求6的方法,其中所述催化剂系统还包括溴和锰。

8. 权利要求1的方法,其中所述反应介质是三相反应介质。

9. 权利要求1的方法,其中所述氧化导致至少约50wt%的所述可氧化的化合物在所述反应介质中形成固体。

10. 权利要求1的方法,其中所述反应介质基于时间平均和体积平均包括约5-约40wt%的固体。

11. 权利要求1的方法,其中所述反应介质具有最大高度(H),最大宽度(W),和H:W比值为至少约6:1。

12. 权利要求11的方法,其中大部分所述分子氧在所述反应区底部的约0.25W之内进入所述反应区。

13. 权利要求11的方法,其中至少约30wt%的所述可氧化的化合物在所述分子氧进入

所述反应区的最低位置的约1.5H之内进入所述反应区。

14. 权利要求11的方法,其中所述进料物流通过多个进料口被引入所述反应区中,其中至少两个所述进料口彼此垂直间隔至少约0.5W。

15. 权利要求1的方法,其中所述鼓泡塔反应器内的所述氧化导致在所述反应介质中形成对苯二甲酸,其中所述方法还包括使至少一部分所述对苯二甲酸在次级氧化反应器中氧化。

16. 权利要求15的方法,其中所述次级氧化反应器中的所述氧化是在比所述鼓泡塔反应器中所述氧化至少高约10°C的平均温度下进行的。

17. 权利要求15的方法,其中在所述次级氧化反应器中的所述氧化是在比所述鼓泡塔反应器平均温度高约20-约80°C的平均温度下进行的,其中在所述鼓泡塔反应器中的所述氧化是在约140-约180°C的平均温度下进行的,其中在所述次级氧化反应器中的所述氧化是在约180-约220°C的平均温度下进行的。

优化的液相氧化

发明领域

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

[0002] 发明背景

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

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

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

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

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

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

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

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

[0010] 发明目的

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

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

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

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

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

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

[0017] 发明概述

[0018] 本发明的一种实施方案涉及一种方法,包括下列步骤: (a) 将含有可氧化的化合物的进料物流引入鼓泡塔反应器的反应区中; (b) 将含有分子氧的氧化剂物流引入该反应区中; (c) 氧化含于该反应区中的多相反应介质的液相中至少一部分的可氧化的化合物,其中至少约10重量%的该可氧化的化合物在该反应介质中被转化为固体; 并且 (d) 使至少一部分该反应介质与位于反应区中的至少一个折流板接触。

[0019] 本发明的另一种实施方案涉及一种用于制备对苯二甲酸的方法,包括下列步骤: (a) 将含有对-二甲苯的主要为液相的进料物流引入鼓泡塔反应器的反应区中; (b) 将含有

分子氧的主要为气相的氧化剂物流引入反应区中；(c) 氧化含于所述反应区中的三相反应介质的液相中的至少一部分所述对-二甲苯，其中所述氧化导致至少约10wt%的所述对-二甲苯形成固体粗制对苯二甲酸颗粒；和(d) 使至少一部分反应介质与位于反应区中的至少一个折流板接触；和(e) 在次级氧化反应器中氧化至少一部分粗制对苯二甲酸颗粒从而形成较纯的对苯二甲酸。

[0020] 本发明的另一实施方案涉及一种用于使主要为液相的物流和主要为气相的物流反应的鼓泡塔反应器。该鼓泡塔反应器包括容器壳体、一个或多个气体开口、一个或多个液体开口，和一个或多个折流板。该容器壳体限定了沿着中心壳体轴延伸的反应区。该反应区呈现轴向间隔的通常上端 (normally-upper end) 和通常下端 (normally-lower end)。一个或多个气体开口将主要为气相的进料引入反应区中。一个或多个液体开口将主要为液相的进料引入反应区中。一个或多个折流板位于该反应区，通常在至少一个气体开口之上。折流板呈现一个或多个暴露的外表面。小于约50%的全部向上朝向的暴露的外表面的表面区域由基本上平面的表面形成，该表面倾斜于水平面小于约20度。

附图说明

[0021] 下面参照附图详细描述本发明的优选实施方案，其中：

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[0031] 图10为图9中所示单贯穿进料分布系统和氧化剂喷雾器的侧视图；

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

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

中；

- [0034] 图13为图12的替换的氧化剂喷雾器的俯视图；
- [0035] 图14为图12的替换的氧化剂喷雾器的仰视图,特别地描述了用于将氧化剂流引入反应区的底部开口的位置；
- [0036] 图15为沿着图13中的线15-15获得的氧化剂喷雾器的剖面侧视图,特别地描述了较低氧化剂开口的朝向；
- [0037] 图16为鼓泡塔反应器的侧视图,其在靠近反应器底部出口的位置装有内部脱气容器；
- [0038] 图17为沿着图18中的线17-17获得的、图16鼓泡塔反应器的较低部分的放大的剖面侧视图,特别地描述了位于鼓泡塔反应器底部出口处的内部脱气容器的构造；
- [0039] 图18为沿着图16中的线18-18获得的剖面俯视图,特别地描述了布置在脱气容器中的防涡器；
- [0040] 图19为装配有外部脱气容器的鼓泡塔反应器的侧视图,并且描述了其中一部分离开脱气容器底部的脱气浆料可用于冲洗连接于反应器底部的消除库存(de-inventorying)管线的方式；
- [0041] 图20为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有用于使从反应器中高位侧位置取出的反应介质的气相脱离的混合内部/外部脱气容器；
- [0042] 图21为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器在靠近反应器底部的位置装有替换的混合型脱气容器；
- [0043] 图22为图21鼓泡塔反应器的较低部分的放大剖面侧视图,特别地描述了替换的氧化剂喷雾器的使用,该喷雾器采用了接收经由反应器底盘的氧化剂物流的入口导管；
- [0044] 图23为类似于图22的放大的剖面侧视图,特别地描述了用于将氧化剂物流引入反应器的替换方式,其通过反应器下盘中的多个开口,并且任选地采用冲击板以在反应器中更均匀地分布氧化剂物流；
- [0045] 图24为采用了内部流动导管的鼓泡塔反应器的侧视图,由此通过将一部分反应介质从反应器上部再循环到反应器下部来帮助改进可氧化的化合物的分散；
- [0046] 图25为采用了外部流动导管的鼓泡塔反应器的侧视图,由此通过将一部分反应介质从反应器上部再循环到反应器下部来帮助改进可氧化的化合物的分散；
- [0047] 图26为可以用于改进氧化反应器中可氧化的化合物的分散的水平喷射器的剖面侧视图,特别地描述了使用引入的液体进料将反应介质吸到喷射器中的并且将进料和反应介质的混合物高速排放到反应区中的喷射器；
- [0048] 图27为可以用于改进氧化反应器中可氧化的化合物的分散的垂直喷射器的剖面侧视图,特别地描述了喷射器,该喷射器结合了液体进料和入口气体并且使用结合的两相流体将反应介质吸入喷射器中,和将液体进料、入口气体和反应介质的混合物高速排放到反应区中；
- [0049] 图28为含有多相反应介质的鼓泡塔反应器的侧视图,特别地描述了理论上将反应介质分割为30个等体积的水平分层,由此在反应介质中量化一定的梯度；
- [0050] 图29为含有多相反应介质的鼓泡塔反应器的侧视图,特别地描述了第一和第二离散的20%连续体积的反应介质,其具有基本上不同的氧浓度和/或耗氧速率；
- [0051] 图30为两个层叠反应容器的侧视图,具有或者不具有任选的机械搅拌,含有多相

反应介质,特别地描述了含有离散的20%连续体积的反应介质的容器,该反应介质具有基本上不同的氧浓度和/或耗氧速率;

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

[0053] 图32为分级速度型鼓泡塔反应器的侧视图,其具有宽的较低反应区和窄的底部反应区;

[0054] 图33为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有用于增加接触反应介质的直立表面积的直立分隔壁;

[0055] 图34为沿着图33中的线34-34获得的剖视图,特别地描述了将反应区分隔为两个基本上相等段的平面元件;

[0056] 图35为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有用于增加接触反应介质的直立表面积的缩短的直立分隔壁;

[0057] 图36为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有用于增加接触反应介质的直立表面积的缩短的且弯曲的直立分隔壁;

[0058] 图37为沿着图36中的线37-37获得的剖视图,特别地描述了弯曲的直立分隔壁为将一部分反应区分隔为两个基本上相等段的大致S-形状元件;

[0059] 图38为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有用于增加接触反应介质的直立表面积的缩短的直立内部元件;

[0060] 图39为沿着图38中的线39-39获得的剖视图,特别地描述了直立内部元件为“X”形状且该内部元件的边缘并不一直延伸到反应器侧壁;

[0061] 图40为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有用于增加接触反应介质的直立表面积的、替换的、不同构造的、直立内部元件;

[0062] 图41为沿着图40中的线41-41获得的剖视图,特别地描述了该直立元件的一种构造,该元件为“X”形状且将一部分反应区分隔为四个基本上相等的象限;

[0063] 图42为沿着图40中的线42-42获得的剖视图,特别地描述了该直立元件的其它构造,该元件将一部分反应区分隔为八个基本上相等的楔形段;

[0064] 图43为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有多个用于增加接触反应介质的直立表面积的螺旋形内部元件;

[0065] 图44为沿着图43中的线44-44获得的剖视图,特别地描述了一个螺旋形内部元件的形状;

[0066] 图45为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有多个折流板,每个折流板包括多个用于接触反应介质的圆条;

[0067] 图46为图45折流板的放大的等视角图,特别地描述了其中相邻折流板的圆柱条彼此相对地旋转90度的方式;

[0068] 图47为沿着图45中的线47-47获得的剖视图,特别地描述了单个的折流板;

[0069] 图48为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有多个折流板,每个折流板包括多个用于接触反应介质的L-截面元件;

[0070] 图49为图48折流板的放大的侧视图,特别地描述了其中相邻折流板的L-段元件彼

此相对地旋转90度的方式；

[0071] 图50为沿着图48中的线50-50获得的剖视图,特别地描述了单个的折流板；

[0072] 图51为鼓泡塔反应器的侧视图,该反应器装配有用于接触反应介质的单个的整体式、圆柱形、金刚石形折流板；

[0073] 图52为图51整体式折流板的放大的侧视图；

[0074] 图53为沿着图51中的线53-53获得的剖视图,且描述了整体式折流板的圆柱体性质；

[0075] 图54A和54B为依据本发明一种实施方案生产的粗制对苯二甲酸(CTA)颗粒的放大图,特别地描述了每个CTA颗粒为由多个松散结合的CTA亚-颗粒组成的低密度、高表面积颗粒；

[0076] 图55A和55B为传统生产的CTA的放大图,特别地描述了传统的CTA颗粒比图54A和54B的本发明CTA颗粒的颗粒尺寸更大、密度更低、和表面积更小；

[0077] 图56为用于制备纯化的对苯二甲酸(PTA)的现有技术方法的简化工艺流程图；

[0078] 图57为依据本发明的一种实施方法来制备PTA的方法的简化工艺流程图；以及

[0079] 图58为概述鼓泡塔氧化反应器的各种操作参数的表格,其中依据实施例部分中提供的描述来调节一些操作参数。

[0080] 详细说明

[0081] 本发明的一种实施方案涉及可氧化的化合物的液相部分氧化。该氧化优选地在一个或多个搅拌反应器中所含的多相反应介质的液相中进行。适宜的搅拌反应器包括,例如,气泡搅拌型反应器(例如鼓泡塔反应器)、机械搅拌型反应器(例如连续搅拌槽反应器)、和流动搅拌型反应器(例如射流反应器)。在本发明的一种实施方案中,该液相氧化在单一的鼓泡塔反应器中进行。

[0082] 如本文中所使用的那样,术语“鼓泡塔反应器”表示用于促进多相反应介质中化学反应的反应器,其中反应介质的搅拌主要通过气泡从反应介质中向上运动来提供。如本文中所使用的那样,术语“搅拌”表示消耗到反应介质中的导致流体流动和/或混合的作功。如本文中所使用的那样,术语“大部分(majority)”、“主要地(primarily)”和“主要为(predominately)”表示大于50%。如本文中所使用的那样,术语“机械搅拌”应表示通过刚性或柔性元件相对于反应介质或者在其中的物理运动而导致的反应介质的搅拌。例如,机械搅拌可以通过位于反应介质中的内部搅拌器、桨、振动器、或声学隔膜(acoustical diaphragm)的旋转、摆动和/或振动来提供。如本文中所使用的那样,术语“流动搅拌”表示反应介质中一种或多种流体的高速注射和/或再循环而导致的反应介质的搅拌。例如,流动搅拌可以通过喷嘴、射流器和/或喷射器来提供。

[0083] 在本发明的优选实施方案中,氧化期间小于约40%的鼓泡塔反应器中的反应介质的搅拌通过机械和/或流动搅拌来提供,更优选地小于约20%的搅拌通过机械和/或流动搅拌来提供,最优选地小于5%的搅拌通过机械和/或流动搅拌来提供。优选地,氧化期间赋予多相反应介质的机械和/或流动搅拌的量小于约3千瓦/立方米反应介质,更优选地小于约2千瓦/立方米,和最优选地小于1千瓦/立方米。

[0084] 现在参照图1,描述优选的鼓泡塔反应器20,其包括具有反应段24和脱离段26的容器壳体22。反应段24限定内部反应区28,同时脱离段26限定内部脱离区30。通过进料入口32a、b、c、d将主要为液相的进料物流引入反应区28。通过位于反应区28下部中的氧化剂喷雾器34将主要为气相的氧化剂物流引入反应区28。液相进料物流和气相氧化剂物流在反应

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

[0085] 通过进料入口32a、b、c、d引入鼓泡塔反应器20的液相进料物流优选地包含可氧化的化合物、溶剂和催化剂系统。

[0086] 存在于液相进料物流中的可氧化的化合物优选地包含至少一个烃基。更优选地，该可氧化的化合物为芳族化合物。仍更优选地，该可氧化的化合物为具有至少一个连接的烃基或者至少一个连接的取代的烃基或者至少一个连接的杂原子或者至少一个连接的羧酸官能团(-COOH)的芳族化合物。甚至更优选地，该可氧化的化合物为具有至少一个连接的烃基或者至少一个连接的取代的烃基的芳族化合物，其中每个连接的基团包含1-5个碳原子。仍更优选地，可氧化的化合物为具有正好两个连接的基团的芳族化合物，其中每个连接的基团包含正好一个碳原子且由甲基和/或取代的甲基和/或至多一个羧酸基团组成。甚至更优选地，可氧化的化合物为对-二甲苯、间-二甲苯、对-甲苯甲醛、间-甲苯甲醛、对-甲苯甲酸、间-甲苯甲酸、和/或乙醛。最优选地，可氧化的化合物为对-二甲苯。

[0087] 本文中所定义的“烃基”为仅仅键合于氢原子或其它碳原子的至少一个碳原子。本文中所定义的“取代的烃基”为键合于至少一个杂原子和至少一个氢原子的至少一个碳原子。本文中所定义的“杂原子”为碳和氢原子之外的所有原子。本文中所定义的芳族化合物包括芳环，优选地具有至少6个碳原子，甚至更优选地仅具有作为环部分的碳原子。该芳环的适宜实例包括但并不限于苯、联苯、三联苯、萘和其它碳基稠合芳环。

[0088] 可氧化的化合物的适宜实例包括脂肪族烃(例如烷烃、支化烷烃、环烷烃、脂肪族链烯烃、支化链烯烃和环烯烃)；脂肪族醛(例如乙醛、丙醛、异丁醛和正丁醛)；脂肪族醇(例如乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇和异丁醇)；脂肪族酮(例如二甲基酮、乙基甲基酮、二乙基酮和异丙基甲基酮)；脂肪族酯(例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯)；脂肪族过氧化物、过酸和氢过氧化物(例如叔丁基氢过氧化物、过乙酸和二叔丁基氢过氧化物)；具有为上述脂肪族物质和其它杂原子的组合的基团的脂肪族化合物(例如包含一种或多种烃、醛、醇、酮、酯、过氧化物、过酸和/或氢过氧化物的分子片段与钠、溴、钴、锰和锆的组合的脂肪族化合物)；具有一个或多个连接的烃基的各种苯环、萘环、联苯、三联苯和其它芳族基团(例如甲苯、乙苯、异丙苯、正丙苯、新戊基苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、三甲苯的所有异构体、四甲苯的所有异构体、五甲苯、六甲苯、乙基-甲基苯的所有异构体、二乙苯的所有异构体、乙基-二甲基苯的所有异构体、二甲基萘的所有异构体、乙基-甲基萘的所有异构体、二乙基萘的所有异构体、二甲基联苯的所有异构体、乙基-甲基联苯的所有异构体、二乙基联苯的所有异构体、且具有一个或多个连接的烃基、并且具有一个或多个连接的烃基、且具有一个或多个连接的烃基和二苯基乙烷且具有一个或多个连接的烃基)；具有一个或多个连接的烃基和/或一个或多个连接的杂原子的各种苯环、萘环、联苯、三联苯和其它芳族基团，其可以连接于其它原子或者原子的基团(例如，苯酚、甲基苯酚的所有异构体、二甲基苯酚的所有异构体、萘酚的所有异构体、苄基甲基醚、溴代苯酚的所有异构体、溴代苯、包括

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

[0089] 如果液相进料物流中存在的可氧化的化合物为常规固体化合物(即, 在标准温度和压力下为固体), 优选该可氧化的化合物当引入到反应区28中时基本上溶解于溶剂中。优选该可氧化的化合物在大气压下的沸点至少为约50°C。更优选地, 该可氧化的化合物的沸点为约80-约400°C, 并且最优选地为125-155°C。液相进料中存在的可氧化的化合物的量优选为约2-约40wt%, 更优选为约4-约20wt%, 最优选为6-15wt%。

[0090] 现在要注意的是,液相进料中存在的可氧化的化合物可以包含两种或者多种不同的可氧化的化学品的组合。这些两种或多种不同的化学材料可以在液相进料物流中混合进料或者可以在多个进料物流中分别进料。例如,可以通过单一的入口或多个独立的入口将包含对-二甲苯、间-二甲苯、对-甲苯甲醛、对-甲苯甲酸和乙醛的可氧化的化合物进料到反应器中。

[0091] 液相进料物流中存在的溶剂优选地包含酸组分和水组分。优选地,液相进料物流中存在的溶剂的浓度范围为约60-约98wt%,更优选为约80-约96wt%,最优选为85-94wt%。该溶剂的酸组分优选主要地为具有1-6个碳原子、更优选2个碳原子的有机低分子量单羧酸。最优选地,该溶剂的酸组分主要地为乙酸。优选地,酸组分至少占该溶剂的约75wt%,更优选至少占该溶剂的约80wt%,最优选占该溶剂的85-98wt%,余量主要地为水。引入鼓泡塔反应器20中的溶剂可以包括少量杂质,例如对-甲苯甲醛(*para*-tolualdehyde)、对苯二甲醛、4-羧基苯甲醛(4-CBA)、苯甲酸、对-甲苯甲酸、对-甲苯甲醛(*para*-toluic aldehyde)、 α -溴-对-甲苯甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、多芳烃和/或悬浮颗粒。优选地,引入鼓泡塔反应器20中的溶剂中的杂质总量小于约3wt%。

[0092] 液相进料物流中存在的催化剂系统优选为均质的、液相催化剂系统,其能够促进可氧化的化合物的氧化(包括部分氧化)。更优选地,该催化剂系统包括至少一种多价过渡金属。仍更优选地,该多价过渡金属包括钴。甚至更优选地,该催化剂系统包括钴和溴。最优选地,该催化剂系统包括钴、溴和锰。

[0093] 当催化剂系统中存在钴时,优选液相进料物流中存在的钴的量使得反应介质36的液相中钴的浓度保持在约300-约6000份/百万(重量)(ppmw),更优选为约700-约4200ppmw,最优选为1200-3000ppmw。当催化剂系统中存在溴时,优选液相进料物流中存在的溴的量使得反应介质36的液相中溴的浓度保持在约300-约5000ppmw,更优选为约600-约4000ppmw,最优选为900-3000ppmw。当催化剂系统中存在锰时,优选液相进料物流中存在的锰的量使得反应介质36的液相中锰的浓度保持在约20-约1000ppmw,更优选为约40-约500ppmw,最优选为50-200ppmw。

[0094] 上面提供的、反应介质36的液相中钴、溴和/或锰的浓度是基于时间平均和体积平均表示的。本文中所使用的术语“时间平均”应表示在至少100秒的连续时间内同等进行的至少10次测量的平均。本文中所使用的术语“体积平均”应表示在整个一定体积内在均匀的三维间距处进行的至少10次测量的平均。

[0095] 引入反应区28中的催化剂系统中钴与溴的重量比(Co:Br)优选为约0.25:1-约4:1,更优选为约0.5:1-约3:1,最优选为0.75:1-2:1。引入反应区28中的催化剂系统中钴与锰的重量比(Co:Mn)优选为约0.3:1-约40:1,更优选为约5:1-约30:1,最优选为10:1-25:1。

[0096] 引入鼓泡塔反应器20中的液相进料物流可以包括少量杂质,例如甲苯、乙苯、对-甲苯甲醛、对苯二甲醛、4-羧基苯甲醛(4-CBA)、苯甲酸、对-甲苯甲酸、对-甲苯甲醛、 α -溴-对-甲苯甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、多芳烃和/或悬浮颗粒。当鼓泡塔反应器20用于生产对苯二甲醛时,间-二甲苯和邻-二甲苯也被认为是杂质。优选地,引入鼓泡塔反应器20中的液相进料物流中的杂质总量小于约3wt%。

[0097] 虽然图1描述了这样的实施方案:其中可氧化的化合物、溶剂和催化剂系统混合在一起并作为单一的进料物流引入鼓泡塔反应器20中,但是在本发明的备选实施方案中,可

氧化的化合物、溶剂和催化剂可以分别被引入鼓泡塔反应器20中。例如,可以通过与溶剂和催化剂入口分开的入口将纯的对-二甲苯物流进料到鼓泡塔反应器20中。

[0098] 通过氧化剂喷雾器34引入鼓泡塔反应器20的、主要为气相的氧化剂物流包含分子(O_2)。优选地,该氧化剂物流包含约5-约40mol%的分子氧、更优选约15-约30mol%的分子氧、最优选18-24mol%的分子氧。优选该氧化剂物流的余量主要地由对氧化呈惰性的一种或多种气体(如氮气)组成。更优选地,该氧化剂物流基本上由分子氧和氮气组成。最优选地,该氧化剂物流为干燥空气,其包含约21mol%的分子氧和约78-约81mol%的氮气。在本发明的备选实施方案中,该氧化剂物流可以包含基本上纯净的氧。

[0099] 再次参照图1,鼓泡塔反应器20优选地装配有位于反应介质36的上表面44之上的回流分布器42。回流分布器42可以经操作以通过本领域公知的任意微滴形成方式将主要为液相的回流物流微滴引入脱离区30。更优选地,回流分布器42形成朝下指向反应介质36的上表面44的微滴喷雾。优选地,这种微滴的向下喷雾作用(affect)(即接合(engage)和影响(influence))脱离区30的最大水平横截面积的至少约50%。更优选地,该微滴喷雾作用脱离区30的最大水平横截面积的至少约75%。最优选地,该微滴喷雾作用脱离区30的最大水平横截面积的至少约90%。这种向下的液体回流喷雾可以有助于防止在反应介质36的上表面44处或之上起泡,并且也可以有助于在流向气体出口40的向上运动的气体中夹带的任意液体或浆料微滴的脱离。另外,该液体回流可以用于降低存在于通过气体出口40从脱离区30中取出的气态流出物中的颗粒和可能沉淀的化合物(例如溶解的苯甲酸、对-甲苯甲酸、4-CBA、对苯二甲酸和催化剂金属盐)的量。另外,回流微滴引入脱离区30可以通过蒸馏作用用于调节通过气体出口40取出的气态流出物的组成。

[0100] 通过回流分布器42引入鼓泡塔反应器20的液体回流物流优选地大约具有与通过进料入口32a、b、c、d引入鼓泡塔反应器20的液相进料物流的溶剂组分相同的组成。由此,优选地,液体回流物流包含酸组分和水。回流物流的酸组分优选为具有1-6个碳原子、更优选2个碳原子的低分子量有机单羧酸。最优选地,该回流物流的酸组分为乙酸。优选地,该酸组分占该回流物流的至少约75wt%,更优选占该回流物流的至少约80wt%,最优选占该回流物流的85-98wt%,余量为水。由于该回流物流通常具有与液相进料物流中的溶剂基本相同的组成,所以当本说明书提到引入反应器的“全部溶剂”时,该“全部溶剂”应包括该回流物流和该进料物流的溶剂部分二者。

[0101] 在鼓泡塔反应器20中的液相氧化期间,优选将进料、氧化剂和回流物流基本上连续地引入反应区28,同时将气体和浆料流出物流基本上连续地从反应区28中取出。本文中所使用的述语“基本上连续地”应表示为被小于10分钟间隔的至少10小时的周期。氧化期间,优选地,以至少约8000kg/小时、更优选约13000-约800001g/小时、仍更优选约18000-约50000kg/小时、最优选22000-30000kg/小时的速率将可氧化的化合物(例如对-二甲苯)基本上连续地引入反应区28。虽然,通常优选地,进入的进料、氧化剂和回流物流的流速基本上是稳定的,但是现在要注意的是,本发明的一种实施方案考虑了脉冲调制所述进入的进料、氧化剂和/或回流物流,由此改进混合和传质。当以脉冲输送方式引入进入的进料、氧化剂和/或回流物流时,优选地它们的流速在本文中所述的稳态流速的约0-约500%之内、更优选在本文中所述的稳态流速的约30-约200%之内、最优选在本文中所述的稳态流速的80-120%之内变化。

[0102] 鼓泡塔氧化反应器20中的平均空时速率 (STR) 定义为每单位时间每反应介质36单位体积进料的可氧化的化合物的质量(例如每立方米每小时进料的对-二甲苯的千克数)。在常规用法中,通常在计算STR之前,从进料物流中可氧化的化合物的量中减去未转化为产物的可氧化的化合物的量。但是,对于本文中很多优选的可氧化的化合物(例如对-二甲苯)来说,转化率和产率通常较高,而适当地如上所述定义本文中的术语。特别地,出于投资成本和运行库存的考虑,通常优选以高STR进行反应。但是,在逐渐增高的STR下进行反应可能影响部分氧化的质量或产率。当可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的STR为约25kg/立方米/小时-约400kg/立方米/小时、更优选约30kg/立方米/小时-约250kg/立方米/小时、仍更优选约35kg/立方米/小时-约150kg/立方米/小时、最优选40kg/立方米/小时-100kg/立方米/小时时,鼓泡塔反应器20是特别有用的。

[0103] 鼓泡塔氧化反应器20中的氧-STR定义为每单位时间每反应介质36单位体积消耗的分子氧的重量(例如每立方米每小时消耗的分子氧的千克数)。特别地,出于投资成本和溶剂的氧化消耗的考虑,通常优选以高氧-STR进行反应。但是,在逐渐增高的氧-STR下进行反应最终降低部分氧化的质量或产率。不受理论限制,似乎这点可能与分子氧从气相到在界面区域的液体和由此进入到主体液体的传递速率相关。过高的氧-STR可能导致反应介质的主体液相中溶解的氧含量过低。

[0104] 全程的平均氧-STR在本文中定义为每单位时间在反应介质36的全部体积中消耗的所有氧的重量(例如每立方米每小时消耗的分子氧的千克数)。当全程的平均氧-STR为约25kg/立方米/小时-约400kg/立方米/小时、更优选约30kg/立方米/小时-约250kg/立方米/小时、仍更优选约35kg/立方米/小时-约150kg/立方米/小时、最优选40kg/立方米/小时-100kg/立方米/小时时,鼓泡塔反应器20是特别有用的。

[0105] 在鼓泡塔反应器20中的氧化期间,优选地将全部溶剂(来自进料和回流物流二者)的质量流速与进入反应区28的可氧化的化合物的质量流速的比值保持在约2:1-约50:1,更优选约5:1-约40:1,最优选7.5:1-25:1。优选地,作为进料物流一部分引入的溶剂的质量流速与作为回流物流一部分引入的溶剂的质量流速的比值保持在约0.5:1-无论什么时候都无回流物流流动,更优选约0.5:1-约4:1,仍更优选约1:1-约2:1,最优选1.25:1-1.5:1。

[0106] 在鼓泡塔反应器20中的液相氧化期间,优选地引入鼓泡塔反应器20的氧化剂物流的用量提供稍微超过所需化学计量氧的分子氧。对于特定可氧化的化合物的最佳结果来说所需的过量分子氧的量影响了该液相氧化的整体经济性。在鼓泡塔反应器20中的液相氧化期间,优选氧化剂物流的质量流速与进入反应器20的可氧化的有机化合物(例如对-二甲苯)的质量流速的比值保持在约0.5:1-约20:1,更优选约1:1-约10:1,最优选2:1-6:1。

[0107] 再次参照图1,引入鼓泡塔反应器20的进料、氧化剂和回流物流一起形成至少一部分多相反应介质36。反应介质36优选为包含固相、液相和气相的三相介质。如上所述,可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的氧化主要在反应介质36的液相中进行。由此,反应介质36的液相包含溶解的氧和可氧化的化合物。鼓泡塔反应器20中发生的氧化反应的放热特性导致一部分通过进料入口32a、b、c、d引入的溶剂(例如乙酸和水)沸腾/气化。由此,反应器20中反应介质36的气相主要地由气化的溶剂和未溶解的、未反应部分的氧化剂物流形成。一些现有技术的氧化反应器采用了换热管/散热片来加热或冷却反应介质。但是,这种热交换结构在本发明反应器和本文中所述的方法中可能是不期望的。由此,优选地,鼓泡塔反应器20

基本上不包括接触反应介质36的且显示时间平均热通量大于30000瓦/平方米的表面。

[0108] 反应介质36的液相中溶解的氧的浓度为从气相传质的速率与液相内反应消耗速率之间的动态平衡(即,其并非仅由供给的气相中分子氧的分压来设定,但是这是溶解的氧的供给速率中的一种因素并且其的确影响了溶解氧的浓度上限)。溶解氧的量局部变化,靠近气泡界面处较高。通常,溶解氧的量取决于反应介质36的不同区域中供给与需求因素的平衡。瞬时地,溶解氧的量取决于相对于化学品消耗速率的气体和液体混合的均匀性。在设计以适当地在反应介质36的液相中使溶解氧的供给与需求匹配时,优选使反应介质36的液相中时间平均和体积平均的氧浓度保持高于约1ppm摩尔,更优选约4-约1000ppm摩尔,仍更优选约8-约500ppm摩尔,最优选12-120ppm摩尔。

[0109] 鼓泡塔反应器20中进行的液相氧化反应优选地为形成固体的沉淀反应。更优选地,鼓泡塔反应器20中进行的液相氧化导致至少约10wt%的引入反应区28的可氧化的化合物(例如对-二甲苯)在反应介质36中形成固体化合物(例如粗制对苯二甲酸颗粒)。仍更优选地,该液相氧化导致至少约50wt%的可氧化的化合物在反应介质36中形成固体化合物。最优选地,该液相氧化导致至少约90wt%的可氧化的化合物在反应介质36中形成固体化合物。优选地,反应介质36中固体的总量大于约3wt%,基于时间平均和体积平均。更优选地,保持反应介质36中固体的总量为约5-约40wt%,仍更优选约10-约35wt%,最优选为15-30wt%。优选地鼓泡塔反应器20中生成的氧化产物(例如对苯二甲酸)的绝大部分(substantial portion)以固体形式存在于反应介质36中,相对地剩余部分溶解于反应介质36的液相中。存在于反应介质36中的固相氧化产物的量优选地为反应介质36中全部氧化产物(固相和液相)的至少约25wt%,更优选为反应介质36中全部氧化产物的至少约75wt%,最优选为反应介质36中全部氧化产物的至少95wt%。上述对于反应介质36中固体量所提供的数值范围应用于在基本上连续的时间段内鼓泡塔20的基本上稳态的操作,并不应用于鼓泡塔反应器20的启动、停车或次最佳的操作。反应介质36中的固体量通过重量分析法来测量。在该重量分析法中,从反应介质中取出代表性部分的浆料并称重。在有效地保持存在于反应介质中的全部固-液分配的条件下,通过沉降或过滤将自由液体从固体部分中有效地除去,不损失沉淀的固体且使小于约10%的初始液体物质与固体部分一起剩余。将固体上剩余的液体有效地蒸发至干,不使固体升华。将剩余部分的固体称重。固体部分的重量与浆料的原始部分的重量之比为固体的分数,通常以百分比表示。

[0110] 鼓泡塔反应器20中进行的沉淀反应可能导致一些接触反应介质36的刚性结构表面上的结垢(即固体聚集)。由此,在本发明的一种实施方案中,优选地,鼓泡塔反应器20基本上在反应区28内不包含内部热交换、搅拌或折液(baffling)结构,因为这些结构将容易结垢。如果反应区28中存在内部结构时,期望避免具有包括大量向上朝向的平面表面区域的外表面的内部结构,因为这些向上朝向的平面表面特别容易结垢。由此,如果反应区28内存在任何内部结构时,优选地小于约20%的该内部结构全部向上朝向的暴露的外表面区域由基本上平面的表面形成,该表面倾斜于水平面小于约15度。

[0111] 再次参照图1,鼓泡塔反应器20的物理结构有助于提供可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的优化氧化,生成最少的杂质。优选地,容器壳体22的细长的反应段24包括基本上圆柱形主体46和底盖48。反应区28的上端由跨越圆柱形主体46的顶部延伸的水平面50限定。反应区28的下端52由底盖48的最低内表面限定。通常,反应区28的下端52位于靠近用于

浆料出口38的开口。由此,鼓泡塔反应器20内所限定的伸长的反应区28具有沿着圆柱形主体46伸长的轴向、从反应区28的顶端50到下端52测量的最大长度“L”。反应区28的长度“L”优选为约10-约100m,更优选约20-约75m,最优选25-50m。反应区28具有通常等于圆柱形主体46的最大内径的最大直径(宽度)“D”。反应区28的最大直径“D”优选为约1-约12m,更优选约2-约10m,仍更优选约3.1-约9m,最优选4-8m。在本发明的优选实施方案中,反应区28的长径比“L:D”比值为约6:1-约30:1。仍更优选地,反应区28的L:D比值为约8:1-约20:1。最优选地,反应区28的L:D比值为9:1-15:1。

[0112] 如上所讨论的那样,鼓泡塔反应器20的反应区28接收多相反应介质36。反应介质36具有与反应区28的下端52重合的底端和位于上表面44处的顶端。沿着水平面限定反应介质36的上表面44,该水平面在其中反应区28的内含物从气相连续状态转变为液相连续态的垂直位置横截反应区28。上表面44优选地位于其中反应区28的内含物的薄水平片段的局部时间平均气体滞留量为0.9的垂直位置。

[0113] 反应介质36具有在其上端与下端之间测量的最大高度“H”。反应介质36的最大宽度“W”通常等于圆柱形主体46的最大直径“D”。在鼓泡塔反应器20中的液相氧化期间,优选地使H保持在L的约60-约120%,更优选L的约80-约110%,最优选L的85-100%。在本发明的优选实施方案中,反应介质36的高宽比“H:W”比值大于约3:1。更优选地,反应介质36的H:W比值为约7:1-约25:1。仍更优选地,反应介质36的H:W比值为约8:1-约20:1。最优选地,反应介质36的H:W比值为9:1-15:1。在本发明的一种实施方案中,L=H和D=W,使得本文中对于L和D提供的各种尺寸或比值也适用于H和W,反之亦然。

[0114] 根据本发明实施方案提供的相对高的L:D和H:W比值可以有助于本发明系统的几种重要优点。如下进一步详细讨论的那样,已发现,较高的L:D和H:W比值,以及一些下面所讨论的其它特征,可以促进反应介质36中分子氧和/或可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的有益的垂直浓度梯度。与优选到处浓度相对均一的良好混合的反应介质的传统知识相反,已发现,氧和/或可氧化的化合物浓度的垂直分段促进了更有效的和更经济的氧化反应。使靠近反应介质36顶部的氧和可氧化的化合物浓度最小化,可以有助于避免通过上部气体出口40的来反应氧和未反应可氧化的化合物的损失。但是,如果整个反应介质36内可氧化的化合物和未反应氧的浓度较低时,那么氧化的速率和/或选择性就被降低。由此,优选地,靠近反应介质36底部的分子氧和/或可氧化的化合物的浓度大大高于靠近反应介质36顶部的浓度。

[0115] 另外,高L:D和H:W比值导致反应介质36底部的压力大大高于反应介质36顶部的压力。这种垂直压力梯度源于反应介质36的高度和密度。这种垂直压力梯度的一种优点在于,相对于在其他情况下在浅薄反应器中在相当的温度和塔顶压力下可以实现的氧溶解度和传质,容器底部升高的压力推动了更大的氧溶解度和传质。由此,可以在低于更浅薄容器中所需的温度下进行该氧化反应。当鼓泡塔反应器20用于对-二甲苯部分氧化为粗制对苯二甲酸(CTA)时,在具有相同或更好的氧传质速率下在较低反应温度下操作的能力具有许多优点。例如,对-二甲苯低温氧化降低了反应期间燃烧的溶剂的量。如下进一步详细讨论的那样,低温氧化也有利于形成小的、高表面积的、松散结合的、容易溶解的CTA颗粒,相对于通过传统高温氧化方法制得的大的、低表面积的、致密CTA颗粒来说,可以对其进行更经济的纯化技术。

[0116] 在反应器20中的氧化期间,优选地,保持反应介质36的时间平均和体积平均温度范围为约125-约200℃,更优选约140-约180℃,最优选150-170℃。反应介质36之上的塔顶压力优选保持为约1-约20bar表压 (barg),更优选约2-约12barg,最优选4-8barg。优选地,反应介质36顶部和反应介质36底部之间的压差为约0.4-约5bar,更优选压差为约0.7-约3bar,最优选压差为1-2bar。虽然通常优选将反应介质36之上的塔顶压力保持在相对恒定的数值,但是本发明的一种实施方案包括脉冲调节塔顶压力,由此促进反应介质36中改进的混合和/或传质。当脉冲调节塔顶压力时,优选地脉冲压力为本文中所述的稳态塔顶压力的约60-约140%,更优选为本文中所述的稳态塔顶压力的约85-约115%,最优选为本文中所述的稳态塔顶压力的95-105%。

[0117] 反应区28的高L:D比值的另一优点在于,其可以有助于反应介质36的平均表观速度的增加。本文中对于反应介质36所使用的术语“表观速度”和“表观气体速度”表示反应器中某一高处的反应介质36的气相的体积流速除以该高度处的反应器的水平横截面积。由高L:D比值的反应区28提供的升高的表观速度可以促进局部混合和增加反应介质36的气体滞留量。在反应介质36的四分之一高度、半高度和/或四分之三高度处,反应介质36的时间平均表观速度优选地大于约0.3米/秒,更优选地为约0.8-约5米/秒,仍更优选地为约0.9-约4米/秒,最优选地为1-3米/秒。

[0118] 再次参照图1,鼓泡塔反应器20的脱离段26仅仅为直接位于反应段24之上的容器壳体22的加宽部分。当气相上升到反应介质36的上表面44之上且到达气体出口40时,脱离段26降低了鼓泡塔20中向上流动的气相的速度。气相向上速度的这种降低有助于促进在向上流动的气相中夹带的液体和/或固体的除去,并且由此降低了反应介质36的液相中存在的一些组分的不期望的损失。

[0119] 脱离段26优选地包括常规截头圆锥体型过渡壁54、常规圆柱形宽侧壁56和顶盖58。过渡壁54的窄下端连接于反应段24的圆柱形主体46的顶部。过渡壁54的宽上端连接于宽侧壁56的底部。优选地,过渡壁54以相对于垂直方向约10-约70度的角度、更优选相对于垂直方向约15-约50度的角度、最优选相对于垂直方向15-45度的角度从其窄下端向上和向外延伸。宽侧壁56具有最大直径“X”,其通常大于反应段24的最大直径“D”,尽管当反应段24的上部直径小于反应段24的总最大直径时,那么X可以实际上小于D。在本发明的优选实施方案中,宽侧壁56的直径与反应段24的最大直径的比值“X:D”为约0.8:1-约4:1,最优选为1.1:1-2:1。顶盖58连接于宽侧壁56的顶部。顶盖58优选地为常规椭圆形头部元件,其限定容许气体通过气体出口40溢出脱离区30的中心开口。或者,顶盖58可以是各种形状,包括圆锥形。脱离区30具有从反应区28顶部50到脱离区30最上部测量的最大高度“Y”。反应区28的长度与脱离区30的高度的比值“L:Y”优选的为约2:1-约24:1,更优选约3:1-约20:1,最优选4:1-16:1。

[0120] 现在参照图1-5,现在将更详细地讨论氧化剂喷雾器34的位置和结构。图2和3显示,氧化剂喷雾器34可以包括环形元件60、横向元件(cross-member)62和一对氧化剂进入导管64a、b。便利地,这些氧化剂进入导管64a、b可以在环形元件60之上的高度处进入容器并且随后转为向下,如图2和3中所示。或者,氧化剂进入导管64a、b可以在环形元件60之下或者在与环形元件60近似相同的水平面上进入容器。每个氧化剂进入导管64a、b包括连接于在容器壳体22中形成的各自氧化剂入口66a、b的第一端和流体连接于环形元件60的第二

端。环形元件60优选地由导管、更优选多个直的导管段、最优选多个直的管道段形成，其刚性地彼此相连，由此形成管状多边形环。优选地，环形元件60由至少3个直的管道段、更优选6-10个管道段、最优选8个管道段形成。由此，当环形元件60由8个管道段形成时，其通常具有八边形结构。横向元件62优选地由基本上直管道段形成，所述直管道段流体连接于环形元件60的相对管道段并且在环形元件60的相对管道段之间成对角延伸。用于横向元件62的管道段优选地具有基本上与用于形成环形元件60的管道段相同的直径。优选地，组成氧化剂进入导管64a、b，环形元件60和横向元件62的管道段具有大于约0.1m、更优选约0.2-约2m、最优选约0.25-1m的标称直径。可能最好如图3中所描述的那样，环形元件60和横向元件62各自呈现用于将氧化剂物流向上排放到反应区28中的多个上部氧化剂开口68。可能最好如图4中所描述的那样，环形元件60和/或横向元件62可以呈现用于将氧化剂物流向下排放到反应区28中的一个或多个下部氧化剂开口70。下部氧化剂开口70也可以用于排放可能侵入环形元件60和/或横向元件62中的液体和/或固体。为了防止固体在氧化剂喷雾器34内部聚集，可以连续地或者周期性地使液体物流通过喷雾器34，由此冲洗出任意集聚的固体。

[0121] 再次参照图1-4，在鼓泡塔反应器20中的氧化期间，氧化剂物流分别被推过氧化剂入口66a、b并推入氧化剂进入导管64a、b。随后，通过氧化剂进入导管64a、b将氧化剂物流输送到环形元件60中。一旦氧化剂物流进入环形元件60，氧化剂物流就被分布在环形元件60和横向元件62的整个内部体积中。随后氧化剂物流从氧化剂喷雾器34中挤出并且通过环形元件60和横向元件62的上、下部氧化剂开口68、70挤到反应区28中。

[0122] 上部氧化剂开口68的出口彼此侧向间隔开 (laterally spaced) 并且位于反应区28中基本上相等高度处。由此，上部氧化剂开口68的出口通常沿着由氧化剂喷雾器34的顶部所限定的基本上水平的面定位。下部氧化剂开口70的出口彼此在侧向间隔开并且位于反应区28中基本上相等高度处。由此，下部氧化剂开口70的出口通常沿着由氧化剂喷雾器34的底部所限定的基本上水平的面定位。

[0123] 在本发明的一种实施方案中，氧化剂喷雾器34具有至少约20个形成于其中的上端氧化剂开口68。更优选地，氧化剂喷雾器34具有范围为约40-约800个形成于其中的上端氧化剂开口。最优选地，氧化剂喷雾器34具有范围为60-400个形成于其中的上端氧化剂开口68。氧化剂喷雾器34优选地具有至少约1个形成于其中的下端氧化剂开口70。更优选地，氧化剂喷雾器34具有范围为约2-约40个形成于其中的下端氧化剂开口70。最优选地，氧化剂喷雾器34具有范围为8-20个形成于其中的下端氧化剂开口70。氧化剂喷雾器34中上端氧化剂开口68与下端氧化剂开口70的数目之比优选范围为约2:1-约100:1，更优选范围为约5:1-约25:1，且最优选范围为8:1-15:1。基本上全部上下端氧化剂开口68、70的直径优选地基本上相同，使得上下端开口68、70中流出的氧化剂物流的体积流速比值基本上等同于上面对于上下端氧化剂开口68、70的相对数目所给出的比值。

[0124] 图5描述了从上下端氧化剂开口68、70中排出氧化剂的方向。对于上端氧化剂开口68，优选地，至少一部分上端氧化剂开口68以偏离垂直方向的角度“A”排出氧化剂物流。优选地，以角度“A”偏离垂直方向的上端氧化剂开口68的百分比为约30-约90%，更优选约50-约80%，仍更优选60-75%，最优选约67%。角度“A”优选为约5-约60度，更优选为约10-约45度，最优选为15-30度。对于下端氧化剂开口70，优选地，基本上全部下端氧化剂开口70位于环形元件60和/或横向元件62的最低端部分附近。由此，可以通过下端氧化剂开口70容易地

将可能非有意地进入氧化剂喷雾器34的任意液体和/或固体从氧化剂喷雾器34中排出。优选地,下端氧化剂开口70以基本上垂直的角度向下排出氧化剂物流。出于这种描述的目的,上端氧化剂开口可以是以通常向上的方向(即,以高于水平面的角度)排出氧化剂物流的任意开口,且下端氧化剂开口可以是以通常向下的角度(即,以低于水平面的角度)排出氧化剂物流的任意开口。

[0125] 在许多含有多相反应介质的传统鼓泡塔反应器中,基本上所有位于氧化剂喷雾器(或者用于将氧化剂物流引入反应区的其它机构)下面的反应介质具有非常低的气体滞留量值。如本领域中公知的那样,“气体滞留量”只是气态下多相介质的体积分数。介质中低气体滞留量的区域也可以称为“未充气的”区域。在多种常规浆料鼓泡塔反应器中,反应介质全部体积的绝大部分位于氧化剂喷雾器(或者用于将氧化剂物流引入反应区的其它机构)之下。由此,存在于传统鼓泡塔反应器底部的绝大部分的反应介质是未充气的。

[0126] 已发现,使在鼓泡塔反应器中进行氧化的反应介质中未充气区的数量最小化可以使某类不期望的杂质生成最小化。反应介质的未充气区含有相对较少的氧化剂气泡。这种低体积的氧化剂气泡降低了溶解到反应介质的液相中可获得的分子氧的量。由此,反应介质的未充气区中液相具有较低浓度的分子氧。这些反应介质的缺氧的、未充气区倾向于促进不期望的副反应,而不是期望的氧化反应。例如,当对-二甲苯部分氧化以形成对苯二甲酸时,反应介质液相中不足的氧的可得性可能导致形成不期望的高数量的苯甲酸和偶合(coupled)芳环,特别地包括非常不期望的称为芴酮和蒽醌的显色分子。

[0127] 根据本发明的一种实施方案,在以使得具有低气体滞留量的反应介质的体积分数最小化的方式构造和操作的鼓泡塔反应器中进行液相氧化。这种未充气区的最小化可以通过理论上将反应介质的全部体积分为2000个均匀体积的离散水平片段来量化。除了最高和最低的水平片段之外,每个水平片段为在其侧面由反应器侧壁限制的且在其顶部和底部由虚构的水平面限制的离散体积。最高水平片段在其底部由虚构的水平面限制且在其顶部由反应介质的上表面限制。最低水平片段在其顶部由虚构的水平面限制且在其底部由容器的下端限制。一旦反应介质已理论上被分为相等体积的2000个离散水平片段,可以测量每个水平片段的时间平均和体积平均气体滞留量。当采用这种量化未充气区数量的方法时,优选地,时间平均和体积平均气体滞留量小于0.1的水平片段的数目小于30,更优选小于15,仍更优选小于6,甚至更优选小于4,最优选小于2。优选地,气体滞留量小于0.2的水平片段的数目小于80,更优选小于40,仍更优选小于20,甚至更优选小于12,最优选小于5。优选地,气体滞留量小于0.3的水平片段的数目小于120,更优选小于80,仍更优选小于40,甚至更优选小于20,最优选小于15。

[0128] 再次参照图1和2,已发现,在反应区28中将氧化剂喷雾器34安置较低提供了几种优点,包括降低了反应介质36中未充气区的数量。假设反应介质36的高度“H”、反应区28的长度“L”和反应区28的最大直径“D”,优选地,将大部分(即>50wt%)的氧化剂物流在反应区28下端52的约0.025H、0.022L和/或0.25D之内引入反应区28。更优选地,将大部分氧化剂物流在反应区28下端52的约0.02H、0.018L和/或0.2D之内引入反应区28。最优选地,将大部分氧化剂物流在反应区28下端52的0.015H、0.013L和/或0.15D之内引入反应区28。

[0129] 在图2中所示的实施方案中,反应区28下端52与氧化剂喷雾器34的上部氧化剂开口68的出口之间的垂直距离“Y₁”小于约0.25H、0.022L和/或0.25D,使得基本上全部氧化剂

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

[0130] 在本发明的优选实施方案中, 构造将氧化剂物流和进料物流排放到反应区中的开口, 使得从开口排放的氧化剂或进料物流的量(重量)与该开口的开口面积(open area)成正比。由此, 例如, 如果50%的由全部氧化剂开口限定的累积开口面积(cumulative open area)位于反应区底部的0.15D之内, 那么50wt%的氧化剂物流在反应区底部的0.15D之内进入反应区, 反之亦然。

[0131] 除了通过使反应介质36中未充气区(即具有低气体滞留量的区域)最小化提供的优点之外, 已发现, 可以通过使整个反应介质36的气体滞留量最大化来强化氧化。反应介质36优选的时间平均和体积平均气体滞留量为至少约0.4, 更优选为约0.6-约0.9, 最优选为0.65-0.85。几种鼓泡塔反应器20的物理和操作特征有助于上面所讨论的高气体滞留量。例如, 对于给定的反应器尺寸和氧化剂物流流动来说, 反应区28的高L:D比值产生较低的直径, 其增加了反应介质36中的表观速度, 其反过来增加了气体滞留量。另外, 即使对于给定的恒定表观速度来说, 鼓泡塔的实际直径和L:D比值公知会影响平均气体滞留量。另外, 最小化特别是反应区28底部中的未充气区, 有助于增加气体滞留量值。另外, 鼓泡塔反应器的塔顶压力和机械结构可以影响在高表观速度下的操作稳定性和本文中所公开的气体滞留量值。

[0132] 另外, 本发明者已发现, 采用优化的塔顶压力进行操作对于获得增加的气体滞留量和增强的传质来说是重要的。似乎, 采用较低的塔顶压力操作(根据Henry定律, 这降低了分子氧的溶解性)将降低分子氧从气体到液体的传质速率。在机械搅拌型容器中, 这种情形是典型的, 因为充气程度和传质速率由搅拌器设计和塔顶压力支配。但是, 在根据本发明优选实施方案的鼓泡塔反应器中, 已发现了如何使用较低的塔顶压力来导致给定质量的气相氧化剂物流占据更多体积, 增加反应介质36中的表观速度并且进而增加气体滞留量和分子氧的传递速度。

[0133] 气泡聚并和破裂之间的平衡是极复杂的现象, 一方面导致起泡趋势, 其降低了液相的内部循环速率并且其可能需要非常、非常大的脱离区; 并且另一方面导致较少的、非常大的气泡趋势, 其产生较低的气体滞留量和从氧化剂物流到液相的较低传质速度。关于液相, 除了别的因素之外, 其组成、密度、粘度和表面张力公知以非常复杂的方式相互作用, 由此即使不存在固相时也产生非常复杂的结果。例如, 当对于即使简单的水-空气鼓泡塔进行报道和评价观测时, 实验室研究者已发现其适用于定性“水”是自来水、蒸馏水、还是去离子水。对于液相中的复杂混合物和对于加入固相来说, 复杂程度进一步提高。除了其它因素之

外,个体固体颗粒的表面不规则性、固体平均尺寸、粒度分布、相对于液相的固体量和液体润湿固体表面的能力在它们与液相和氧化剂物流的相互作用中在确定将产生怎样的鼓泡行为和自然对流流型中均是重要的。

[0134] 由此,鼓泡塔反应器以本文中所公开的高表观速度和高气体滞留量有用地起作用的能力取决于例如适当地选择: (1) 反应介质的液相组成; (2) 沉淀固体的量和类型,二者都可以通过反应条件来调节; (3) 进料到反应器中的氧化剂物流的量; (4) 塔顶压力,其影响氧化剂物流的体积流动、气泡稳定性,和通过能量平衡影响反应温度; (5) 反应温度本身,其影响流体性能、沉淀固体的性能、和氧化剂物流的比容; 和 (6) 反应容器的几何形状和机械细节,包括L:D比值。

[0135] 再次参照图1,已发现,可氧化的化合物(例如对-二甲苯)在反应介质36中的改进分布可以通过在多个垂直间隔的位置将液相进料物流引入反应区28来提供。优选地,通过至少3个进料口、更优选至少4个进料口将液相进料物流引入反应区28。本文中所使用的术语“进料口”表示其中将液相进料物流排放到反应区28中以与反应介质36混合的开口。优选地,至少2个进料口彼此垂直间隔至少约0.5D,更优选地至少约1.5D,最优选地至少3D。但是,优选地,最高的进料口与最低的氧化剂开口之间垂直间距不大于约0.75H、0.65L和/或8D;更优选不大于约0.5H、0.4L和/或5D;最优选地不大于0.4H、0.35L和/或4D。

[0136] 虽然期望在多个垂直位置引入液相进料物流。但是也已经发现,如果大部分液相进料物流引入反应介质36和/或反应区28的下半部,则提供了可氧化的化合物在反应介质36中的改进分布。优选地,至少约75wt%的液相进料物流引入反应介质36和/或反应区28的下半部。最优选地,至少约90wt%的液相进料物流引入反应介质36和/或反应区28的下半部。另外,优选地,将至少约30wt%的液相进料物流在其中将氧化剂物流引入反应区28的最低垂直位置的约1.5D之内引入反应区28。将氧化剂物流引入反应区28的该最低垂直位置通常在氧化剂喷雾器底部;但是,本发明的优选实施方案考虑了多种用于将氧化剂物流引入反应区28的备选结构。优选地,将至少约50wt%的液相进料在其中将氧化剂物流引入反应区28的最低垂直位置的约2.5D之内引入。优选地,将至少约75wt%的液相进料物流在其中将氧化剂物流引入反应区28的最低垂直位置的约5D之内引入。

[0137] 每个进料口限定通过其排出进料的开口面积。优选地,至少约30%的全部进料入口的累积开口面积位于其中将氧化剂物流引入反应区28的最低垂直位置的约1.5D之内。优选地,至少约50%的全部进料入口的累积开口面积位于其中将氧化剂物流引入反应区28的最低垂直位置的约2.5D之内。优选地,至少约75%的全部进料入口的累积开口面积位于其中将氧化剂物流引入反应区28的最低垂直位置的约5D之内。

[0138] 再次参照图1,在本发明的一种实施方案中,进料入口32a、b、c、d仅为沿容器壳体22一侧的一连串垂直对准的开口。这些进料口优选地具有基本上相似的小于约7cm的直径,更优选为约0.25-约5cm,最优选为0.4-2cm。鼓泡塔反应器20优选地装配有用于控制液相进料物流从每个进料口中流出的流速的系统。这种流动控制系统优选地包括用于每个各自进料入口32a、b、c、d的各流动控制阀74a、b、c、d。另外,优选地,鼓泡塔反应器20装配有能使至少一部分液相进料物流以至少约2m/s、更优选至少约5m/s、仍更优选至少约6m/s、最优选8-20m/s的提高的入口表观速度被引入反应区28的流动控制系统。本文中所使用的术语“入口表观速度”表示进料口流出的进料物流的时间平均体积流速除以进料口的面积。优选地,将

至少约50wt%的进料物流以提高的入口表观速度引入反应区28。最优先地,将基本上全部进料物流以提高的入口表观速度引入反应区28。

[0139] 现在参照图6-7,描述用于将液相进料物流引入反应区28的备选系统。在该实施方案中,在四个不同的高度将进料物流引入反应区28。每个高度装配有各自的进料分布系统76a、b、c、d。每个进料分布系统76包括主进料导管78和歧管80。每个歧管80装配有至少两个连接于各自嵌入导管86、88的出口82、84,所述嵌入导管86、88延伸到容器壳体22的反应区28中。每个嵌入导管86、88呈现用于将进料物流排放到反应区28中的各自进料口87、89。进料口87、89优先地具有基本上相似的小于约7cm的直径,更优选为约0.25-约5cm,最优先为0.4-2cm。优先地,每个进料分布系统76a、b、c、d的进料口87、89在直径方向上相对设置,使得在相反方向上将进料物流引入反应区28。另外,优先地,相邻进料分布系统76的在直径方向上相对设置的进料口86、88彼此相对地旋转90度定位。操作时,液相进料物流被装入主进料导管78中并且随后进入歧管80。对于通过进料口87、89在反应器20的相反侧上的同时引入来说,歧管80使进料物流均匀地分布。

[0140] 图8描述了备选结构,其中每个进料分布系统76装配有卡口管(bayonet tube)90、92,而非嵌入导管86、88(如图7中所示)。卡口管90、92突出到反应区28中并且包括多个用于将液相进料排放到反应区28中的小进料口94、96。优先地,卡口管90、92的小进料口94、96具有基本上相同的小于约50mm的直径,更优选为约2-约25mm,最优先为4-15mm。

[0141] 图9-11描述了备选的进料分布系统100。进料分布系统100在多个垂直间隔的和侧向间隔的位置引入液相进料物流,不需要多处穿透鼓泡塔反应器20侧壁。进料引入系统100通常包括单入口导管102、集管(header)104、多个直立式分布管106、横向支撑机构108和垂直支撑机构110。入口导管102穿透容器壳体22主体46的侧壁。入口导管102流体地连接于集管104。集管104将从入口导管102中接收的进料物流在直立式分布管106之中分布均匀。每个分布管106具有多个用于将进料物流排放到反应区28的垂直间隔的进料口112a、b、c、d。横向支撑机构108连接于每个分布管106,且抑制分布管106的相对横向运动。垂直支撑机构110优先地连接于横向支撑机构108和氧化剂喷雾器34的顶部。垂直支撑机构110基本上抑制反应区28中分布管106的垂直运动。优先地,进料口112具有基本上相同的小于约50mm的直径,更优选为约2-约25mm,最优先为4-15mm。图9-11中所示进料分布系统100的进料口112的垂直间距可以基本上等同于上述关于图1进料分布系统所述的。

[0142] 已发现,许多鼓泡塔反应器中反应介质的流型可以容许反应介质中可氧化的化合物的不均匀的方位(azimuthal)分布,尤其是当可氧化的化合物主要沿着反应介质的一侧引入时。本文中所使用的术语“方位”表示围绕反应区细长的直立轴的角度或间距。本文中所使用的术语“直立”应表示在垂直的45°之内。在本发明的一种实施方案中,含有可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的进料物流通过多个方位间隔的进料口引入反应区。这些方位间隔的进料口可以有助于预防反应介质中极高和极低可氧化的化合物浓度的区域。图6-11中所示的各种进料引入系统为提供了进料口的适当方位间距的系统的实例。

[0143] 再次参照图7,为了量化液相进料物流以方位间距形式引入反应介质,理论上可以将反应介质分为四个近似相等体积的直立方位象限“Q₁、Q₂、Q₃、Q₄”。这些方位象限“Q₁、Q₂、Q₃、Q₄”由一对虚构的相交的正交垂直面“P₁、P₂”限定,该相交的正交垂直面在反应介质的最大垂直尺度和最大径向尺度以外延伸。当反应介质含在圆柱形容器中时,虚构的相交的垂

直面P₁、P₂的相交线将近似地与圆柱体的垂直中线相一致，并且每个方位象限Q₁、Q₂、Q₃、Q₄将为高度等于反应介质高度的通常楔形的垂直体积。优选地，将绝大部分可氧化的化合物通过位于至少两个不同方位象限中的进料口排放到反应介质中。

[0144] 在本发明的优选实施方案中，将不超过约80wt%的可氧化的化合物通过可以位于单一方位象限中的进料口排放到反应介质中。更优选地，不超过约60wt%的可氧化的化合物通过可以位于单一方位象限中的进料口排放到反应介质中。最优选地，将不超过40wt%的可氧化的化合物通过可以位于单一方位象限中的进料口排放到反应介质中。当方位象限成方位角定位使得最大可能量的可氧化的化合物被排放到方位象限之一中时，测量可氧化的化合物的这些方位分布参数。例如，如果通过两个彼此在方位上间距89度的进料口将全部进料物流排放到反应介质中，为了确定四个方位象限中的方位分布，将100wt%的进料物流在单一方位象限中排放到反应介质中，因为方位象限可以以使得两个进料口位于单一方位象限中的方式在方位上定位。

[0145] 除了与进料口的适当方位间距相关的优点之外，也已经发现，鼓泡塔反应器中进料口的适当径向间距也可能是重要的。优选地，将绝大部分引入反应介质的可氧化的化合物通过与容器侧壁向内地径向间隔的进料口排放。这样，在本发明的一种实施方案中，绝大部分的可氧化的化合物通过位于“优选的径向进料区”的进料口进入反应区，所述优选的径向进料区从限定反应区的直立侧壁向内地间隔。

[0146] 再次参照图7，优选的径向进料区“FZ”可以呈现理论直立的圆柱体形状，居于反应区28中心且具有0.9D的外径“D_o”，其中“D”为反应区28的直径。由此，在优选的径向进料区FZ与限定反应区28的侧壁内侧之间限定了厚度为0.05D的外圆环“OA”。优选地，很少的或者无可氧化的化合物通过位于该外圆环OA的进料口而引入反应区28。

[0147] 在另一种实施方案中，优选地，很少的或者无可氧化的化合物引入到反应区28中心。由此，如图8中所示。优选的径向进料区FZ可以呈现居于反应区28中心的理论直立的圆环形状，具有0.9D的外径D_o，和具有0.2D的内径D₁。由此，在该实施方案中，从优选的径向进料区FZ的中心“切除”直径0.2D的内圆柱IC。优选地，很少的或者无可氧化的化合物通过位于该内圆柱IC的进料口而引入反应区28。

[0148] 在本发明的优选实施方案中，绝大部分可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口而引入反应介质36中，无论该优选的径向进料区是否具有上述圆柱形或圆环形。更优选地，将至少约25wt%的可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口排放到反应介质36中。仍更优选地，将至少约50wt%的可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口排放到反应介质36中。最优选地，将至少75wt%的可氧化的化合物通过位于优选的径向进料区的进料口排放到反应介质36中。

[0149] 虽然参照液相进料物流的分布描述了图7和8中所示的理论方位象限和理论优选的径向进料区，但是已发现，气相氧化剂物流的适当方位和径向分布也可以提供一些优点。由此，在本发明的一种实施方案中，上面提供的液相进料物流的方位和径向分布的描述也适用于其中将气相氧化剂物流引入反应介质36的方式。

[0150] 现在参照图12-15，备选的氧化剂喷雾器200描述为通常包括环形元件202和一对氧化剂进入导管204、206。图12-15的氧化剂喷雾器200类似于图1-11的氧化剂喷雾器34，存在下列三种主要区别：(1) 氧化剂喷雾器200并不包括对角横向元件；(2) 环形元件202的上

部不具有用于将氧化剂向上排出的开口；(3) 氧化剂喷雾器200在环形元件202的下部中具有更多个开口。

[0151] 可能最好如图14和15中所示的那样，氧化剂喷雾器环202的底部呈现多个氧化剂开口208。优选地构造氧化剂开口208，使得至少约1%由氧化剂开口208限定的总开口面积位于环形元件202的中线210(图15)之下，其中中线210位于环形元件202体积质心高度处。更优选地，至少约5%由全部氧化剂开口208限定的总开口面积位于中线210之下，其中至少约2%的总开口面积由以通常向下的方向在与垂直成约30度之内排出氧化剂物流的开口208限定。仍更优选地，至少约20%由全部氧化剂开口208限定的总开口面积位于中线210之下，其中至少约10%的总开口面积由以通常向下的方向在与垂直成约30度之内排出氧化剂物流的开口208限定。最优选地，至少约75%由全部氧化剂开口208限定的总开口面积位于中线210之下，其中至少约40%的总开口面积由以通常向下的方向在与垂直成约30度之内排出氧化剂物流的开口208限定。由位于中线210之上的全部氧化剂开口208限定的总开口面积的分数优选地小于约75%，更优选地小于约50%，仍更优选地小于约25%，最优选地小于5%。

[0152] 如图14和15中所示，氧化剂开口208包括向下的开口208a和斜的开口208b。构造向下的开口208a，由此以与垂直成约30度之内、更优选地以与垂直成约15度之内、最优选地以与垂直成5度之内的角度通常向下地排出氧化剂物流。构造斜的开口208b，由此以与垂直成约15-约75度的角度“A”、更优选地以与垂直成约30-约60度的角度A、最优选地以与垂直成40-50度的角度A通常向外且向下地排出氧化剂物流。

[0153] 优选地，基本上全部氧化剂开口208具有近似相同的直径。氧化剂开口208的直径优选地为约2-约300mm，更优选为约4-约120mm，最优选为8-60mm。选择环形元件202中氧化剂开口202的总数以符合下面详述的低压降准则。优选地，环形元件202中形成的氧化剂开口208的总数至少为约10，更优选地氧化剂开口208的总数为约20-约200，最优选地氧化剂开口208的总数为40-100。

[0154] 虽然图12-15描述了非常具体的氧化剂喷雾器200的结构，现在要注意的是，可以采用多种氧化剂喷雾器结构来实现本文中所述的优点。例如，氧化剂喷雾器不必需要具有图12-13中所示的八边形环形元件结构。而是，氧化剂喷雾器可以由采用多个用于排放氧化剂物流的一定距离间隔的开口的任意流动导管结构来形成。流动导管中氧化剂开口的尺寸、数目和排放方向优选地在上述范围之内。另外，优选地构造氧化剂喷雾器，以提供上述分子氧的方位和径向分布。

[0155] 无论氧化剂喷雾器的具体结构如何，优选地，氧化剂喷雾器以这样的方式来物理构造和操作：使得与从流动导管(一个或多个)中排出氧化剂物流，通过氧化剂开口并排放到反应区中相关联的压降最小化。该压降如下来计算，氧化剂喷雾器的氧化剂入口66a、b处流动导管内部氧化剂物流的时间平均静压减去反应区中在其中一半氧化剂物流在高于该垂直位置引入且一半氧化剂物流在低于该垂直位置引入的高度处的时间平均静压。在本发明的优选实施方案中，与从氧化剂喷雾器中排出氧化剂物流相关联的时间平均压降小于约0.3兆帕(MPa)，更优选地小于约0.2MPa，仍更优选地小于约0.1MPa，最优选地小于0.05MPa。在本文中所述的鼓泡塔反应器的优选操作条件下，氧化剂喷雾器的流动导管(一个或多个)内部氧化剂物流的压力优选地为约0.35-约1MPa，更优选地为约0.45-约0.85MPa，最优选地

为0.5-0.7MPa。

[0156] 如同较早地参照图2-5中所示的氧化剂喷雾器结构所提到的那样,可以期望地用液体(例如乙酸、水和/或对-二甲苯)连续地或定期地冲洗氧化剂喷雾器,由此防止氧化剂喷雾器被固体结垢。当采用这种液体冲洗时,优选地,使有效量的液体(即不仅仅是可能自然存在于氧化剂物流中的液滴的最小量)每天至少一个一分钟以上的周期通过氧化剂喷雾器并且从氧化剂开口中流出。当从氧化剂喷雾器中连续地或定期地排出液体时,优选地,通过氧化剂喷雾器的液体的质量流速与通过氧化剂喷雾器的分子氧的质量流速的时间平均比值为约0.05:1-约30:1,或者为约0.1:1-约2:1,或者甚至为0.2:1-1:1。

[0157] 在本发明的一种实施方案中,绝大部分的可氧化的化合物(例如对-二甲苯)可以通过氧化剂喷雾器引入反应区。在这种配置中,优选地,可氧化的化合物和分子氧通过氧化剂喷雾器中相同的开口从氧化剂喷雾器中排出。如上所述,可氧化的化合物通常在STP下为液体。由此,在这种实施方案中,可从氧化剂喷雾器中排出两相物流,其中液相包括可氧化的化合物而气相包括分子氧。然而,应当意识到,至少一部分可氧化的化合物在从氧化剂喷雾器中排出时可以处于气态。在一种实施方案中,从氧化剂喷雾器中排出的液相主要由可氧化的化合物构成。在另一种实施方案中,从氧化剂喷雾器中排出的液相具有基本上与上述进料物流相同的组成。当从氧化剂喷雾器中排出的液相具有基本上与进料物流相同的组成时,该液相可以包括以上关于进料物流组成所述的量和比值的溶剂和/或催化剂系统。

[0158] 在本发明的一种实施方案中,优选地,至少约10wt%全部引入反应区的可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入,更优选地,至少约40wt%可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区,最优选地,至少80wt%可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区。当全部或部分可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区时,优选地,至少约10wt%全部引入反应区的分子氧通过相同氧化剂喷雾器引入,更优选地,至少约40wt%可氧化的化合物通过相同氧化剂喷雾器引入反应区,最优选地,至少80wt%可氧化的化合物通过相同氧化剂喷雾器引入反应区。当绝大部分可氧化的化合物通过氧化剂喷雾器引入反应区时,优选地,在氧化剂喷雾器中设置一个或多个温度传感设备(例如热电偶)。这些温度传感器可以用于帮助确保氧化剂喷雾器中的温度不会变得危险地高。

[0159] 现在参照图16-18,鼓泡塔反应器20描述为包括设置在浆料出口38附近反应区28底部中的内部脱气容器300。已发现,在反应介质36的脱气期间形成杂质的副反应以相对高的速度发生。本文中所使用的术语“脱气”表示气相从多相反应介质中脱离。当反应介质36高度充气时(>0.3气体滞留量(gas hold-up)),杂质形成是最小的。当反应介质36高度未充气时(<0.01气体滞留量),杂质形成也是最小的。但是,当反应介质部分充气时(0.01-0.3气体滞留量),不期望的副反应得到促进且生成增多的杂质。脱气容器300通过使部分充气状态下的反应介质36的体积最小化和通过使反应介质36脱气所花费的时间最小化而解决了这个和其它问题。基本上脱气的浆料从脱气容器300底部生成且通过浆料出口38离开反应器20。基本上脱气的浆料优选地含有小于约5体积%的气相,更优选地小于约2体积%的气相,最优选地小于1体积%的气相。

[0160] 在图16中,鼓泡塔反应器20描述为包括料位控制器302和流动控制阀304。料位控制器302和流动控制阀304协作以保持反应区28中反应介质36在基本上恒定的高度。料位控制器302可用于进行感测(例如通过差压料位传感或通过核子料位传感(nuclear level

sensing)) 反应介质36上表面44的高度并且生成对反应介质36的高度作出响应的控制信号306。流动控制阀304接收控制信号306并且调节浆料通过浆料出口导管308的流速。由此,浆料流出浆料出口38的流速可以在反应介质36的高度过高时的最大浆料体积流速(F_{max})和当反应介质36的高度过低时的最小浆料体积流速(F_{min})之间变化。

[0161] 为了从反应区28中除去固相氧化产物,一部分必须首先通过脱气容器300。脱气容器300提供了容许反应介质36的气相在液体和固体向下流向浆料出口38时自然地从反应介质36的液相和固相中升起的低-湍流内部体积。气相从液相和固相中升起是由液相和固相中气相的自然的向上浮力导致的。当采用脱气容器300时,反应介质36从完全充气的、三相介质转化为完全脱气的、两相浆料是快速和有效的。

[0162] 现在参照图17和18,脱气容器300包括限定其间的脱气区312的通常直立的侧壁308。优选地,侧壁308在与垂直成约30度之内向上延伸,更优选地在与垂直成约10度之内。最优选地,侧壁308基本上是垂直的。脱气区312与反应区28分开且具有高度“h”和直径“d”。侧壁308的上端310是敞开的,由此接收来自反应区28中的反应介质到内部体积312中。侧壁308的下端通过过渡段314流体地连接于浆料出口38。一些情形中,诸如当浆料出口38的开口大时或者当侧壁直径“d”小时,可以除去过渡段314。可能最好如图18中所示的那样,脱气容器300也可以包括设置在脱气区312中的防涡器316。防涡器316可以是在固相和液相向下地流向浆料出口38时可用于抑制形成旋涡的任意结构。

[0163] 为了容许脱气容器300中气相从固相和液相中适当地脱离,小心地选择内部脱气区312的高度“h”和水平横截面积。内部脱气区312的高度“h”和水平横截面积应当提供足够的距离和时间,使得即使在取出最大量的浆料时(即当在 F_{max} 下取出浆料时),基本上全部气泡体积可以在气泡到达脱气容器300底部出口之前从固相和液相中升起。由此,优选地,脱气区312的横截面积使得液相和固相通过脱气区312的最大向下速度(V_{dmax})基本上小于气相气泡通过液相和固相的自然上升速度(V_u)。如上所讨论的那样,液相和固相通过脱气区312的最大向下速度(V_{dmax})出现在最大浆料体积流速(F_{max})时。气泡通过液相和固相的自然上升速度(V_u)根据气泡的尺寸而不同;但是,0.5cm直径气泡通过液相和固相的自然上升速度($V_{u0.5}$)可以用作截止值(cut-off value),因为最初反应介质36中基本上全部气泡体积将都大于0.5cm。优选地,脱气区312的横截面积使得 V_{dmax} 小于约75%的 $V_{u0.5}$,更优选地 V_{dmax} 小于约40%的 $V_{u0.5}$,最优选地 V_{dmax} 小于20%的 $V_{u0.5}$ 。

[0164] 脱气容器300的脱气区312中液相和固相的向下速度如下来计算:脱气的浆料通过浆料出口38的体积流速除以脱气区312的最小横截面积。脱气容器300的脱气区312中液相和固相的向下速度优选地小于约50cm/s,更优选地小于约30cm/s,且最优选地小于10cm/s。

[0165] 现在要注意的是,虽然脱气容器300的直立侧壁308描述为具有圆柱形结构,但是侧壁308可以包括多种形成不同结构(例如三角形、正方形或椭圆形)的侧壁,只要这些壁限定具有适当体积、横截面积、宽度“d”和高度“h”的内部体积。在本发明的优选实施方案中,“d”为约0.2-约2m,更优选为约0.3-约1.5m,最优选为0.4-1.2m。在本发明的优选实施方案中,“h”为约0.3-约5m,更优选为约0.5-约3m,最优选为0.75-2m。

[0166] 在本发明的优选实施方案中,侧壁308基本上是垂直的,使得脱气区312的水平横截面积沿着脱气区312的整个高度“h”基本上是恒定的。优选地,脱气区312的最大水平横截面积小于约25%的反应区28的最大水平横截面积。更优选地,脱气区312的最大水平横截面

积为约0.1-约10%的反应区28的最大水平横截面积。最优先地,脱气区312的最大水平横截面积为0.25-4%的反应区28的最大水平横截面积。优选地,脱气区312的最大水平横截面积为约0.02-约3平方米,更优选为约0.05-约2平方米,最优选为0.1-1.2平方米。脱气区312的体积优选地小于反应介质36或反应区28的总体积的约5%。更优先地,脱气区312的体积为反应介质36或反应区28的总体积的约0.01-约2%。最优先地,脱气区312的体积为反应介质36或反应区28的总体积的0.05-约1%。脱气区312的体积优选地小于约2立方米,更优选为约0.01-约1立方米,最优先为0.05-0.5立方米。

[0167] 现在转到图19,鼓泡塔反应器20描述为包括外部脱气容器400。在这种结构中,通过容器壳体22的一侧中高位开口将充气的反应介质36从反应区28中取出。通过出口导管402将取出的充气的介质输送到外部脱气容器400以从固相和液相中脱离气相。脱离的气相通过导管404离开脱气容器400,同时基本上脱气的浆料通过导管406离开脱气容器400。

[0168] 在图19中,出口导管402显示为近似直的、水平的并且正交于容器壳体22。这仅仅为一种适当的结构;出口导管402另外可以是任意形式,前提是其有用地将鼓泡塔反应器20与外部脱气容器400相连。关于导管404,有用地是该导管在脱气容器400顶部或其附近连接,由此控制与含有可氧化的化合物和氧化剂的停滞气囊(stagnant gas pocket)相关的控制安全问题。另外,导管402和404可以有用地包括诸如阀的流动隔离设备。

[0169] 当通过高位出口从反应器20中排出反应介质36时,如图19中所示,优选地,鼓泡塔反应器20在反应区28底部52附近装配有下部出口408。下部出口408和连接于其上的下部导管410可以用于停车期间消除反应器20的库存(即清空)。优选地,在反应介质36的底部三分之一高度中、更优选在反应介质36的底部四分之一高度中、最优先在反应区28的最低点提供一个或多个下部出口408。

[0170] 采用图19中所示的高位浆料排出和脱气系统,下部导管410和出口408并不用于在氧化期间从反应区28中取出浆料。本领域公知的是,在浆料的未充气和在其它情况下未搅拌的部分中固体倾向于通过重力而沉降,包括在停滞流动导管中。另外,沉降的固体(例如对苯二甲酸)可以倾向于通过继续沉淀和/或结晶重组而固结为大聚积体。由此,为了避免下部流动导管410的堵塞,一部分来自脱气容器400底部的脱气的浆料可以用于在反应器20的正常操作期间连续地或间断地冲洗下部导管410。提供导管410这种浆料冲洗的优选方式是定期打开导管410中的阀412并且使一部分脱气的浆料通过下部开口408流过导管410并进入反应区28。即使当阀412完全或部分开启时,只有一部分脱气的浆料流过下部导管410并返回到反应区28中。剩余部分的脱气的浆料并不用于冲洗下部导管410,其通过导管414从反应器20中取出用于进一步的下游处理(例如纯化)。

[0171] 在充分长的时间(例如>100小时)之内鼓泡塔反应器20的正常操作期间,优选地,用于冲洗下部导管410的脱气的浆料的量小于从脱气容器400底部生成的全部脱气的浆料的50wt%,更优选小于约20wt%,最优先地小于5wt%。另外,优选地,在基本上长的时间之内,用于冲洗下部导管410的脱气的浆料的平均质量流速小于可氧化的化合物进入反应区28的平均质量流速的约4倍,更优选小于可氧化的化合物进入反应区28的平均质量流速的约2倍,仍更优选小于可氧化的化合物进入反应区28的平均质量流速,最优先地小于可氧化的化合物进入反应区28的平均质量流速的0.5倍。

[0172] 再次参照图19,脱气容器400包括限定脱气区418的基本上直立的、优选地圆柱形

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

[0173] 现在转到图20，鼓泡塔反应器20描述为包括混合的内外脱气容器500。在这种结构中，将一部分反应介质36通过容器壳体22侧壁中相对大的高位开口502从反应区28中取出。取出的反应介质36随后被输送通过相对大直径的弯头导管504并且进入脱气容器500的顶部。在图20中，弯头导管504显示为正交地连接于容器壳体22的侧壁并且包括角度约90度的平滑转角(turn)。这仅仅为一种适当的结构；并且弯头导管504可以另外是各种形式，前提是其有用地将鼓泡塔反应器20连接于外部脱气容器500，如所述的那样。另外，弯头导管504可以有用地包括诸如阀的流动隔离设备。

[0174] 在脱气容器500中，气相向上运动，同时固相和液相向下运动。向上运动的气相可以再次进入弯头导管504并且随后通过开口502流回到反应区28中。由此，开口502处可以发生进入的反应介质36和离开的脱离气体的逆流。脱气浆料通过导管506离开脱气容器500。脱气容器500包括限定脱气区510的基本上直立的、优选地圆柱形侧壁508。脱气区510具有高度“h”和直径“d”。优选地，高位开口502和弯头导管504具有等同于、或者大于脱气区510的直径“d”的直径。脱气区510的高度“h”、直径“d”、面积和体积优选地基本上等同于上述关于图16-18中所示脱气容器300的脱气区312所描述的那些。

[0175] 图19和20描述了鼓泡塔反应器20的实施方案，其中通过高位出口将反应区28中生成的固体产物(例如粗制对苯二甲酸)从反应区28中取出。从鼓泡塔反应器20底部之上的高位位置取出充气的反应介质36可以有助于避免在反应区28底部52出现充气差的反应介质36聚集和淤塞。根据本发明的其它方面，反应介质36顶部附近反应介质36中氧和可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的浓度优选地低于底部附近。由此，在高位位置取出反应介质36可以通过降低从反应器20中取出的未反应的反应物的量而提高产率。另外，如本文中所述的那样，当采用高STR和化学组成梯度来操作鼓泡塔反应器20时，垂直方向上反应介质36的温度变化明显。在这些条件下，反应介质36的温度通常在反应区28的下端和上端附近具有局部最小值。下端附近，最小值与全部或部分氧化剂被容纳的位置附近溶剂的蒸发相关。上端附近，最小值也归因于溶剂的蒸发，尽管此处归因于反应介质中下降的压力。另外，其它局部最小值可能发生在上端和下端之间，无论另外的进料或氧化剂在哪里被容纳到反应介质中。由此，在反应区28的上端和下端之间存在一个或多个由氧化反应的放热导致的温度最大值。当下游处理在较高温度下进行时，在较高温度的高位位置取出反应介质36可以是特别有益的，因为降低了与加热用于下游处理的排出的介质相关联的能源成本。

[0176] 由此，在本发明的优选实施方案中且尤其是当下游处理在较高温度下进行时，通

过位于至少50wt%的液相进料物流和/或气相氧化剂物流进入反应区28的位置(一个或多个)之上的高位出口(一个或多个)将反应介质36从鼓泡塔反应器20中取出。更优选地,通过位于基本上全部液相进料物流和/或气相氧化剂物流进入反应区28的位置(一个或多个)之上的高位出口(一个或多个)将反应介质36从鼓泡塔反应器20中排出。优选地,至少50wt%从鼓泡塔反应器20中排出的固相和液相组分通过高位出口(一个或多个)排出。更优选地,基本上全部从鼓泡塔反应器20中排出的固相和液相组分通过高位出口(一个或多个)排出。优选地,高位出口(一个或多个)位于反应区28下端52之上的至少约1D处。更优选地,高位出口(一个或多个)位于反应区28下端52之上的至少约2D处。最优选地,高位出口(一个或多个)位于反应区28下端52之上的至少3D处。假设反应介质36的高度“H”,优选地,高位出口(一个或多个)垂直地位于约0.2H-约0.8H之间,更优选位于约0.3H-约0.7H之间,最优选位于0.4H-0.6H之间。另外,优选地,从反应区28中高位出口处反应介质36的温度高于反应区28下端52处反应介质36的温度至少1°C。更优选地,反应区28高位出口处反应介质36的温度高于反应区28下端52处反应介质36的温度约1.5°C-约16°C。最优选地,反应区28高位出口处反应介质36的温度高于反应区28下端52处反应介质36的温度2°C-12°C。

[0177] 现在参照图21,鼓泡塔反应器20描述为包括位于反应器20底部的备选的混合型脱气容器600。在这种结构中,通过容器壳体22下端52中相对大的开口602将充气的反应介质36从反应区28中排出。开口602限定脱气容器600的开口上端。脱气容器600中,气相向上运动,同时固相和液相向下运动。向上运动的气相可以通过开口602再次进入反应区28。由此,在开口602处可以发生进入的反应介质36和离开的脱离气体的逆流。脱气浆料通过导管604离开脱气容器600。脱气容器600包括限定脱气区608的基本上直立的、优选地圆柱形侧壁606。脱气区608具有高度“h”和直径“d”。优选地,开口602具有等同于、或者大于脱气区608的直径“d”的直径。脱气区608的高度“h”、直径“d”、面积和体积优选地基本上等同于上述关于图16-18中所示脱气容器300的脱气区312所描述的那些。

[0178] 现在参照图22,图21的鼓泡塔反应器20描述为包括备选的氧化剂喷雾器620。氧化剂喷雾器620包括环形元件622和一对入口导管624、626。环形元件622优选地具有基本上等同于以上关于图12-15中所述的环形元件202的结构。入口导管624、626通过容器壳体22底盖48中的开口向上延伸并且将氧化剂物流提供给环形元件622。

[0179] 现在参照图23,图21的鼓泡塔反应器20描述为包括用于将氧化剂物流引入反应区28的无喷雾器设备。在图23的结构中,氧化剂物流通过氧化剂导管630、632提供给反应器20。氧化剂导管630、632连接于容器壳体22底盖48中各自的氧化剂开口634、636。通过氧化剂开口634、636将氧化剂物流直接引入反应区28。可以提供任选的冲击板638、640,由此一旦氧化剂物流最初进入反应区28时使其流动偏转。

[0180] 如上所述,优选地,以避免反应介质中出现高浓度可氧化的化合物的区域的方式构造和操作氧化反应器,因为这种区域可以导致形成杂质。改进可氧化的化合物(例如对-二甲苯)在反应介质中的初始分散的一种方法是通过用液体稀释该可氧化的化合物。用于稀释可氧化的化合物的液体可以生成于一部分位于距离将可氧化的化合物进料到反应区的位置(一个或多个)较大距离处的反应介质。可以通过位于主反应容器内部和/或外部的流动导管将这种液体(其来自远处部分的反应介质)循环到接近于可氧化的化合物进入位置的位置。

[0181] 图24和25描述了使用内部(图24)或外部(图25)导管将来自远处部分的反应介质的液体循环到可氧化的化合物入口附近的位置的两种优选方法。优选地,流动导管从其入口(即液体进入导管的开口(一个或多个))到其出口(即液体从导管中排出的开口(一个或多个))的长度大于约1米,更优选地大于约3米,仍更优选地大于约6米,最优选地大于9米。但是,如果从分开的容器中获得该液体时,该导管的实际长度变得不相关,该分开的容器可能紧靠可氧化的化合物进料最初释放到其中的容器之上或旁边。来自含有至少一些反应介质的任意分开的容器的液体为用于初始稀释可氧化的化合物的优选原料。

[0182] 优选地,流过导管的液体,无论是何种来源,与紧靠至少一个导管出口的反应介质相比,具有更低的可氧化的化合物的静止(standing)浓度。另外,优选地,流过导管的液体在液相中可氧化的化合物的浓度低于约100,000ppmw,更优选地低于约10,000ppmw,仍更优选地低于约1,000ppmw,最优选地低于100ppmw,其中在导管中添加增量的可氧化的化合物进料和任何任选的分开的溶剂进料之前测量该浓度。当在添加增量的可氧化的化合物进料和任选的溶剂进料之后测量时,优选地,进入反应介质的组合液体物流在液相中可氧化的化合物的浓度低于约300,000ppmw,更优选地低于约50,000ppmw,最优选地低于10,000ppmw。

[0183] 期望地,保持通过导管的流动在足够低的速度,使得循环的液体抑制反应介质中期望的可氧化的化合物的总梯度(overall gradient)。在这点上,优选地,在增量的可氧化的化合物最初释放到其中的反应区中液相的质量与液体流过导管的质量流速之比大于约0.3分钟,更优选地大于约1分钟,仍更优选地为约2分钟-约120分钟,最优选地为3-60分钟。

[0184] 存在许多种用于迫使液体流过导管的方式。优选的方式包括重力、采用气体或者液体或者二者作为运动流体的所有类型的喷射器和所有类型的机械泵。当使用喷射器时,本发明的一种实施方案使用至少一种选自下列的流体作为运动流体:可氧化的化合物进料(液体或气体)、氧化剂进料(气体)、溶剂进料(液体)和反应介质泵送原料(浆料)。另一种实施方案使用至少两种选自下列的流体作为运动流体:可氧化的化合物进料、氧化剂进料和溶剂进料。仍另一种实施方案使用可氧化的化合物进料、氧化剂进料、和溶剂进料的组合作为运动流体。

[0185] 循环导管的适当直径(一个或多个)可以根据被运送材料的量和性质、可获得用于推动流动运动的能量和投资成本的考虑而变化。优选地,这种导管的最小直径大于约0.02m,更优选地为约0.06m-约2m,最优选地为0.12m-0.8m。

[0186] 如上所述,期望在一些优选的范围内控制通过导管的流动。存在许多种本领域公知的通过在构造流动导管期间设置适当的固定几何形状而实现这种控制的方法。另一种优选的实施方案是使用操作期间可变的几何形状,特别地包括所有种类和规格的阀,包括手动操作通过任意设备的和动力操作二者,包括传感元件的反馈控制回路或不包括。控制稀释液体流动的另一种优选方法是改变导管入口和出口之间的能量输入。优选的方法包括改变一个或多个运动流体到喷射器的流速,改变泵驱动器的能量输入,和在使用重力时改变密度差或高度差。这些优选的方法也可以以所有组合形式来使用。

[0187] 用于使反应介质中液体循环的导管可以是本领域公知的任意类型。一种实施方案采用了全部或部分使用传统管道材料而构造的导管。另一种实施方案采用了全部或部分使用反应容器壁作为导管的一部分而构造的导管。导管可以构造成完全密封在反应容器的边

界之内(图24),或者其可以构造成完全在反应容器之外(图25),或者其可以同时包括在反应容器之内和之外的段。

[0188] 本发明者考虑了,特别是在较大的反应器中,可以期望地具有多个导管和用于液体通过导管运动的多种设计。另外,可以期望的是,在一个或全部导管上的多个位置提供多个出口。根据本发明的其它方面,该设计的特别之处将平衡可氧化的化合物的静止浓度中期望的总梯度和可氧化的化合物进料的期望的初始稀释。

[0189] 图24和25均描述了采用连接导管的脱气容器的设计。该脱气容器确保了用于稀释进入的可氧化的化合物的那部分反应介质为基本上脱气的浆料。但是,现在要注意的是,用于稀释进入的可氧化的化合物的液体或浆料可以是充气形式以及脱气形式。

[0190] 在鼓泡塔反应器中特别有用的是使用流过导管的液体来提供可氧化的化合物进料的稀释。另外,在鼓泡塔反应器中,即使不将可氧化的化合物进料直接添加到导管中,也可以实现初始稀释可氧化的化合物进料的良好益处,前提是导管的出口位于足够靠近添加可氧化的化合物的位置。在这种实施方案中,优选地,导管的出口位于最近的可氧化的化合物添加位置的约27个导管出口直径之内,更优选地在约9个导管出口直径之内,仍更优选地在约3个导管出口直径之内,最优选地在1个导管出口直径之内。

[0191] 也已经发现,根据本发明的一种实施方案,流动喷射器可以用于氧化鼓泡塔中可氧化的化合物进料的初始稀释,即使不使用用于从远处部分的反应介质获得稀释液体的导管。在这种情形下,喷射器位于反应介质中且具有从反应介质到喷射器管颈的开路,在此低压吸引邻近的反应介质。图26和27中描述了两种可能的喷射器结构的实例。在这些喷射器的优选实施方案中,进料可氧化的化合物的最近位置在喷射器管颈的约4m之内、更优选地在喷射器管颈的约1m之内、最优选为喷射器管颈0.3m。在另一种实施方案中,可氧化的化合物在压力下作为运动流体进料。在仍另一种实施方案中,溶剂或者氧化剂在压力下作为额外的运动流体与可氧化的化合物一起进料。在仍另一种实施方案中,溶剂和氧化剂二者在压力下作为额外的运动流体与可氧化的化合物一起进料。

[0192] 本发明者考虑了,特别是在较大的反应器中,可以期望地具有位于反应介质中各个位置的多个喷射器和各种设计。根据本发明的其它方面,该设计的特别之处将平衡可氧化的化合物的静止浓度中期望的总梯度和可氧化的化合物进料的期望的初始稀释。另外,本发明者考虑了,喷射器出口的流动烟流(plume)可以在任意方向上取向。当使用多个喷射器时,每个喷射器也可以分别在任意的方向上取向。

[0193] 如上所述,以上关于图1-27所述的鼓泡塔反应器20的一些物理和操作特征提供了反应介质36的压力、温度和反应物(即氧和可氧化的化合物)浓度的垂直梯度。如上所述,这些垂直梯度可能提供了相对于传统氧化方法更有效的和更经济的氧化方法,传统氧化方法偏好各处相对均匀的压力、温度和反应物浓度的良好混合型反应介质。现在将更详细地讨论通过使用根据本发明实施方案的氧化系统而可能实现的氧、可氧化的化合物(例如对-二甲苯)和温度的垂直梯度。

[0194] 现在参照图28,为了量化鼓泡塔反应器20中氧化期间反应介质36中存在的反应物浓度梯度,可以将反应介质36的全部体积理论上分为等体积的30个离散水平片段。图28描述了将反应介质36分为等体积的30个离散水平片段的概念。除了最高和最低的水平片段之外,每个水平片段为在其顶部和底部由虚构的水平面限制的且在其侧部由反应器20壁限制

的离散体积。最高水平片段在其底部由虚构的水平面限制且在其顶部由反应介质36的上表面限制。最低水平片段在其顶部由虚构的水平面限制且在其底部由容器壳体的底部限制。一旦反应介质36已理论上被分为相等体积的30个离散水平片段,随后可以测量每个水平片段的时间平均和体积平均浓度。具有全部30个水平片段的最大浓度的个体水平片段可被称为“C-max水平片段”。位于C-max水平片段之上的且具有位于C-max水平片段之上的全部水平片段的最小浓度的个体水平片段可被称为“C-min水平片段”。随后,垂直浓度梯度可以计算为C-max水平片段中的浓度与C-min水平片段中的浓度的比值。

[0195] 关于量化氧浓度梯度,当将反应介质36在理论上分为等体积的30个离散水平片段时,0₂-max水平片段被称为具有全部30个水平片段的最大氧浓度,0₂-min水平片段被称为具有位于0₂-max水平片段之上的水平片段的最小氧浓度。水平片段的氧浓度在反应介质36的气相中测量,基于时间平均和体积平均摩尔湿基。优选地,0₂-max水平片段的氧浓度与0₂-min水平片段的氧浓度之比为约2:1-约25:1,更优选为约3:1-约15:1,最优选为4:1-10:1。

[0196] 通常,0₂-max水平片段将位于反应介质36底部附近,而0₂-min水平片段将位于反应介质36顶部附近。优选地,0₂-min水平片段为30个离散水平片段中的5个最上部水平片段之一。最优选地,0₂-min水平片段为30个离散水平片段中的最上部片段,如图28中所示。优选地,0₂-max水平片段为30个离散水平片段中的10个最下部水平片段之一。最优选地,0₂-max水平片段为30个离散水平片段中的5个最下部水平片段之一。例如,图28描述了0₂-max水平片段为从反应器20底部的第三个水平片段。优选地,0₂-min和0₂-max水平片段之间的垂直间距为至少约2W,更优选地至少约4W,最优选地至少6W。优选地,0₂-min和0₂-max水平片段之间的垂直间距为至少约0.2H,更优选地至少约0.4H,最优选地至少0.6H。

[0197] 基于湿基,0₂-min水平片段的时间平均和体积平均氧浓度优选为约0.1-约3mol%,更优选为约0.3-约2mol%,最优选为0.5-1.5mol%。0₂-max水平片段的时间平均和体积平均氧浓度优选为约4-约20mol%,更优选为约5-约15mol%,最优选为6-12mol%。基于干基,通过气体出口40从反应器20中排出的气态流出物中氧的时间平均浓度优选为约0.5-约9mol%,更优选为约1-约7mol%,最优选为1.5-5mol%。

[0198] 由于氧浓度向着反应介质36顶部衰减显著,因此期望的是,降低反应介质36顶部中对氧的需求。这种降低反应介质36顶部附近对氧的需求可以通过在可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的浓度中形成垂直梯度来实现,其中可氧化的化合物的最小浓度位于反应介质36顶部附近。

[0199] 关于量化可氧化的化合物(例如对-二甲苯)浓度梯度,当将反应介质36在理论上分为等体积的30个离散水平片段时,OC-max水平片段被称为具有全部30个水平片段的最大可氧化的化合物浓度,且OC-min水平片段被称为具有位于OC-max水平片段之上的水平片段的最小可氧化的化合物浓度。水平片段的可氧化的化合物浓度在液相中测量,基于时间平均和体积平均质量分数。优选地,OC-max水平片段的可氧化的化合物浓度与OC-min水平片段的可氧化的化合物浓度的比值大于约5:1,更优选大于约10:1,仍更优选大于约20:1,最优选为40:1-1000:1。

[0200] 通常,OC-max水平片段将位于反应介质36底部附近,而OC-min水平片段将位于反应介质36顶部附近。优选地,OC-min水平片段为30个离散水平片段中的5个最上部水平片段之一。最优选地,OC-min水平片段为30个离散水平片段中的最上部水平片段,如图28中所

示。优选地,OC-max水平片段为30个离散水平片段中的10个最下部水平片段之一。最优先地,OC-max水平片段为30个离散水平片段中的5个最下部水平片段之一。例如,图28描述了OC-max水平片段为从反应器20底部的第五个水平片段。优选地,OC-min和OC-max水平片段之间的垂直间距为至少约2W,其中“W”为反应介质36的最大宽度。更优选地,OC-min和OC-max水平片段之间的垂直间距为至少约4W,最优先地至少6W。假设反应介质36的高度“H”,优选地,OC-min和OC-max水平片段之间的垂直间距为至少约0.2H,更优选至少约0.4H,最优先至少0.6H。

[0201] OC-min水平片段的液相中时间平均和体积平均的可氧化的化合物(例如对-二甲苯)的浓度优选地小于约5,000ppmw,更优选地小于约2,000ppmw,仍更优选地小于约400ppmw,最优先地为1ppmw-100ppmw。OC-max水平片段的液相中时间平均和体积平均的可氧化的化合物的浓度优选地为约100ppmw-约10,000ppmw,更优选地为约200ppmw-约5,000ppmw,最优先地为500ppmw-3,000ppmw。

[0202] 虽然优选地鼓泡塔反应器20提供了可氧化的化合物浓度中的垂直梯度,但是也优选地,使液相中可氧化的化合物浓度高于1000ppmw的反应介质36的体积百分比最小化。优选地,液相中可氧化的化合物浓度高于1000ppmw的反应介质36的时间平均体积百分比小于约9%,更优选地小于约6%,最优先地小于3%。优选地,液相中可氧化的化合物浓度高于2500ppmw的反应介质36的时间平均体积百分比小于约15%,更优选地小于约1%,最优先地小于0.5%。优选地,液相中可氧化的化合物浓度高于10000ppmw的反应介质36的时间平均体积百分比小于约0.3%,更优选地小于约0.1%,最优先地小于0.03%。优选地,液相中可氧化的化合物浓度高于25,000ppmw的反应介质36的时间平均体积百分比小于约0.03%,更优选地小于约0.015%,最优先地小于0.007%。本发明者注意到,具有高浓度可氧化的化合物的反应介质36的体积不必存在于单一相连的体积内。经常,鼓泡塔反应容器中无序流型同时产生了两个或多个具有高浓度可氧化的化合物的反应介质36的连续但被隔离的部分。在每次用于时间平均时,将所有这些连续的但被隔离的体积(大于0.0001体积%的总反应介质)加到一起,由此确定液相中具有高水平的可氧化的化合物浓度的总体积。

[0203] 如上所讨论的那样,除了氧和可氧化的化合物的浓度梯度,优选地,反应介质36中存在温度梯度。再次参照图28,可以以类似于浓度梯度的方式,通过理论上将反应介质36分为等体积的30个离散水平片段并且测量每个片段的时间平均和体积平均温度,由此量化该温度梯度。那么,在15个最低水平片段中具有最低温度的水平片段可以被称为T-min水平片段,并且位于T-min水平片段之上的且具有T-min水平片段之上全部片段的最大温度的水平片段则可以被称为“T-max水平片段”。优选地,T-max水平片段的温度比T-min水平片段的温度高至少约1°C。更优选地,T-max水平片段的温度比T-min水平片段的温度高约1.25°C-约12°C。最优先地,T-max水平片段的温度比T-min水平片段的温度高2-8°C。T-max水平片段的温度优选地为约125-约200°C,更优选地为约140-约180°C,最优先地为150-170°C。

[0204] 通常,T-max水平片段将位于反应介质36中心附近,而T-min水平片段将位于反应介质36底部附近。优选地,T-min水平片段为15个最低水平片段中的10个最下部水平片段之一。最优先地,T-min水平片段为15个最低水平片段中的5个最下部水平片段之一。例如,图28描述了T-min水平片段为从反应器20底部的第二个水平片段。优选地,T-max水平片段为30个离散水平片段中的20个中间水平片段之一。最优先地,T-min水平片段为30个离散水

平片段中的14个中间水平片段之一。例如,图28描述了T-max水平片段为从反应器20底部的第二十个水平片段(即中间10个水平片段之一)。优选地,T-min和T-max水平片段之间的垂直间距为至少约2W,更优选地至少约4W,最优选地至少6W。优选地,T-min和T-max水平片段之间的垂直间距为至少约0.2H,更优选地至少约0.4H,最优选地至少0.6H。

[0205] 如上所讨论的那样,当反应介质36中存在垂直温度梯度时,可以有益地在反应介质的温度最高的高位位置取出反应介质36,尤其是当取出的产物在较高的温度下进行进一步的下游处理时。由此,如图19和20中所示,当通过一个或多个高位出口从反应区28中取出反应介质36时,优选地,高位出口(一个或多个)位于T-max水平片段附近。优选地,高位出口位于T-max水平片段的10个水平片段之内,更优选地在T-max水平片段的5个水平片段之内,最优选地在T-max水平片段的2个水平片段之内。

[0206] 现在要注意的是,本文中所述的许多本发明特征可以应用于多个氧化反应器系统-不仅仅只是采用了单一氧化反应器的系统。另外,本文中所述的一些本发明特征可以应用于机械搅拌型和/或流动搅拌型氧化反应器-不仅仅只是气泡搅拌型反应器(即鼓泡塔反应器)。例如,本发明者已发现了与使得整个反应介质中氧浓度和/或耗氧速率分级/改变相关联的一些优点。通过使反应介质中氧浓度/消耗分级所实现的优点可以被实现,无论反应介质的总体积是含在单个容器中或者多个容器中。另外,通过使反应介质中氧浓度/消耗分级所实现的优点可以被实现,无论反应容器(一个或多个)为机械搅拌型、流动搅拌型和/或气泡搅拌型。

[0207] 量化反应介质中氧浓度/消耗速率分级程度的一种方法是,比较两个或多个独立的(distinct)20%连续体积的反应介质。这些20%连续体积不必由任意特定形状来限定,但是,每个20%连续体积必须由相连体积的反应介质(即每个体积是“连续的”)形成,且20%连续体积不准彼此重叠(即该体积是“独立的”)。图29-31描述了这些独立的20%连续体积可以位于同一反应器(图29)中或多个反应器(图30和31)中。要注意的是,图29-31中所示的反应器可以是机械搅拌型、流动搅拌型和/或气泡搅拌型反应器。在一种实施方案中,优选地,图29-31中所示的反应器为气泡搅拌型反应器(即鼓泡塔反应器)。

[0208] 现在参照图29,反应器20被描述为含有反应介质36。反应介质36包括第一独立的20%连续体积37和第二独立的20%连续体积39。

[0209] 现在参照图30,多反应器系统描述为包括第一反应器720a和第二反应器720b。反应器720a、b共同地含有全部体积的反应介质736。第一反应器720a含有第一反应介质部分736a,而第二反应器720b含有第二反应介质部分736b。反应介质736的第一独立的20%连续体积737显示为被限定在第一反应器720a中,而反应介质736的第二独立的20%连续体积739显示为被限定在第二反应器720b中。

[0210] 现在参照图31,多反应器系统描述为包括第一反应器820a、第二反应器820b和第三反应器820c。反应器820a、b、c共同含有全部体积的反应介质836。第一反应器820a含有第一反应介质部分836a;第二反应器820b含有第二反应介质部分836b;第三反应器820c含有第三反应介质部分836c。反应介质836的第一独立的20%连续体积837显示为被限定在第一反应器820a中;反应介质836的第二独立的20%连续体积839显示为被限定在第二反应器820b中;反应介质836的第三独立的20%连续体积841显示为被限定在第三反应器820c中。

[0211] 反应介质中氧可得性的分级可以通过参照气相中具有最丰富摩尔分数氧的20%

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

[0212] 反应介质中耗氧速率的分级可以按照氧-STR来量化,如最初描述的那样。在上文中在总的意义上(即出于整个反应介质的平均氧-STR的观点)描述了氧-STR;但是,也可以在局部意义上(即一部分反应介质)考虑氧-STR,由此量化整个反应介质中耗氧速率的分级。

[0213] 本发明者已发现,非常有用的是,使氧-STR在整个反应介质中与本文中所公开的、与反应介质中压力和反应介质气相中分子氧的摩尔分数相关的期望梯度综合协调来变化。由此,优选地,反应介质的第一独立的20%连续体积的氧-STR与反应介质的第二独立的20%连续体积的氧-STR的比值为约1.5:1-约20:1,更优选地为约2:1-约12:1,最优选地为3:1-9:1。在一种实施方案中,“第一独立的20%连续体积”相对于“第二独立的20%连续体积”位于更靠近于最初将分子氧引入反应介质的位置。氧-STR中的这些大梯度是期望的,无论部分氧化反应介质是包含在鼓泡塔氧化反应器中还是包含在其中在压力和/或反应介质气相中分子氧的摩尔分数中形成梯度的任意其它类型反应容器中(例如,在机械搅拌型容器中,其具有多个、垂直放置的搅拌区,通过使用多个具有强径向流动的叶轮来实现,可以通过通常水平的折流板(baffle)组件来加强,具有通常从靠近反应容器下部的进料向上上升的氧化剂流动,尽管在每个垂直放置的搅拌区中可能发生大量氧化剂流动的反混和在相邻垂直放置的搅拌区之间可能发生一些氧化剂流动的反混)。也就是说,当在压力和/或反应介质气相中分子氧的摩尔分数中存在梯度时,本发明者已发现,通过本文中所公开的方法在对于溶解的氧的化学需要中形成类似的梯度是理想的。

[0214] 使局部氧-STR改变的优选方法是通过控制进料可氧化的化合物的位置和通过控制反应介质的液相混合,由此根据本发明的其它公开内容来控制可氧化的化合物的浓度梯度。使局部氧-STR改变的其它有用的方法包括,通过导致局部温度变化和通过改变催化剂和溶剂组分的局部混合物来导致反应活性的变化(例如,通过引入另一气体而在特定部分的反应介质中引起蒸发冷却和通过加入含有更大量水的溶剂物流以在特定部分的反应介质中降低活性)。

[0215] 如上关于图30和31所讨论的那样,可以有用地在多个反应容器中进行部分氧化反应,其中至少一部分、优选地至少25%、更优选地至少50%、最优选地至少75%从第一反应容器中离开的分子氧被导入一个或多个随后的反应容器中,用于消耗另外增量的、优选地大于10%、更优选地大于20%、最优选地大于40%离开第一/上游反应容器的分子氧。当使用从一个反应器到其它反应器的这种一连串分子氧流动时,期望地,采用高于至少一个随后反应容器的反应强度来操作第一反应容器,优选地第一反应容器中容器-平均-氧-STR与随后反应容器中容器-平均-氧-STR的比值为约1.5:1-约20:1,更优选地约2:1-约12:1,最

优选地为3:1-9:1。

[0216] 如上所讨论的那样,所有类型的第一反应容器(例如,鼓泡塔,机械搅拌型,反混型,内部分级型,活塞流等)和所有类型的随后反应器(其可以或者不必为不同于第一反应容器的类型)可用于根据本发明的随后反应器的分子氧的串流。导致容器-平均-氧-STR在随后反应容器中下降的方法有用地包括降低温度、降低可氧化的化合物浓度和降低催化组分与溶剂的特定混合物的反应活性(例如,降低钴浓度、增加水浓度和添加诸如少量离子铜的催化抑制剂)。

[0217] 在从第一反应容器到随后反应容器的流动中,可以通过本领域公知的任意方法来处理氧化剂物流,例如压缩或减压、冷却或加热、和除去或增加任意量或任意类型的物质。但是,当第一反应容器上部中的绝对压力小于约2.0兆帕、更优选小于约1.6兆帕、最优选地小于1.2兆帕时,特别有用的是在随后反应容器中采用降低容器-平均-氧-STR。另外,当第一反应容器上部中的绝对压力与至少一个随后反应容器上部中的绝对压力的比值为约0.5:1-6:1、更优选地为约0.6:1-约4:1、最优选地为0.7:1-2:1时,特别有用的是在随后反应容器中采用降低容器-平均-氧-STR。随后容器中低于这些下限的减压过度地降低了分子氧的可得性,且高于这些上限的升压相对于使用新鲜供给的氧化剂成本更高。

[0218] 当在具有下降的容器-平均-氧-STR的随后反应容器中使用串流的分子氧时,可氧化的化合物、溶剂和氧化剂的新鲜进料物流可以流入随后反应容器和/或第一反应容器中。反应介质的液相和固相(如果存在的话)的流动可以在反应容器之间任意方向上流动。离开第一反应容器和进入随后反应容器的全部或部分气相可以与来自第一反应容器的反应介质的部分液相或固相(如果存在的话)分开地或者混合地流动。包含液相和固相(如果存在的话)的产物物流的流动可以在该系统中在任意反应容器中从反应介质中取出。

[0219] 再次参照图1-29,在本发明的一种实施方案中,氧化鼓泡塔反应器20相对于常规氧化鼓泡塔反应器、特别是用于生产对苯二甲酸的常规氧化鼓泡塔反应器具有显著较高的生产速率。为了提供增强的生产速率,必须增加鼓泡塔反应器20的尺寸。但是,这种放大的鼓泡塔反应器中反应介质的自然对流的、多相流体流动动力学相对于较小的传统反应器的流动动力学显著地、令人麻烦地不同。已发现,一些设计和操作参数对于高生产速率的放大的氧化鼓泡塔反应器的适当功能性来说是重要的。

[0220] 当根据本发明的一种实施方案鼓泡塔20为高生产速率的放大的氧化鼓泡塔反应器时,反应介质36的高度“H”优选为至少约30m,更优选地为约35-70m,最优选地为40-60m。放大的鼓泡塔反应器20中反应介质36的密度和高度导致反应介质36顶部和反应介质36底部之间显著的压差。优选地,反应介质36顶部和底部之间的压差为至少约1bar,更优选地至少约1.4bar,最优选地1.6-3bar。反应介质36的最大宽度“W”优选地为至少约2.5m,更优选地为约3-约20m,仍更优选地为约3.25-约12m,最优选地为4-10m。反应介质36的H:W比值优选地为至少约6:1,更优选地为约8:1-约20:1,最优选地为9:1-15:1。反应介质36和/或反应区28的总体积优选地为至少约250立方米、更优选地至少约500立方米,最优选地至少1000立方米。

[0221] 在放大的氧化鼓泡塔反应器20的操作期间,优选地,在四分之一高度、半高度和/或四分之三高度处反应介质36的液相的时间平均表观速度为约0.8-约5m/s,更优选地为约0.9-约3m/s,最优选地为1-2m/s。当放大的氧化鼓泡塔反应器20应用于通过部分氧化对-二

甲苯生产对苯二甲酸时,优选地,对-二甲苯进料到反应区28的速率为至少约11,000kg/h,更优选地速率为约20,000-约100,000kg/h,最优选地为30,000-80,000kg/h。放大的鼓泡塔20的对苯二甲酸生产速率优选地为至少约400吨/天,更优选地至少约700吨/天,最优选地为750-3000吨/天。放大的氧化鼓泡塔反应器20的其它设计和操作参数可以基本上等同于以上最初关于图1-29描述的那样。

[0222] 已发现,沿着反应器的高度改变鼓泡塔反应器的反应区的水平横截面积可以有助于改进反应介质的流体流动动力学,特别是在上面讨论的放大的氧化鼓泡塔反应器设计中。现在参照图32,在本发明的一种实施方案中,氧化鼓泡塔反应器20的容器壳体22包括宽的下段23、窄的上段25和过渡段27。优选地,上下段23、25基本上为圆柱形状且沿着共同的中心直立轴对准。过渡段27可以具有许多种适宜形状(例如,水平平面形状、2:1椭圆形形状、半球形等)。优选地,过渡段27为将容器壳体22从宽的下段23过渡到窄的上段25的通常截头圆锥体形元件。容器壳体22的下段23限定宽的下反应区29。容器壳体22的上段25限定窄的上反应区31。过渡段27限定位于下和上反应区29、31之间的过渡区。下反应区29、上反应区31和过渡区协作地形成接收多相反应介质36的氧化鼓泡塔反应器20的全部反应区。

[0223] 在本发明的优选实施方案中,下反应区29中反应介质36的最大水平横截面积比上反应区31中反应介质36的最小横截面积大至少约10%。更优选地,下反应区29中反应介质36的最大水平横截面积比上反应区31中反应介质36的最小水平横截面积大约25-约210%。最优选地,下反应区29中反应介质36的最大水平横截面积比上反应区31中反应介质36的最小水平横截面积大35-160%。

[0224] 如图32中所示,下反应区29的最大直径“ D_1 ”大于上反应区31的最小直径“ D_u ”。优选地, D_1 比 D_u 大至少约5%。更优选地, D_1 比 D_u 大约10-约100%。最优选地, D_1 比 D_u 大15-50%。图32也描述了下反应区29具有最大高度“ L_1 ”,上反应区31具有最大高度“ L_u ”,过渡区具有最大高度“ L_t ”。应当指出,含在下反应区29的那部分反应介质36的高度为 L_1 ,含在过渡区中的那部分反应介质36的高度为 L_t 。在一种实施方案中,位于上反应区31中的那部分反应介质36的高度为 L_u 。但是,在一些情形中,上反应区31中反应介质36的高度可以小于 L_u 。在其它情形中,反应介质36的总高度可以延伸到上反应区31的顶端50之上(即,反应介质36的总高度大于 $L_1+L_t+L_u$ 之和)。优选地,反应介质36的总高度是在从上反应区31顶端50或上或下测量的 L_u 的50、25或10%之内。优选地,氧化鼓泡塔反应器20的 $L_1:L_u$ 比值为约0.05:1-约5:1,更优选地为约0.1:1-约2.5:1,最优选地为0.15:1-1.5:1。优选地,氧化鼓泡塔反应器20的 $L_1:D_1$ 比值大于约0.5:1,更优选地为约1:1-约10:1,最优选地为1.5:1-8:1。氧化鼓泡塔反应器20优选地 $L_u:D_u$ 比值大于约2:1,更优选地为约2.5:1-约20:1,最优选地为3:1-15:1。在本发明的优选实施方案中, L_1 为至少约2m,更优选地 L_1 为约4-约50m,最优选地为6-40m。优选地, L_u 为至少约4m,更优选地为约5-约80m,最优选地为10-60m。优选地, D_1 为至少约2-约12m,更优选地为约3.1-约10m,最优选地为4-9m。

[0225] 图32也描述了氧化鼓泡塔反应器20具有位于上反应区31之上的脱离段26。脱离段26限定脱离区30。如图32中所示,脱离区30具有最大高度“ Y ”和最大宽度“ X ”。优选地,氧化鼓泡塔反应器20的 $X:D_1$ 比值为约0.8:1-约4:1,最优选地为1.1:1-2:1。氧化鼓泡塔反应器20优选地 $L_u:Y$ 比值为约1:1-约10:1,最优选地为2:1-5:1。氧化鼓泡塔反应器20优选地 $L_1:Y$ 比值为约0.4:1-约8:1,最优选地范围为0.6:1-4:1。容器壳体22的过渡段27具有紧邻于下

段23的最大直径“ D_1 ”和紧邻于上段25的最小直径“ D_u ”。优选地,氧化鼓泡塔反应器20的 $L_1:D_1$ 比值为约0.05:1-约5:1,最优选地为0.1:1-2:1。

[0226] 图32中所示的氧化鼓泡塔反应器20的垂直变化的水平横截面积提供了比含在下反应区29中的那部分反应介质36具有更高表观气体速度和更高气体滞留量的含在上反应区31中的那部分反应介质36。优选地,在上反应区31中反应介质的半高度处含在上反应区31中的那部分反应介质36的时间平均表观气体速度比在下反应区29中反应介质的半高度处含在下反应区29中的那部分反应介质36的时间平均表观气体速度大至少约15%。更优选地,在上反应区31中反应介质的半高度处含在上反应区31中的那部分反应介质36的时间平均表观气体速度比在下反应区29中反应介质的半高度处含在下反应区29中的那部分反应介质36的时间平均表观气体速度大约25-约210%。最优选地,在上反应区31中反应介质的半高度处含在上反应区31中的那部分反应介质36的时间平均表观气体速度比在下反应区29中反应介质的半高度处含在下反应区29中的那部分反应介质36的时间平均表观气体速度大35-160%。优选地,含在上反应区31中的那部分反应介质36的时间平均和体积平均气体滞留量比含在下反应区29中的那部分反应介质36的时间平均和体积平均气体滞留量大至少约4%。更优选地,含在上反应区31中的那部分反应介质36的时间平均和体积平均气体滞留量比含在下反应区29中的那部分反应介质36的时间平均和体积平均气体滞留量大约6-约80%。最优选地,含在上反应区31中的那部分反应介质36的时间平均和体积平均气体滞留量比含在下反应区29中的那部分反应介质36的时间平均和体积平均气体滞留量大8-70%。

[0227] 虽然图32描述了非常明确的双级、圆柱形侧壁鼓泡塔设计,但是应当理解的是,许多其它设计可以落在本发明这种实施方案的范围之内。例如,该反应器的窄上段和宽下段可以由一个或多个倾斜的侧壁和/或多个分段直径的侧壁段形成。总之,权利要求、而非附图具备该实施方案的本质。

[0228] 如上所述,在一些情形中,可以期望地采用较大的鼓泡塔反应器,由此对于单一反应器容许较高的生产速率。但是,随着鼓泡塔反应器的尺寸增加,含在其中的多相反应介质的流体流动行为相对于较小反应器的流动行为变化显著。已发现,通过使含在鼓泡塔反应器中的多相反应介质与另一直立表面接触,可以阻碍较大鼓泡塔反应器的流体流动行为变化。因此,图33-34描述了在放大的鼓泡塔反应器的反应区中提供另一直立表面区域的几种方法。图33-34中所述的每种鼓泡塔反应器包括一个或多个含在鼓泡塔反应器的反应区中的直立内部元件。除了反应器的直立含压力的侧壁之外,提供了这些直立内部元件。如前所讨论的那样,鼓泡塔反应器中所含的反应介质具有最大高度“ H ”和最大宽度“ W ”。在 $H/5$ 高度之上出现的反应介质的最小宽度在本文中称为“ W_{min} ”。在本发明的优选实施方案中,接触反应介质的鼓泡塔反应器的总直立表面区域优选地大于约3.25 $W_{min}H$,更优选地为约3.5 $W_{min}H$ -约20 $W_{min}H$,仍更优选地为约4 $W_{min}H$ -约15 $W_{min}H$,最优选地为5 $W_{min}H$ -10 $W_{min}H$ 。接触反应介质的该总直立表面区域包括直立表面的全部区域,包括含压力的反应器侧壁的直立表面和反应区中存在的各种内部元件的直立表面。本文中所使用的术语“直立”表示与垂直方向小于45°。优选地,接触鼓泡塔反应器中反应介质的直立表面在垂直的30°之内、更优选地在垂直的15°之内、仍更优选地在垂直的5°之内、最优选地基本垂直的角度延伸。

[0229] 另外优选地,接触可归于非含压力内部元件的反应介质的直立表面区域的总量为

接触可归于容器含压力的侧壁的反应介质的直立表面区域的总量的至少约10%。更优选地,由内部元件代表的且接触反应介质的总暴露的直立表面区域为由含压力的侧壁代表的且接触反应介质的总暴露的直立表面区域的约15-约600%,仍更优选地为约25-约400%,最优选地为35-200%。鼓泡塔氧化中存在增加的直立表面区域可以容许H:W比值相对于具有很少的或者无增加的直立表面区域的传统鼓泡塔反应器中的可能值更低。由此,优选地,采用了增加的直立表面区域的鼓泡塔反应器的H:W比值为约3:1-约20:1,更优选地为约3.5:1-约15:1,最优选地为4:1-12:1。

[0230] 现在参照图33和34中所示的实施方案,氧化鼓泡塔反应器20可以包括从侧壁46一侧到侧壁46相对侧直径方向延伸的单一分隔壁33。分隔壁33置于喷雾器34之上,使得基本上全部氧化剂物流在分隔壁33底部之下引入。由此,大约一半的反应介质36气相(其包括未溶解部分的氧化剂物流)在分隔壁33的每侧上向上流动。优选地,大约一半的进料物流通过分隔壁33一侧上的进料入口32a引入,并且另一半进料物流通过分隔壁33另一侧上的进料入口32b引入。分隔壁33的高度基本上等同于圆柱形侧壁46的高度。

[0231] 分隔壁33将反应区28分为大约两半,其中反应介质36被置于分隔壁33的每一侧上。基本上全部接触反应介质36的反应器20的直立表面区域可归于侧壁46的内暴露的表面和分隔壁33的外暴露的表面。如果反应区28中不存在分隔壁33时,那么基本上全部接触反应介质36的直立表面区域将可归于含压力的容器壳体22的侧壁46。分隔壁33提供了影响反应介质36的流体流动动力学的并且容许氧化鼓泡塔反应器20被放大而不会明显地负面影响反应器性能的另一表面区域。

[0232] 现在参照图35中所示的实施方案,氧化鼓泡塔反应器20描述为包括截短的分隔壁35。图35的分隔壁35类似于图33和34的分隔壁33,但是,图35的分隔壁35的高度显著小于反应介质36的总高度。在图35中所述的结构中,优选地,基本上全部进料物流和氧化剂物流在分隔壁35底部之下引入反应区28。分隔壁35顶部优选地与反应介质36上表面44间隔足够距离。在这种结构中,置于分隔壁35任一侧之上的两半反应介质36可以在分隔壁35之上和之下相互混合。

[0233] 现在参照图36和37中所示的实施方案,氧化鼓泡塔反应器20可以包括非平面的分隔壁37,其容许将大量的直立表面区域增加到反应器20中,反应区28中不需要多个另外的内部元件。类似于图33-35的分隔壁33、35,图36和37的分隔壁37连接于侧壁46的直径方向相对的内侧壁表面并且在其间延伸。

[0234] 在图38和39中所示的实施方案中,氧化鼓泡塔反应器20包括具有通常X-形状结构的直立内部元件41。内部元件41的外垂直边缘与侧壁46的内表面向内部隔开,使得反应介质36可以在由X-形状内部元件41限定的部分象限之间流动。内部元件71的各种暴露的外直立表面增加了大量接触反应介质36的表面区域。

[0235] 图40-42描述了这样一种实施方案,其中一部分反应区28通过内部元件53分隔为4个垂直象限,同时另一部分反应区28通过内部元件55分隔为8个垂直的楔形段。如图40中所示,反应区28在采用内部元件53分为4个垂直象限和通过内部元件55分为8个垂直的楔形段之间垂直地交替。

[0236] 现在参照图43和44,氧化鼓泡塔反应器20描述为包括多个通常螺旋状内部元件61a、b、c、d和位于螺旋状元件61之上的垂直X-形分隔元件63。螺旋状元件61表现出导致在

反应介质36的向上流动部分中涡流流型的倾斜外表面。优选地，螺旋状元件61的倾斜方向使得相邻螺旋状元件61在通常相对的方向上形成反应介质36的涡流。由此，如果当反应介质36在反应区28中上升时螺旋状元件61a导致反应介质顺时针方向旋转，那么(直接位于螺旋状元件61a之上的)螺旋状元件61b导致向上运动的反应介质36以逆时针方式涡流。垂直内部分隔元件93在氧化鼓泡塔反应器20中增加了额外的直立表面区域，并且在气相向着反应介质36上表面44上升时也可以起到使反应介质36的涡流/湍流最小化的作用。

[0237] 无论在氧化鼓泡塔反应器20中采用图33-44中所示的哪种结构，优选地，氧化剂物流和进料物流引入反应区28的方式使得绝大部分分子氧和可氧化的化合物在大部分一个或多个直立内部元件之下引入反应区28。优选地至少约50wt %引入反应区28的全部分子氧和可氧化的化合物在内部元件(一个或多个)至少50%的直立暴露的外表面区域之下进入反应区28，更优选地至少约75wt %分子氧和可氧化的化合物在内部元件(一个或多个)至少50%的直立暴露的外表面区域之下进入反应区28，仍更优选地至少约90wt %分子氧和可氧化的化合物在内部元件(一个或多个)至少50%的直立暴露的外表面区域之下进入反应区，最优选地基本上全部分子氧和可氧化的化合物在内部元件(一个或多个)至少50%的直立暴露的外表面区域之下进入反应区。另外，优选地，氧化剂物流和进料物流引入方式使得绝大部分反应介质36的气相在由内部元件(一个或多个)提供的额外暴露的外表面区域的所有侧上向上流动。另外优选地，根据上述放射状和方位分布模式将氧化剂和进料物流引入反应区28。

[0238] 虽然一些现有技术氧化反应器可以采用以类似于本文中所述内部元件的方式接触反应介质的热交换表面，但是应当指出的是，不期望本发明的内部元件提供给反应介质任何显著程度的加热或冷却。由此，优选地，本文中所述内部元件的暴露的(即接触反应介质的)直立表面的热通量小于约30,000瓦/平方米。

[0239] 图45-53描述了本发明的实施方案，其中为了促进形成最小量杂质的改进氧化，氧化鼓泡塔反应器20装配有一个或多个接触多相反应介质36的折流板。折流板特别适用于上述放大的鼓泡塔反应器设计。在每个图45-53中所示的带折流板的鼓泡塔反应器20中，优选地，折流板(一个或多个)的开口面积为约10-约90%。本文中所使用的“折流板的百分比开口面积”含义为在折流板的垂直位置处开口(即并未被折流板的结构填充的)的反应区的水平横截面积的最小百分比。更优选地，图45-53中所示的折流板(一个或多个)的开口面积为约25-约75%，最优选为35-65%。

[0240] 图45-53中所示的折流板的显著特征为折流板抗结垢的能力。如前所述，氧化鼓泡塔反应器20优选地应用于沉淀氧化操作(service)，其中氧化期间在反应介质36中形成固体。具有大量近似水平的向上朝向的平面表面区域的折流板易于在沉淀条件下工作的反应器中结垢。当折流板结垢时，固体在折流板向上朝向的表面上聚集，并且当沉积在折流板上的固体量增加时，大块的沉淀固体可以从折流板上移走并且落向反应器底部。这些大块移走的固体可以在反应器底部中聚集并且可以导致许多问题，例如包括抑制浆料从反应器底部排出。

[0241] 鉴于前述内容，优选地，在一种实施方案中，氧化鼓泡塔反应器20中所采用的折流板(一个或多个)不呈现向上朝向的平外表面(例如，折流板可以由具有圆形横截面的管材构成)。除非本文中另外定义，否则向上朝向的表面为具有在水平面上投影的法向矢量的表

面。在另一种实施方案中,可以利用少量基本上水平的表面,只要折流板(一个或多个)的小于约50%的全部向上朝向的暴露的(即接触反应介质36的)外表面区域可归于从水平面倾斜小于30°、或20°或甚至10°的基本上平的表面。更优选地,折流板(一个或多个)的小于约35%的全部向上朝向的暴露的外表面区域可归于从水平面倾斜小于30°、或20°或甚至10°的平表面。最优选地,折流板(一个或多个)的小于25%的全部向上朝向的暴露的外表面区域可归于从水平面倾斜小于30°、或20°或甚至10°的基本上平的表面。另外优选地,折流板(一个或多个)向上朝向的暴露的外表面具有基本上光洁的加工表面(finish)以进一步抗结垢。优选地,折流板(一个或多个)至少绝大部分向上朝向的暴露的外表面的表面粗糙度小于约125微米RMS,更优选地小于约64微米RMS,最优选地小于32微米RMS。电子抛光的加工表面和光洁“2B”轧辊的加工表面是特别有用的。

[0242] 除了图45-53中所示的折流板(一个或多个)的非结垢设计之外,优选地,折流板与反应介质36的上下端有适当的间距,由此提供优化的效力。在本发明的优选实施方案中,折流板(一个或多个)与反应介质36的上下端间距为至少0.5W和/或0.05H,其中“W”为反应介质36的最大宽度而“H”为反应介质36的最大高度。更优选地,折流板(一个或多个)与反应介质36的上下端间距为至少1W和/或0.1H。最优选地,折流板(一个或多个)与反应介质36的上下端间距为至少1.5W和/或0.15H。氧化鼓泡塔反应器20中存在折流板(一个或多个)可以容许与类似的无折流板的反应器中可能的H:W相比更低的H:W比值。由此,优选地,带折流板的鼓泡塔反应器的H:W比值为约3:1-约20:1,更优选地为约3.5:1-约15:1,最优选地为4:1-12:1。

[0243] 现在详细地参照图45-47,氧化鼓泡塔反应器20描述为包括多个垂直间隔的折流板71a、b、c、d。优选地,氧化鼓泡塔反应器20包括2-20个垂直间隔的折流板,最优选地3-8个垂直间隔的折流板。优选地,每个折流板71包括多个细长的个体折流板元件73。在这种实施方案中,每一个体折流板元件73呈现接触反应介质36的基本上圆柱形的暴露的外表面。在图45-47中所示的实施方案中,折流板71a、b、c、d彼此相对地旋转,使得相邻折流板71的个体折流板元件73基本上彼此正交地延伸。

[0244] 现在详细地参照图48-50,备选的折流板81a、b、c、d描述为包括多个细长的个体折流板元件83。在这种实施方案中,每个折流板元件83由L-截面元件形成且呈现通常倒V形向上朝向的暴露的外表面。个体折流板元件83的暴露的外表面的结构有助于预防反应介质中36沉淀固体的结垢。角铁折流板元件83的数目、间距和定位可以基本上等同于上面对于图45-47的圆柱形折流板元件73所述的那些。

[0245] 现在详细地参照图51-53,氧化鼓泡塔反应器20描述为包括单一的整体折流板91,其通常具有两个相对地延伸的在其基部相接的垂直锥体93a、b的形状。整体折流板91的暴露的向上朝向的外表面的倾斜有助于防止反应介质36中沉淀的固体使折流板91结垢。

[0246] 图45-53中所示的各种折流板结构只是示例性的,并且许多种其它折流板结构可以落在本发明的范围之内。也应当指出的是,图45-53中所示的折流板结构可以组合使用。

[0247] 虽然一些现有技术氧化反应器可以采用以类似于本文中所述折流板(一个或多个)的方式接触反应介质的热交换管,但是应当指出的是,不期望本发明的折流板提供给反应介质任何显著程度的加热或冷却。由此,优选地,本文中所述折流板的暴露的(即接触反应介质的)外表面的热通量小于约30000瓦/平方米。

[0248] 再次参照图1-53,在显著不同于(根据本文中所公开的优选实施方案)传统氧化反应器的条件下,氧化优选地在鼓泡塔反应器20中进行。当根据本文中所公开的优选实施方案鼓泡塔反应器20用于进行将对-二甲苯液相部分氧化为粗制对苯二甲酸(CTA)时,局部反应强度、局部蒸发强度和局部温度的空间特性(profile),结合反应介质内液体流型和优选的、相对低的氧化温度有助于形成具有独特和有益性能的CTA颗粒。

[0249] 图54A和54B描述了根据本发明一种实施方案制备的基本CTA颗粒。图54A显示了500倍放大倍数下的基本CTA颗粒,而图54B在一个基本CTA颗粒上放大并且显示了2000倍放大倍数下的颗粒。或许最好如图54B中所示的那样,每个基本CTA颗粒通常由大量小的、聚积的CTA亚颗粒形成,由此赋予基本CTA颗粒相对大的表面积、高孔隙率、低密度和良好溶解性。基本CTA颗粒通常平均颗粒尺寸范围为约20-约150微米,更优选地为约30-约120微米,最优选地为40-90微米。CTA亚颗粒通常平均颗粒尺寸范围为约0.5-约30微米,更优选地为约1-约15微米,最优选地为2-5微米。图54A和54B中所示的基本CTA颗粒的相对高表面积可以使用Braunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积测量方法来量化。优选地,基本CTA颗粒的平均BET表面积为至少约0.6平方米/克(m^2/g)。更优选地,基本CTA颗粒的平均BET表面积为约0.8-约4 m^2/g 。最优选地,基本CTA颗粒的平均BET表面积为0.9-2 m^2/g 。通过本发明优选实施方案的优化氧化方法形成的基础CTA颗粒的物理性能(例如颗粒尺寸、BET表面积、孔隙率和溶解性)容许通过更有效的和/或更经济的方法来纯化CTA颗粒,如下面关于图57进一步详细描述的那样。

[0250] 上面提供的平均颗粒尺寸值采用偏振光显微法和图像分析来确定。颗粒尺寸分析中采用的设备包括NikonE800光学显微镜,其具有4×PlanFlourN.A.0.13物镜、SpotRTTM数字相机、和个人电脑运行的ImageProPlusTMV4.5.0.19图像分析软件。颗粒尺寸分析方法包括下列主要步骤:(1)将CTA粉末分散在矿物油中;(2)制备该分散体的显微镜载玻片和/或盖片;(3)使用偏振光显微镜检测该载玻片(交叉偏振条件-颗粒作为亮目标显示在黑色背景上);(4)对于每个试样制剂俘获不同相片(场尺寸=3×2.25mm;像素尺寸=1.84微米/像素);(5)采用ImageProPlusTM软件进行图像分析;(6)将颗粒测量值输到电子数据表;和(7)在电子数据表中进行统计表征。“采用ImageProPlusTM软件进行图像分析”的步骤(5)包括子步骤:(a)设定图像阈值以检测暗背景上的白色颗粒;(b)形成二元图像;(c)运行单通开放滤波器以滤掉像素噪声;(d)测量图像中的所有颗粒;和(e)给出对于每个颗粒测量的平均直径。ImageProPlusTM软件定义单个颗粒的平均直径为在2度间隔和通过颗粒质心测量的颗粒直径的数均长度。“在电子数据表中进行统计表征”的步骤7包括如下来计算体积加权平均颗粒尺寸。如果为球形时采用 $\pi/6 \times d^3$ 计算试样中n个颗粒的每一个的体积;使每个颗粒的体积乘以其直径以得到 $\pi/6 \times d^4$;对于试样中全部颗粒的 $\pi/6 \times d^4$ 值求和;将试样中全部颗粒的体积求和;和将体积加权的颗粒直径计算为试样中n个颗粒全部($\pi/6 \times d^4$)之和除以试样中n个颗粒全部($\pi/6 \times d^3$)之和。本文中所使用“平均颗粒尺寸”表示根据上述测试方法测量的体积加权的平均颗粒尺寸,并且也表示为D(4,3)。

$$[0251] D(4,3) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\pi}{6} d_i^4}{\sum_{i=1}^n \frac{\pi}{6} d_i^3}$$

[0252] 另外,步骤7包括找出全部试样体积的各种分数比其小的颗粒尺寸。例如,D(v,

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

[0253] 另外, 优选地, 上面测量的CTA颗粒的D(v, 0.1) 范围为约5-约65微米, 更优选地为约15-约55微米, 最优选地为25-45微米。优选地, 上面测量的CTA颗粒的D(v, 0.5) 范围为约10-约90微米, 更优选地为约20-约80微米, 最优选地为30-70微米。优选地, 上面测量的CTA颗粒的D(v, 0.9) 范围为约30-约150微米, 更优选地为约40-约130微米, 最优选地为50-110微米。优选地, 颗粒尺寸相对分布范围为约0.5-约2.0, 更优选地为约0.6-约1.5, 最优选地为0.7-1.3。

[0254] 在Micromeritics ASAP 2000 (可从Norcross, GA的Micromeritics Instrument Corporation获得) 上测量上面提供的BET表面积值。在该测量方法的第一步中, 称量2-4g颗粒试样并且将其在真空下在50°C 干燥。随后将试样放置在分析气体歧管(manifold) 上并且冷却到77°K。通过使试样暴露于已知体积的氮气并且测量压力下降, 在最少5个平衡压力下测量氮吸附等温线。平衡压力近似地范围为

[0255] $P/P_0 = 0.01-0.20$, 其中P为平衡压力且 P_0 为77°K下液氮的蒸气压。随后根据下列BET等式绘制获得的等温线:

$$[0256] \frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

[0257] 其中, V_a 为试样在P值下, 试样吸附的气体体积, V_m 为用单层气体覆盖试样全部表面所需的气体体积, 且C为常数。从该图中, 测定 V_m 和C。随后通过下列等式使用77°K下氮气的横截面积将 V_m 转换为表面积:

$$[0258] A = \sigma \frac{V_m}{RT}$$

[0259] 其中, σ 为77°K下氮气的横截面积, T为77°K, 且R为气体常数。

[0260] 如上所提到的那样, 根据本发明一种实施方案形成的CTA显示相对于通过其它方法制得的常规CTA更优异的溶解性能。这种增强的溶解速率能使本发明的CTA通过更高效的和/或更有效的纯化方法来纯化。下列描述专注于其中可以量化CTA溶解速率的方式。

[0261] 在搅拌的混合物中, 已知量固体溶解到已知量溶剂中的速率可以通过各种方案来测量。如本文中所使用的那样, 称为“定时溶解测试”的测量方法定义如下。在整个定时溶解测试中使用约0.1兆帕的环境压力。整个定时溶解测试中使用的环境温度为约22°C。另外, 固体、溶剂和全部溶解设备在开始测试之前在该温度下完全在热力学上平衡, 并且在溶解时间段期间不存在可感知的烧杯或其内含物的加热或冷却。将测量为250g的新鲜的、HPLC分析级的四氢呋喃(纯度>99.9%) (下称为THF) 溶剂部分置于清洁的KIMAX高状400毫升玻璃烧杯 (**Kimble®** 零件号码14020, Kimble/Kontes, Vineland, NJ) 中, 其为非绝缘的、滑边的, 且通常为圆柱形。将涂覆特氟龙的磁力搅拌棒 (VWR零件号码58948-230, 约1英寸长、直径3/8英寸, 八边形横截面, VWR International, West Chester, PA19380) 置于烧杯中, 其中其自然地下沉到底部。使用**Variomag®** 多点15磁力搅拌器 (H&P Labortechnik AG,

Oberschleissheim, Germany) 在800转/分钟的设定下搅拌该试样。该搅拌在添加固体之前不超过5分钟开始并且在添加固体之后继续稳定地进行至少30分钟。称量总计250毫克的粗制或纯化TPA颗粒的固体试样到无粘性的试样称重盘中。在起始时间指定为t=0时, 将称重的固体一次全倒入搅拌的THF中, 并且同时启动定时器。适当地进行, THF非常快速地润湿固体且在5秒钟之内形成稀释的、良好搅拌的浆料。随后, 在下列时间(从t=0, 按分钟测量)获得该混合物的试样: 0.08、0.25、0.50、0.75、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00、10.00、15.00和30.00。使用新的、一次性注射器(Becton, Dickinson and Co, 5微升, REF30163, Franklin Lakes, NJ07417)从该稀释的、良好搅拌的混合物中取出每个小试样。一旦从烧杯中取出之后, 将大约2毫升清澈的液体试样通过新的、未使用的注射器过滤器(25mm直径, 0.45微米, Gelman GHP Acrodisc **GF®**, Pall Corporation, East Hills, NY 11548)快速地排到新的、标记的玻璃试样瓶中。每个注射器填充、过滤器放置、和排到试样瓶的持续时间恰当地小于约5秒, 该间隔适当地在每个目标取样时间的任一侧约3秒之内开始和结束。在每个填充的约5分钟之内, 将试样瓶盖帽并且保持在大约恒定的温度下, 直到进行下列化学分析。在t=0之后30分钟的时间获得最后试样之后, 采用在该公开内容之内其它地方概括描述的HPLC-DAD方法来分析全部十六个试样的溶解TPA的量。但是, 在现在的测试中, 校准标准和报告的结果均基于每克THF溶剂溶解的TPA毫克数(下文中称为“THF中ppm”)。例如, 如果全部250毫克固体为非常纯的TPA且如果在获得特定试样之前该全部量完全溶解于250g的THF溶剂中, 那么准确测量的浓度将为THF中约1000ppm。

[0262] 当根据本发明的CTA进行上述定时溶解测试时, 优选地, 在t=0之后1分钟获得的试样溶解到THF中浓度至少约500ppm, 且更优选地THF中至少600ppm。对于在t=0之后2分钟获得的试样, 优选地, 根据本发明的CTA将溶解到THF中浓度至少约700ppm, 更优选地THF中至少750ppm。对于在t=0之后4分钟获得的试样, 优选地, 根据本发明CTA将溶解到THF中浓度至少约840ppm, 更优选地THF中至少880ppm。

[0263] 发明者已发现, 相对简单的负指数式增长模型适用于描述来自全部定时溶解测试的全部数据组的时间依赖性, 尽管颗粒试样和溶解过程是复杂的。等式的形式, 下文称为“定时溶解模型”, 如下:

[0264] $S = A + B * (1 - \exp(-C * t))$, 其中

[0265] t=以分钟为单位的时间;

[0266] S=溶解度, 单位为THF中ppm, 在时间t时;

[0267] exp=基于2的自然对数的指数函数;

[0268] A,B=以THF中ppm为单位的回归常数, 其中A主要涉及在极短时间时较小颗粒的快速溶解, 且其中A+B之和主要涉及特定测试周期端点附近溶解的总量; 和

[0269] C=以分钟倒数为单位的回归时间常数。

[0270] 调节回归常数以使实际数据点与相应模型值之间的误差的平方之和最小化, 该方法通常称为“最小二乘方”拟合。用于执行该数据回归的优选软件包为JMP Release 5.1.2(SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC27513)。

[0271] 当根据本发明的CTA采用定时溶解测试进行测试并且拟合为上述定时溶解模型时, 优选地, CTA的时间常数“C”大于约0.5min⁻¹、更优选地大于约0.6min⁻¹、且最优选地大于0.7min⁻¹。图55A和55B描述了在连续搅拌槽反应器(CSTR)中通过常规高温氧化方法制得的

常规CTA颗粒。图55A显示了500倍放大下的常规CTA颗粒,而图55B放大并且显示了2000倍放大的CTA颗粒。图54A和54B中所示的本发明CTA颗粒与图55A和55B中所示的常规CTA颗粒的视觉比较显示,常规CTA颗粒相对于本发明CTA颗粒具有更高的密度、更低的表面积、更低的孔隙率、和更大的颗粒尺寸。实际上,图55A和55B中所示的常规CTA的平均颗粒尺寸为约205微米和BET表面积为约0.57m²/g。

[0272] 图56描述了用于制备纯化的对苯二甲酸(PTA)的常规方法。在该常规PTA方法中,在机械搅拌型高温氧化反应器700中部分氧化对-二甲苯。从反应器700中取出包含CTA的浆料并随后将其在纯化系统702中纯化。将纯化系统702的PTA产物引入分离系统706以分离和干燥PTA颗粒。纯化系统702代表大部分与通过传统方法制备PTA颗粒相关联的成本。纯化系统702通常包括加水/交换系统708、溶解系统710、氢化系统712、和三个独立的结晶容器704a,b,c。在加水/交换系统708中,用水置换绝大部分的母液。加水之后,将水/CTA浆料引入溶解系统710中,其中加热水/CTA混合物直到CTA颗粒完全溶解于水。CTA溶解之后,使CTA的水溶液在氢化系统712中氢化。随后将氢化系统712中的氢化流出物在结晶容器704a,b,c中进行三个结晶步骤,随后在分离系统706中分离PTA。

[0273] 图57描述了采用根据本发明实施方案构造的鼓泡塔氧化反应器800生产PTA的改进方法。从反应器800中取出包含固体CTA颗粒和液体母液的初始浆料。通常,该初始浆料可以含有约10-约50wt%的固体CTA颗粒,余量为液体母液。初始浆料中存在的固体CTA颗粒典型地含有至少约400ppmw的4-羧基苯甲醛(4-CBA)、更典型地为至少约800ppmw的4-CBA、且最典型地为1000-15000ppmw的4-CBA。将从反应器800中取出的初始浆料引入纯化系统802以降低CTA中存在的4-CBA和其它杂质的浓度。从纯化系统802中制得更纯的/纯化的浆料并且使其在分离系统804中分离和干燥,由此制得包含小于约400ppmw4-CBA、更优选地小于约250ppmw的4-CBA、最优选地为10-200ppmw的4-CBA的更纯的固体对苯二甲酸颗粒。

[0274] 图57中所示的PTA生产系统的纯化系统802提供了许多优于图56中所示现有技术系统的纯化系统802的优点。优选地,纯化系统802通常包括液体交换系统806、蒸煮器(digester)808、和单个结晶器810。在液体交换系统806中,用新鲜的置换溶剂将初始浆料中存在的至少约50wt%母液置换,由此提供包含CTA颗粒和置换溶剂的溶剂交换的浆料。将离开液体交换系统806的溶剂交换的浆料引入蒸煮器(或者次级氧化反应器)808中。在蒸煮器808中,在稍微高于在鼓泡塔反应器800中进行的初始/初级氧化反应中所用温度的温度下进行次级氧化反应。如上所讨论的那样,反应器800中生成的CTA颗粒的高表面积、小颗粒尺寸、和低密度导致一些CTA颗粒中夹带的杂质变为对于蒸煮器808中的氧化反应来说是可获得的,而不需要在蒸煮器808中完全溶解CTA颗粒。由此,蒸煮器808中的温度可以低于多种类似的现有技术方法。蒸煮器808中进行的次级氧化优选地使得CTA中4-CBA浓度降低了至少200ppmw、更优选地至少约400ppmw、最优选地为600-6000ppmw。优选地,蒸煮器808中次级氧化温度高于鼓泡塔反应器800中初级氧化温度至少约10℃,更优选地高于反应器800中初级氧化温度约20-约80℃,且最优选地高于反应器800中初级氧化温度30-50℃。次级氧化温度优选地为约160-约240℃,更优选地为约180-约220℃,最优选地为190-210℃。在分离系统804中分离之前,来自蒸煮器808的纯化产物只需要在结晶器810中单个结晶步骤。适宜的次级氧化/蒸煮技术在美国专利申请公开文献No.2005/0065373中更详细地讨论,其全部公开内容在此引入作为参考。

[0275] 由图57中所示系统制得的对苯二甲酸(例如PTA)优选地由平均颗粒尺寸至少约40微米、更优选地为约50-约2000微米、最优选地为60-200微米的PTA颗粒形成。该PTA颗粒的平均BET表面积优选地小于约0.25m²/g,更优选地为约0.005-约0.2m²/g,最优选地为0.01-0.18m²/g。由图57中所示系统制得的PTA适用于用作制备PET的原料。通常,PET通过对苯二甲酸与乙二醇的酯化、随后缩聚来制备。优选地,通过本发明实施方案制得的对苯二甲酸用作美国专利申请序号No.10/013,318(2001.12.7提交)所述管式反应器PET方法的进料,该文献的全部公开内容在此引入作为参考。

[0276] 具有本发明中所述的优选形态的CTA颗粒特别适用于上述用于降低4-CBA含量的氧化蒸煮工艺。另外,这些优选的CTA颗粒在包括颗粒的溶解和/或化学反应的大量其它后续过程中提供了优点。这些额外的随后过程包括,但也并不限于,与至少一种含羟基的化合物反应以形成酯化合物,特别是CTA与甲醇反应形成对苯二甲酸二甲酯和杂质酯;与至少一种二醇反应以形成酯单体和/或聚合物化合物,特别是CTA与乙二醇反应以形成聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);和全部或部分溶解于包括但也并非限于水、乙酸、和N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂,其可以包括进一步的加工,包括但也并非限于再沉淀更多纯的对苯二甲酸和/或选择性化学还原并非羧酸基团的羧基。特别地包括CTA充分溶解于包括水的溶剂,结合降低醛,特别是4-CBA、芴酮、苯酮和/或蒽醌的量的部分氢化。

[0277] 本发明者也考虑到,具有本文中所公开的优选性能的CTA颗粒可以由不符合本文中公开的优选性能的CTA颗粒(不符合的CTA颗粒)来制得,通过包括但也并非限于机械粉碎不符合的CTA颗粒并且完全或部分溶解不符合的CTA颗粒,随后完全或部分再沉淀。

[0278] 根据本发明的一种实施方案,提供了用于将可氧化芳族化合物部分氧化为一类或多类芳族羧酸的方法,其中进料溶剂部分(即“溶剂进料”)的纯度和进料可氧化的化合物部分(即“可氧化的化合物进料”)的纯度控制在下面规定的一些范围之内。与本发明的其它实施方案一起,其能使反应介质的液相和,如果存在,固相和混合浆料(即,固体+液体)相的纯度控制在下列一些优选范围之内。

[0279] 关于溶剂进料,公知的是氧化可氧化芳族化合物以生产芳族羧酸,其中引入反应介质的溶剂进料为分析纯乙酸和水的混合物,如通常在实验室规模和中试规模中采用的那样。同样,公知的是,进行可氧化芳族化合物的氧化以生成芳族羧酸,其中从制得的芳族羧酸中分离出离开反应介质的溶剂并且随后作为进料溶剂循环回反应介质中,主要出于制造成本的原因。该溶剂循环导致一些进料杂质和工艺副产物在循环的溶剂中经时间而积累。在再次引入反应介质之前本领域中已知各种方法来帮助纯化循环的溶剂。通常,循环溶剂的更高程度纯化导致相对于通过类似方法进行较低程度纯化的显著更高的制造成本。本发明的一种实施方案涉及理解和限定溶剂进料之中大量杂质的优选范围,其中的许多迄今被认为主要是有利的,由此发现了在整体制造成本和整体产物纯度之间的最佳平衡。

[0280] “循环的溶剂进料”在本文中定义为包含至少约5wt%在先已通过含有一种或多种进行了部分氧化的可氧化芳族化合物的反应介质的物质的溶剂进料。出于制造单元中溶剂库存和生产时间的原因,优选地,部分循环的溶剂每个操作日通过反应介质至少一次,更优选地对于至少七个连续操作日每天至少一次,且最优选地对于至少30个连续操作日每天至少一次。出于经济原因,优选地,至少约20wt%本发明反应介质的溶剂进料为循环的溶剂,更优选地至少约40wt%,仍更优选地至少约80wt%,且最优选地至少90wt%。

[0281] 本发明者已发现,出于反应活性的原因和出于氧化产物中留下的金属性杂质的考虑,循环的溶剂进料之中所选多价金属的浓度优选地为下面规定的范围。循环溶剂中铁的浓度优选地低于约150ppmw、更优选地低于约40ppmw、且最优选地为0-8ppmw。循环溶剂中镍的浓度优选地低于约150ppmw、更优选地低于约40ppmw、且最优选地为0-8ppmw。循环溶剂中铬的浓度优选地低于约150ppmw、更优选地低于约40ppmw、且最优选地为0-8ppmw。循环溶剂中钼的浓度优选地低于约75ppmw、更优选地低于约20ppmw、且最优选地为0-4ppmw。循环溶剂中钛的浓度优选地低于约75ppmw、更优选地低于约20ppmw、且最优选地为0-4ppmw。循环溶剂中铜的浓度优选地低于约20ppmw、更优选地低于约4ppmw、且最优选地为0-1ppmw。循环溶剂中也通常存在其它金属性杂质,通常在与一种或多种上述金属成比值的较低水平上变化。控制上述金属在优选的范围内将保持其它金属性杂质在适当的水平。

[0282] 这些金属可以源于任意进入的工艺进料(例如进入的可氧化的化合物、溶剂、氧化剂和催化剂化合物中的)中的杂质。备选地,该金属可以源于接触反应介质和/或接触循环溶剂的任意工艺单元中的腐蚀产物。用于控制金属在所公开的浓度范围之内的方法包括适当规定和监控各种进料的纯度与适当使用构造材料,包括,但并非限定于,许多种商业级的钛和不锈钢,包括公知为双相不锈钢和高钼不锈钢的那些等级。

[0283] 本发明者也已发现了循环溶剂中所选芳族化合物的优选范围。这些包括循环溶剂之中沉淀的和溶解的芳族化合物。

[0284] 意料不到地,甚至来自部分氧化对-二甲苯的沉淀产物(例如TPA)也是循环溶剂中待控制的污染物。由于存在对于反应介质之中固体水平的令人吃惊的优选范围,所以溶剂进料中任意沉淀产物直接从可以共同进料的可氧化的化合物的量中减去。另外,已发现,在高水平进料循环溶剂中的沉淀TPA固体不利地影响沉淀氧化介质之中形成的颗粒的特性,导致下游操作(例如,产物过滤、溶剂洗涤、粗制产物的氧化蒸煮、溶解粗制产物用于进一步处理,等等)中不期望的特性。循环溶剂进料中沉淀固体的另一不期望的特性在于,相对于在从中获得大量循环溶剂的TPA浆料之内的固体本体中的杂质浓度,这些经常含有极高水平的沉淀杂质。可能地,在悬浮于循环滤液中的固体中发现的高水平杂质可能与一些杂质从循环溶剂中沉淀的成核时间和/或循环溶剂的冷却相关,无论故意的或者由于环境损失。例如,相对于在160°C下从循环溶剂中分离的TPA固体中发现的浓度,在80°C下在循环溶剂中存在的固体中发现了高显色的和不期望的2,6-二羧基芴酮的浓度处于显著更高的水平。类似地,相对于来自反应介质的TPA固体中发现的水平,在循环溶剂中存在的固体中发现了显著更高水平的间苯二甲酸的浓度。确切地,当再次引入到反应介质时,循环溶剂之中夹带的特定沉淀杂质怎样表现看上去在变化。这点可能依赖于杂质在反应介质的液相之内的相对溶解性,可能依赖于沉淀杂质怎样在沉淀固体之内分层,和可能依赖于固体首先再次进入反应介质的位置处TPA沉淀的局部速率。由此,本发明者已发现控制循环溶剂中一些杂质的水平是有用的,如下所述,不论这些杂质是以溶解形式存在于循环溶剂中或者为其中夹带的颗粒。

[0285] 循环滤液中存在的沉淀固体的量通过如下重量法来确定。从反应介质的溶剂供给中取出代表性试样,此时溶剂在朝向反应介质的导管中流动。有用的试样大小为具有约250毫升内体积的玻璃容器中俘获的约100g。在释放到大气压之前,但此时连续地流向试样容器,将循环的滤液冷却到低于100°C;该冷却是为了限制在密封关闭在玻璃容器中之前短间

隔期间的溶剂蒸发。在大气压下俘获试样之后,将玻璃容器立即密封关闭。随后使试样冷却到约20℃,同时在约20℃下由大气包围且没有强制对流。在达到约20℃之后,将该试样保持在该条件下至少约2小时。随后,将密封容器剧烈振荡直到获得视觉上均匀分布的固体。之后,立刻将磁力搅拌棒加到试样容器中并且在足以有效地保持均匀分布的固体的速率下旋转。通过吸液管取出具有悬浮固体的10毫升等分试样混合液体并称重。随后,通过真空过滤从该等分试样中分离液相本体,仍然在约20℃下并且有效地不损失固体。随后将从该等分试样中过滤出的潮湿固体干燥,有效地不使固体升华,并称重这些干燥的固体。干燥固体的重量与原始等分试样浆料的重量之比为固体分数,通常表示为百分数并且在本文中表示为20℃下循环滤液沉淀固体的含量。

[0286] 本发明者已发现,溶解于反应介质液相的且包含缺少非芳族烃基的芳族羧酸(例如间苯二甲酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、2,5,4'-三羧基联苯)的芳族化合物为意料不到地有害的组分。虽然这些化合物相对于具有非芳族烃基的可氧化的化合物在目标反应介质中化学反应性降低很多,但是本发明者已发现,这些化合物仍然进行大量有害的反应。由此,有益的是控制反应介质的液相中这些化合物的含量在优选范围之内。这点导致循环溶剂进料中所选化合物的优选范围以及可氧化的芳族化合物进料中所选前体的优选范围。

[0287] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为对苯二甲酸 (TPA) 中,本发明者已发现,当间-取代的芳族化合物在反应介质中含量极低时,反应介质和产物排放处中实质上不能检测到高显色的和不期望的杂质2,7-二羧基芴酮 (2,7-DCF)。本发明者已发现,当溶剂进料中存在增高含量的间苯二甲酸杂质时,2,7-DCF的形成以几乎正比例上升。本发明者也已发现,当对-二甲苯进料存在间-二甲苯杂质时,2,7-DCF的形成再次以几乎正比例上升。另外,即使溶剂进料和可氧化的化合物进料缺乏间-取代的芳族化合物,本发明者已发现,在非常纯的对-二甲苯的典型部分氧化期间形成了一些间苯二甲酸,特别是当反应介质液相中存在苯甲酸时。这种自身形成的间苯二甲酸可能,归因于其相对于TPA在包含乙酸和水的溶剂中溶解性更大,在采用循环溶剂的商用单元中随时间的推移而聚集。由此,溶剂进料中间苯二甲酸的量、可氧化的芳族化合物进料中的间-二甲苯的量和反应介质中的间苯二甲酸自身生成的速率全部都要适当地考虑彼此间的平衡以及与消耗间苯二甲酸的任何反应平衡。已发现间苯二甲酸除了形成2,7-DCF之外也进行额外的消耗性反应,如下所述。另外,本发明者已发现,当在对-二甲苯部分氧化为TPA中设定适当范围的间-取代的芳族物质时存在其它问题要考虑。其它高显色的和不期望的杂质(如2,6-二羧酸芴酮 (2,6-DCF))显示主要与溶解的、对-取代的芳族物质相关,该物质经常与液相氧化的对-二甲苯进料一起存在。由此,最好结合其它显色杂质的产生水平来考虑2,7-DCF的抑制。

[0288] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为TPA中,本发明者已发现,偏苯三酸的形成随着反应介质之内的间苯二甲酸和邻苯二甲酸含量升高而上升。偏苯三酸为导致由TPA生产PET期间聚合物链支化的三官能羧酸。在许多种PET应用中,必须控制支化度到低水平,并且因此必须控制纯化的TPA中偏苯三酸到低水平。除了导致偏苯三酸之外,反应介质中的间-取代的和邻-取代的物质的存在也导致生成其它三羧酸(例如1,3,5-三羧基苯)。另外,反应介质中三羧酸的增加存在增加了四羧酸(例如1,2,4,5-四羧基苯)的形成量。控制具有两个以上羧酸基团的全部芳族羧酸的总产量是设定循环溶剂进料中、可氧化的化合物进料中、和根据本发明的反应介质中的间-取代的和邻-取代的物质的优选水平的一种因素。

[0289] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为TPA中,本发明者已发现,反应介质液相中几种缺少非芳族烃基的溶解的芳族羧酸的含量增加直接导致一氧化碳和二氧化碳的产量增加。这种碳氧化物产量的增加表示氧化剂和可氧化的化合物二者的产率损失,后者因为许多种共同生成的芳族羧酸,其一方面可以看作杂质,另一方面也具有商业价值。由此,从循环溶剂中适当除去缺少非芳族烃基的相对可溶性羧酸在防止可氧化芳族化合物和氧化剂的产率损失方面具有经济价值,另外也抑制了非常不期望的杂质如各种芴酮和偏苯三酸的生成。

[0290] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为TPA中,本发明者已发现,2,5,4'-三羧基联苯的形成似乎不可避免。2,5,4'-三羧基联苯为由两个芳环偶联形成的芳族三羧酸,可能由溶解的对-取代的芳族物质与芳基偶联,该芳基可能是由对-取代芳族物质的脱羧基作用或脱羧基作用而形成的芳基。幸运地,2,5,4'-三羧基联苯通常在相对于偏苯三酸更低的水平下生成并且在生产PET期间通常不会导致与聚合物分子化相关的困难显著增加。但是,本发明者已发现,根据本发明的优选实施方案,在包括烷基芳烃氧化的反应介质中2,5,4'-三羧基联苯的含量升高导致高显色的和不期望的2,6-DCF的含量升高。增加的2,6-DCF可能由2,5,4'-三羧基联苯通过闭环并失去水分子而形成,但是确切的反应机理并不确定。如果使2,5,4'-三羧基联苯(其相对于TPA更可溶于包含乙酸和水的溶剂)在循环溶剂之内聚积过高,2,6-DCF的转化速率可能变为不可接受地大。

[0291] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为TPA中,本发明者已发现,当以足够浓度存在于液相中时,缺乏非芳族烃基的芳族羧酸(例如间苯二甲酸)通常导致反应介质化学反应性的轻微抑制。

[0292] 例如,在对-二甲苯液相部分氧化为TPA中,本发明者已发现,对于固相和液相中不同化学物质的相对浓度来说沉淀经常是非理想的(即非平衡的)。可能,这是因为在本文中优选的空时反应速率下沉淀速率极快,导致不理想的杂质共同沉淀,或者甚至阻塞。由此,当期望限制粗制TPA之中的一些杂质(例如偏苯三酸和2,6-DCF)的浓度时,由于下游单元操作的结构,优选地控制溶剂进料中它们的浓度以及反应介质中它们的生成速率。

[0293] 例如,本发明者已发现,在对-二甲苯部分氧化期间生成的二苯甲酮化合物(例如4,4'-二羧基二苯甲酮和2,5,4'-三羧基二苯甲酮)在PET反应介质中具有不期望的影响,即使二苯甲酮化合物在TPA中本质上不如芴酮和蒽醌那么高显色。因此,期望地在循环溶剂和可氧化的化合物进料中限制二苯甲酮的存在和选择前体。另外,本发明者已发现,高水平苯甲酸的存在,无论容纳于循环溶剂中或者形成于反应介质中,均导致4,4'-二羧基二苯甲酮的生成速率升高。

[0294] 回顾一下,本发明者已发现和充分地量化了关于在对-二甲苯液相部分氧化为TPA中存在的缺少非芳族烃基的芳族化合物的意料不到的大批反应。只是扼要重述苯甲酸的单一情形,本发明者已发现,本发明一些实施方案的反应介质中苯甲酸水平升高导致高显色和不期望的9-芴酮-2-羧酸的生成大大增加,导致4,4'-羧基联苯的水平大大增加,导致4,4'-二羧基二苯甲酮的水平增加,导致对-二甲苯期望的氧化的化学反应性稍微被抑制,和导致碳氧化物的水平升高以及附带的产率损失。本发明者已发现,反应介质中苯甲酸水平升高也导致间苯二甲酸和邻苯二甲酸的产量增加,根据本发明的类似方面其水平期望地控制在低范围内。涉及苯甲酸的反应的数量和重要性可能甚至更意料不到,因为一些最近的

发明者预期使用苯甲酸来代替乙酸作为溶剂的主要组分(例如参见US6,562,997)。另外,本发明者已发现,在对-二甲苯氧化期间苯甲酸以相对于其由杂质(例如通常在包含商业纯度的对-二甲苯的可氧化的化合物进料中发现的甲苯和乙苯)的形成显著重要的速率自我生成。

[0295] 另一方面,本发明者已发现了就可氧化芳族化合物的存在而言和就芳族反应中间体而言(二者均保留非芳族烃基并且也相对可溶于循环溶剂),对循环溶剂组成的额外控制具有很小的价值。通常来说,这些化合物以基本上大于它们存在于在循环溶剂中的速率进料到或者形成于反应介质之中;并且反应介质之中这些化合物的消耗速率足够大,保留一个或多个非芳族烃基,以适当地限制它们在循环溶剂之中的聚积。例如,在多相反应介质中的对-二甲苯的部分氧化期间,对-二甲苯与大量溶剂一起蒸发到有限的程度。当这种蒸发的溶剂作为一部分废气离开反应器并且冷凝回收作为循环溶剂时,绝大部分蒸发的对-二甲苯也在其中冷凝。不必要限制循环溶剂中这种对-二甲苯的浓度。例如,如果在浆料离开对-二甲苯氧化反应介质时从固体中分离溶剂,这种回收的溶剂将含有与从反应介质中除去的点的所表示的浓度相似的溶解的对-甲苯甲酸。虽然可能重要的是限制反应介质液相之中对-甲苯甲酸的静止浓度,参见下面,但是相对于反应介质之中对-甲苯甲酸的形成,由于其相对良好的溶解性和低的质量流速,不必要单独调节这部分循环溶剂中的对-甲苯甲酸。类似地,本发明者已发现几乎没有理由来限制具有甲基取代基的芳族化合物(例如甲苯甲酸)、芳族醛(例如对苯二甲醛)、具有羟基-甲基取代基的芳族化合物(例如4-羟甲基苯甲酸)、和含有至少一个非芳族烃基的溴代芳族化合物(例如 α -溴-对-甲苯甲酸)在循环溶剂中的浓度低于从反应介质(根据本发明优选实施方案在二甲苯部分氧化中发生的)中离开的液相中固有存在的浓度。意料不到地,本发明者也已发现,也不必要调节循环溶剂中在二甲苯部分氧化期间固有生成的所选酚的浓度,因为这些化合物以大大高于它们在循环溶剂中的存在的速率在反应介质之中形成和破坏。例如,本发明者已发现,当以每1kg对-二甲苯超过2g4-羟基苯甲酸的速率共同进料时,在本发明的优选实施方案中,4-羟基苯甲酸相对少地影响化学反应性,所述进料速度大大高于循环溶剂中的自然存在,尽管其他人已报道为类似反应介质中的主要有害物(例如参见W.Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) 第81页)。

[0296] 由此,在设定现在所公开的溶剂进料中各种芳族杂质的优选范围中存在多种反应和多种考虑。这些发现根据在设定时间段期间、优选1天、更优选1小时、且最优选1分钟进料到反应介质的全部溶剂物流的总体重均组成来陈述。例如,如果一种具有40ppmw间苯二甲酸的组成的溶剂进料以7kg/min的流速基本上连续地流动,具有2000ppmw间苯二甲酸的组成的第二溶剂进料以10kg/min的流速基本上连续地流动,并且不存在进入反应介质的其它溶剂进料流,那么溶剂进料的总体重均组成计算为 $(40 * 7 + 2000 * 10) / (7 + 10) = 1193$ ppmw 间苯二甲酸。值得注意的是,在进入反应介质之前可能与溶剂进料混合的各种可氧化的化合物进料或者各种氧化剂进料的重量在计算溶剂进料的总体重均组成时不作考虑。

[0297] 下面表1列出了引入反应介质的溶剂进料中一些组分的优选值。表1中所列的溶剂进料组分如下:4-羧基苯甲醛(4-CBA),4,4'-二羧基芪(4,4'-DCS),2,6-二羧基蒽醌(2,6-DCA),2,6-二羧基芴酮(2,6-DCF),2,7-二羧基芴酮(2,7-DCF),3,5-二羧基芴酮(3,5-DCF),9-芴酮-2-羧酸(9F-2CA),9-芴酮-4-羧酸(9F-4CA),包括未单独列出的其它芴酮的全部芴

酮(全部芴酮),4,4'-二羧酸联苯(4,4'-DCB),2,5,4'-三羧基联苯(2,5,4'-TCB),邻苯二甲酸(PA),间苯二甲酸(IPA),苯甲酸(BA)、偏苯三酸(TMA),2,6-二羧基苯并香豆素(2,6-DCBC),4,4'-二羧基苯偶酰(4,4'-DCBZ),4,4'-二羧基二苯甲酮(4,4'-DCBP),2,5,4'-三羧基二苯甲酮(2,5,4'-TCBP),对苯二甲酸(TPA),在20°C下沉淀的固体,和缺少非芳族烃基的全部芳族羧酸。下面表1提供了根据本发明实施方案生成的CTA中这些杂质的优选量。

[0298] 表1引入反应介质的溶剂进料的组分

组分名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
4-CBA	<1,200	30 - 600	60 - 300
4,4'-DCS	<3	<2	<1
2,6-DCA	<6	0.1 - 3	0.2 - 1
2,6-DCF	<20	0.1 - 10	0.5 - 5
2,7-DCF	<10	0.1 - 5	0.5 - 2
3,5-DCF	<10	<5	<2
9F-2CA	<10	0.1 - 5	0.5 - 2
9F-4CA	<5	<3	<1
全部芴酮	<40	<20	1 - 8
4,4'-DCB	<45	<15	0.5 - 5
2,5,4'-TCB	<45	0.1 - 15	0.5 - 5
PA	<1,000	15 - 400	40 - 150
IPA	2,500	40 - 1,200	120 - 400
BA	<4,500	50 - 1,500	150 - 500
TMA	<1,000	15 - 400	40 - 150
2,6-DCBC	<40	<20	<5
4,4'-DCBZ	<40	<20	<5
4,4'-DCBP	<40	<20	<5
2,5,4'-TCBP	<40	<20	0.5 - 5
TPA	<9,000	200 - 6,000	400 - 2,000
沉淀固体 (20°C)	<9,000	200 - 6,000	600 - 2,000
全部缺少非 芳族烃基的 芳族羧酸	<18,000	300 - 9,000	450 - 3,000

[0299]

[0300] 循环溶剂中通常也存在多种其它芳族杂质,通常在甚至更低的水平和/或与一种或多种所公开的芳族化合物成比例地变化。用于控制所公开的芳族化合物在优选范围内的方法也通常保持其它芳族杂质在适当的水平。

[0301] 当反应介质中使用溴时,已知大量的离子形式溴和有机形式溴处于动态平衡。这些多种形式的溴一旦离开反应介质并且通过各种和循环溶剂有关的单元操作后具有不同的稳定特性。例如,α-溴-对-甲苯甲酸可以在一些条件下同样地继续存在或者可以在其它

条件下快速水解以形成4-羟基甲基苯甲酸和溴化氢。在本发明中,优选地在反应介质的总体溶剂进料中存在的溴的总质量中,至少约40wt%、更优选地至少约60wt%、且最优选地至少约80wt%为一种或多种下列化学形式:离子溴、 α -溴-对-甲苯甲酸、和溴代乙酸。

[0302] 虽然控制溶剂进料的总体重均纯度在本发明所公开的、期望的范围之内的重要性和价值迄今并未被发现和/或公开,但是用于控制溶剂进料纯度的适宜方法可以从本领域已知的多种方法中组配而成。首先,从反应介质中蒸发的任意溶剂通常具有适宜的纯度,前提是反应介质中的液体或固体没有被蒸发的溶剂夹带。将回流溶剂液滴进料到反应介质上方的废气脱离空间,如本文中所公开的那样,适当地限制了这种夹带;并且相对于芳族化合物来说适宜纯度的循环溶剂可以从这种废气中冷凝形成。其次,困难更大且成本更高的循环溶剂进料的纯化通常与从反应介质中以液体形式取出的溶剂和随后接触从反应容器中取出的反应介质的液相和/或固相(例如,从浓缩和/或洗涤固体的过滤器中获得的循环溶剂,从浓缩和/或洗涤固体的离心机中获得的循环溶剂,和从结晶操作中获得的循环溶剂,等等)的溶剂相关。但是,本领域中也公知用于采用一种或多种现有公开内容进行这些循环溶剂物流的必要纯化的方法。就控制循环溶剂中的沉淀固体在规定的范围之内而言,适宜的控制方法包括但并非限于,重力沉降、在旋转带式过滤器和旋转桶式过滤器上使用滤布的机械过滤、采用位于压力容器内的静态过滤介质的机械过滤、水力旋流器、和离心机。就控制循环溶剂中溶解的芳族物质在规定的范围之内而言,控制方法包括、但并不限于US专利4,939,297和US专利申请公报2005-0038288(在此引入作为参考)中所公开的那些。但是,这些现有发明中都没有发现和公开如本文中所公开的总体溶剂进料中纯度的优选水平。相反地,这些现有发明仅仅提供了纯化所选的部分循环溶剂物流的方法,并未推断出反应介质的总体重均溶剂进料组成的本发明的最佳值。

[0303] 现在转向可氧化的化合物进料的纯度,公知的是,在用于聚合物生产的纯化TPA中存在一定水平的间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸且在低水平下是可忍受的。另外,已知这些物质相对更溶于多种溶剂且可以有益地通过结晶工艺从纯化的TPA中除去。但是,从本文中所公开的本发明实施方案来看,现在已知在反应介质的液相中控制几种相对可溶的芳族物质(特别是包括间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸)的水平,对于控制反应介质中形成的多环和显色芳族化合物的水平、对于控制每个分子具有多于2个羧酸官能团的化合物、对于控制部分氧化反应介质之内的反应活性、和对于控制氧化剂和芳族化合物的产率损失来说是令人吃惊地重要。

[0304] 本领域中公知的是,在反应介质中形成了间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸,如下所述。间-二甲苯进料杂质以良好转化率和产率被氧化成IPA。邻-二甲苯进料杂质以良好转化率和产率被氧化成邻苯二甲酸。乙苯和甲苯进料杂质以良好转化率和产率被氧化成苯甲酸。但是,本发明者已发现,大量的间苯二甲酸、邻苯二甲酸、和苯甲酸也通过间-二甲苯、邻-二甲苯、乙苯、和甲苯氧化之外的方式形成于包含对-二甲苯的反应介质之内。这些其它本质的化学路线可能包括脱羧基化、脱羧基化、过渡态的结构重组、和甲基与羧基加成到芳环上。

[0305] 在确定可氧化的化合物进料中杂质的优选范围时,多种因素是相关的。如果氧化产物的纯度要求是相当严格的(例如,在用于部分氧化对-二甲苯的反应介质中,通常发现于工业纯对-二甲苯中的甲苯、和乙苯导致形成苯甲酸,并且这种苯甲酸大量地从大多数商

业化的TPA中除去),那么进料中的任意杂质可能是直接的产率损失和产品纯化成本。当进料杂质的部分氧化产物参予另外的反应时,那么在考虑承受多少进料纯化成本时,简单的成本损失和去除之外的因素变为适宜的(例如,在用于部分氧化对-二甲苯的反应介质中,乙苯导致苯甲酸,并且苯甲酸随后导致高显色的9-芴酮-2-羧酸、导致间苯二甲酸、导致邻苯二甲酸、和导致增加的碳氧化物,及其他)。当反应介质通过与进料杂质不直接相关的化学机理自身形成额外量的杂质时,该分析变得仍更复杂(例如,在用于部分氧化对-二甲苯的反应介质中,苯甲酸也自身形成于对-二甲苯本身)。另外,粗制氧化产物的下游处理可以影响对于优选进料纯度的考虑。例如,去除直接杂质(苯甲酸)和随后杂质(间苯二甲酸、邻苯二甲酸、9-芴酮-2-羧酸等)到合适水平的成本可以是一种并且相同,可以是彼此不同,并且可以不同于将大大不相关的杂质(例如对-二甲苯氧化为TPA中的不完全氧化产物4-CBA)除去的要求。

[0306] 下面公开的用于对-二甲苯的进料纯度范围为优选的,其中对-二甲苯与溶剂和氧化剂一起进料到反应介质中用于部分氧化以生产TPA。这些范围在具有用于从反应介质中除去氧化剂和溶剂之外的杂质(例如催化剂金属)的氧化后续步骤的TPA生产方法中是更优选的。这些范围在从CTA中除去额外的4-CBA的TPA生产方法中是仍更优选的(例如,通过CTA转化为对苯二甲酸二甲酯和杂质酯并且随后通过蒸馏分离4-CBA的甲酯,通过氧化蒸煮法将4-CBA转化为TPA,通过氢化方法将4-CBA转化为对-甲苯甲酸,其随后通过部分结晶方法来分离)。这些范围在通过氧化蒸煮法将4-CBA转化为TPA而从CTA中除去额外的4-CBA的TPA生产方法中是最优选的。

[0307] 通过在循环芳族化合物的优选范围以及直接由进料杂质氧化形成的芳族化合物(和其它固有的化学路线相比)的相对量方面的新知识,已发现了对于进料到TPA生产的部分氧化工艺中的不纯对-二甲苯而言改进的杂质范围。下面表2提供了对-二甲苯进料中间-二甲苯、邻-二甲苯、和乙苯+甲苯量的优选值。

[0308] 表2-不纯对-二甲苯进料的组分

组分名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
间-二甲苯	20 - 800	50 - 600	100 - 400
邻-二甲苯	10 - 300	20 - 200	30 - 100
乙苯+甲苯*	20 - 700	50 - 500	100 - 300
总量	50 - 900	100 - 800	200 - 700

* 乙苯和甲苯的规定分别是单独的且以总和计

[0309] [0310] 本领域技术人员现在意识到,不纯对-二甲苯中的以上杂质可以在它们的部分氧化产物在循环溶剂中聚集之后对反应介质具有最大的影响。例如,当在反应介质中具有约33wt%固体下操作时,进料最优选范围上限量的间-二甲苯,400ppmw,将在反应介质的液相中立即生成约200ppmw间苯二甲酸。将这与间苯二甲酸在循环溶剂中最优选范围的上限量输入(400ppmw)进行比较,在经历通常的溶剂蒸发以使反应介质冷却之后,所述400ppmw导致在反应介质的液相内达到约1200ppmw的间苯二甲酸。由此,随着时间的推移部分氧化产

物在循环溶剂之内的聚集表现了不纯对-二甲苯进料中间-二甲苯、邻-二甲苯、乙苯、和甲苯杂质的最大可能的影响。由此,不纯对-二甲苯进料中杂质的上述范围对于在特定制备单元中任意部分氧化反应介质的每天操作而言优选保持至少半天,更优选地对于至少7天连续操作而言保持至少四分之三每天,最优选地对于至少30天连续操作而言不纯对-二甲苯进料组合物的质量加权平均值 (mass-weighted average) 落在优选范围之内。

[0311] 用于获得优选纯度的不纯对-二甲苯的方法是现有技术中已知的并且包括但并不限于蒸馏,在亚室温下部分结晶法,和使用选择性孔径吸附的分子筛法。但是,本文中所规定的纯度优选范围,在它们的高端,比对-二甲苯的商业供应商的特征实践更要求更高和更昂贵;然而在它们的低端,优选范围避免了为了进料到部分氧化反应介质中而对对-二甲苯的高成本纯化,这是由于发现和公开了对-二甲苯自身中的杂质自身形成和反应介质内的杂质消耗反应的组合效果变得比不纯对-二甲苯之内杂质进料速率更重要。

[0312] 当含二甲苯的进料物流含有所选的杂质(如乙苯和/或甲苯)时,这些杂质的氧化可以生成苯甲酸。本文中所使用的术语“杂质生成的苯甲酸”表示在二甲苯氧化期间衍生自二甲苯之外的任意原料的苯甲酸。

[0313] 如本文中所公开的那样,一部分二甲苯氧化期间生成的苯甲酸衍生自二甲苯本身。除了可能是杂质生成的苯甲酸的任意部分苯甲酸生成之外,这种由二甲苯生成苯甲酸是独立的。不受理论限制,认为是当各种二甲苯的中间氧化产物自发地脱羧基化(失去一氧化碳)或脱羧基化(失去二氧化碳)以由此生成芳基时,苯甲酸衍生自反应介质之内的二甲苯。这些芳基可以随后从反应介质中多种可获得的原料之一中提取氢原子并且形成自身生成的苯甲酸。不论化学机理如何,本文中所使用的术语“自身生成的苯甲酸”将表示在二甲苯氧化期间衍生自二甲苯的苯甲酸。

[0314] 另外如本文中所公开的那样,当对-二甲苯氧化生成对苯二甲酸 (TPA) 时,自身生成的苯甲酸的形成导致对-二甲苯产率损失和氧化剂产率损失。另外,反应介质液相中自身生成的苯甲酸的存在与多种不期望的副反应的增加相关,特别包括称为单-羧基-芴酮的高显色化合物的生成。自身生成的苯甲酸也有助于循环滤液中苯甲酸不期望的聚集,其进一步提高了反应介质液相中苯甲酸的浓度。由此,自身形成的苯甲酸的形成期望最小化,但是也同时与杂质生成的苯甲酸、影响苯甲酸消耗的因素、和反应选择性的其它问题有关的因素、和整体经济性一起进行适当地考虑。

[0315] 本发明者已发现,苯甲酸的自生成可以通过适当选择例如氧化期间反应介质之内的温度、二甲苯分布、和氧获得性来控制到低水平。不希望受理论限制,较低温度和改进的氧获得性显示抑制脱羧基化和/或脱羧基化速率,由此避免了关于自身生成苯甲酸的产率损失。充足的氧获得性似乎将芳基推向形成其它更有利的产物,特别是羟基苯甲酸。反应介质中二甲苯的分布也可以影响芳基转化为苯甲酸或羟基苯甲酸之间的平衡。无论化学机理如何,本发明者已发现反应条件虽然温和得足以降低苯甲酸产量,但是仍剧烈到足以将大部分羟基苯甲酸产量氧化为一氧化碳和/或二氧化碳(其容易从氧化产物中除去)。

[0316] 在本发明的优选实施方案中,氧化反应器以这样的方式来构造和操作,即使得自身生成的苯甲酸的形成最小化并且羟基苯甲酸氧化为一氧化碳和/或二氧化碳最大化。当氧化反应器被用于将对-二甲苯氧化为对苯二甲酸时,优选地,对-二甲苯占引入反应器的进料流中全部二甲苯的至少约50wt%。更优选地,对-二甲苯占进料物流中全部二甲苯的至

少约75wt%。仍更优选地,对-二甲苯占进料物流中全部二甲苯的至少95wt%。最优选地,对-二甲苯基本上构成全部进料物流中的所有二甲苯。

[0317] 当反应器被用于将对-二甲苯氧化为对苯二甲酸时,优选地使对苯二甲酸的生产速率最大化,同时使自身生成的苯甲酸的生产速率最小化。优选地,对苯二甲酸的生产速率(重量)与自身生成的苯甲酸的生成速率(重量)之比为至少约500:1,更优选地至少约1000:1,且最优选地至少1500:1。如下将看到的那样,优选在反应介质液相中苯甲酸的浓度低于2000ppmw、更优选地低于1000ppmw、且最优选地低于500ppmw时,测量自身生成的苯甲酸的生产速率,因为这些低浓度将苯甲酸转化为其它化合物的反应抑制到适宜的低速率。

[0318] 结合自身生成的苯甲酸和杂质生成的苯甲酸,对苯二甲酸的生产速率(重量)与全部苯甲酸(自身生成的和杂质生成的)的生产速率(重量)之比优选地为至少约400:1,更优选地至少约700:1,且最优选地至少1100:1。如下将看到的那样,优选在反应介质液相中苯甲酸的浓度低于2,000ppmw,更优选低于1,000ppmw,最优选低于500ppmw时,测量自身生成的苯甲酸加上杂质生成的苯甲酸的总生产速率,因为这些低浓度将苯甲酸转化为其它化合物的反应抑制到适宜的低速率。

[0319] 如本文中所公开的那样,反应介质的液相中升高浓度的苯甲酸导致多种其它芳族化合物的形成增加,其中几种为TPA中的有害杂质;并且,如本文中所公开的那样,反应介质的液相中升高浓度的苯甲酸导致碳氧化物气体的形成增加,其形成代表了氧化剂和芳族化合物和/或溶剂的产率损失。另外,现在公开的是,本发明者已发现,相当大部分这种增加的其它芳族化合物和碳氧化物的形成是衍自一些苯甲酸分子本身转化的反应,这和苯甲酸催化其它反应(苯甲酸自身不消耗)不同。因此,“苯甲酸的净生成”在本文中定义为相同时间段期间全部离开反应介质的苯甲酸的时间平均重量减去全部进入反应介质的苯甲酸的时间平均重量。这种苯甲酸的净生成经常是正的,其受制于杂质生成的苯甲酸和自身生成的苯甲酸的形成速率。但是,本发明者已发现,苯甲酸转化为碳氧化物、和转化为几种其它化合物的转化速率随着反应介质的液相中苯甲酸浓度增加而近似线性增加,其中在包括温度、氧获得性、STR、和反应活性的其它反应条件保持近似恒定时测量。由此,当反应介质的液相中苯甲酸浓度足够大时(可能由于循环溶剂中苯甲酸浓度升高),那么苯甲酸分子转化为其它化合物(包括碳氧化物)可以变为等于或大于新苯甲酸分子的化学生成。此时,苯甲酸的净生成可以变为平衡地接近于零或者甚至负值。本发明者已发现,苯甲酸的净生成为正时,那么反应介质中对苯二甲酸的生产速率(重量)相对于反应介质中苯甲酸的净生成速率之比优选地高于约700:1,更优选地高于约1100:1,且最优选地高于4000:1。本发明者已发现,当苯甲酸的净生成为负时,反应介质中对苯二甲酸的生产速率(重量)相对于反应介质中苯甲酸的净生成速率之比优选地高于约200:(-1),更优选地高于约1000:(-1),且最优选地高于5000:(-1)。

[0320] 本发明者也已发现了对于从反应介质中取出的浆料(液体+固体)的组成和对于该浆料的固体CTA部分的优选范围。该优选的浆料和优选的CTA组成是令人吃惊地优异且有用的。例如,通过氧化蒸煮从该优选的CTA中制得的纯化TPA具有充分低水平的总杂质和显色杂质,使得该纯化TPA对于PET纤维中的多种应用和PET包装应用是适宜的,无需氢化额外的4-CBA和/或显色杂质。例如,优选的浆料组成提供了重要杂质浓度相对低的反应介质的液相,这样重要地降低了其它甚至更加不期望的杂质(如本文中所描述的那些)的形成。另外,

根据本发明的其它实施方案,优选的浆料组成重要地有助于随后处理来自浆料的液体,以变为适宜纯度的循环溶剂实施方案。

[0321] 依据本发明一种实施方案生产的CTA含有少于通过传统方法和设备生产的CTA的所选类型杂质,特别是采用了循环溶剂的那些。可以存在于CTA中的杂质包括下列:4-羧基苯甲醛(4-CBA),4,4'-二羧基芪(4,4'-DCS),2,6-二羧基蒽醌(2,6-DCA),2,6-二羧基芴酮(2,6-DCF),2,7-二羧基芴酮(2,7-DCF),3,5-二羧基芴酮(3,5-DCF),9-芴酮-2-羧酸(9F-2CA),9-芴酮-4-羧酸(9F-4CA),4,4'-二羧基联苯(4,4'-DCB)、2,5,4'-三羧基联苯(2,5,4'-TCB)、邻苯二甲酸(PA)、间苯二甲酸(IPA)、苯甲酸(BA)、偏苯三酸(TMA)、对-甲苯甲酸(PTAC)、2,6-二羧基苯并香豆素(2,6-DCBC)、4,4'-二羧基苯偶酰(4,4'-DCBZ)、4,4'-二羧基二苯甲酮(4,4'-DCBP)、2,5,4'-三羧基二苯甲酮(2,5,4'-TCBP)。下面表3提供了依据本发明实施方案生产的CTA中这些杂质的优选量。

[0322] 表3-CTA杂质

杂质名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
4-CBA	< 15,000	100 - 8,000	400 - 2,000
4,4'-DCS	< 12	< 6	< 3
2,6-DCA	< 9	< 6	< 2
2,6-DCF	< 100	2 - 50	5 - 25
2,7-DCF	< 30	< 15	< 5
3,5-DCF	< 16	< 8	< 2
9F-2CA	< 16	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
全部芴酮	< 100	2 - 60	4 - 35
4,4'-DCB	< 64	1 - 32	2 - 8
2,5,4'-TCB	< 24	< 12	< 8
PA	< 200	3 - 100	5 - 50
IPA	< 800	10 - 400	20 - 200
BA	< 600	5 - 300	15 - 100
TMA	< 800	10 - 400	20 - 200
PTAC	< 2,000	10 - 1,000	50 - 500
2,6-DCBC	< 64	< 32	< 8
4,4'-DCBZ	< 12	< 8	< 4
4,4'-DCBP	< 40	< 30	< 20
2,5,4'-TCBP	< 32	< 16	< 4

[0323]

[0324] 另外,优选地,依据本发明实施方案生产的CTA具有相对于通过传统方法和设备生产的CTA更低的颜色含量,特别是采用循环溶剂的那些。由此,优选地,依据本发明一种实施方案生产的CTA在340nm处的百分比透射率为至少约25%,更优选地至少约50%,且最优选地至少60%。另外优选地,依据本发明一种实施方案生产的CTA在400nm处的百分比透射率为至少约88%,更优选地至少约90%,且最优选地至少92%。

[0325] 用于百分比透射率的测试提供了对存在于TPA或CTA中的显色的、吸光杂质的测量。如本文中所使用的那样,该测试表示在通过将2.00g干燥固体TPA或CTA溶解于20.0毫升分析纯或更好的二甲基亚砜(DMSO)制得的一部分溶液上进行测量。随后将一部分该溶液置于Heuma半-显微流槽(semi-micro flow cell),PN 176.700中,其由石英制成并且光程为1.0cm和体积为0.39毫升。(Hellma USA,80 Skyline Drive,Plainview,NY 11803)。使用Agilent 8453二极管阵列分光光度计来测量通过该填充的流槽的不同波长光的透射率。(Agilent Technologies,395Page Mill Road,Palo Alto,CA 94303)。在对背景吸收进行适当修正之后(所述背景包括但并不限于所用的流槽和溶剂),通过机器直接报道百分比透射率结果,用于表征透过溶液的入射光的份数。在340nm和400nm光波长下的百分比透射率值特别适用于从多种通常在其中发现的杂质中鉴别纯TPA。

[0326] 下面表4中提供了反应介质的浆料(固体+液体)相中多种芳族杂质的优选范围。

[0327] 表4-浆料杂质

杂质名称	优选量 (ppmw)	更优选量 (ppmw)	最优选量 (ppmw)
4-CBA	< 8,000	< 5,000	< 2,500
4,4'-DCS	< 4	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	< 3	< 1
2,6-DCF	< 70	2 - 40	4 - 20
2,7-DCF	< 12	< 8	< 4
3,5-DCF	< 12	< 8	< 4
9F-2CA	< 12	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
[0328]	全部芴酮	< 90	2 - 60
	4,4'-DCB	< 64	1 - 16
	2,5,4'-TCB	< 60	2 - 40
	PA	< 3,000	25 - 1,500
	IPA	9,000	75 - 4,500
	BA	< 15,000	100 - 6,000
	TMA	< 3,000	25 - 1,500
	PTAC	< 8,000	100 - 4,000
	4,4'-DCBZ	< 5	< 4
	4,4'-DCBP	< 240	< 160
	2,5,4'-TCBP	< 120	< 80
			< 40

[0329] 这些浆料的优选组成体现了反应介质液相的优选组成,同时有用地避免了和下述情况有关的实验上的困难:所述情况即为在从反应介质中取样、分离液体和固体、以及转变到分析条件的过程中另外的液相组分从反应介质中沉淀成固相组分。

[0330] 反应介质的浆料相中和反应介质的CTA中也通常存在多种其它芳族杂质,通常在甚至更低水平下和/或与一种或多种所公开的芳族化合物成比例地变化。控制所公开的芳族化合物在优选范围之内将保持其它芳族杂质在适当水平。对于反应介质中浆料相和对于从该浆料中直接获得的固体CTA而言,这些有利组成通过用本文中所公开的用于将对-二甲苯部分氧化为TPA的本发明实施方案的操作来获得。

[0331] 采用液相色谱法测量溶剂、循环溶剂、CTA、来自反应介质的浆料和PTA中低水平组分的浓度。现在描述两种可互换的实施方案。

[0332] 本文中称为HPLC-DAD的方法包括与二极管阵列传感器(DAD)耦合的高压液相色谱(HPLC),由此提供给定试样中各种分子物质的分离和量化。用于该测量的设备为型号1100HPLC,其装配有DAD,由Aglient Technologies (Palo Alto, CA) 提供,但是其它适宜设备

也可以从其它供应商那里商购获得。如本领域中公知的那样,使用以已知量存在的已知化合物来校正洗脱时间和检测器响应,所述化合物和用量对在实际未知试样中存在的那些而言是合适的。

[0333] 本文中称为HPLC-MS的方法包括与质谱 (MS) 耦合的高压液相色谱 (HPLC) ,由此提供给定试样中各种分子物质的分离、鉴别和量化。用于该测量的设备为由Waters Corp. (Milford, MA) 提供的Alliance HPLC和ZQ MS,但是其它适宜设备也可以从其它供应商那里商购获得。如本领域中公知的那样,使用以已知量存在的已知化合物来校正洗脱时间和质谱响应,其中所述化合物和用量对在实际未知试样中存在的那些而言是合适的。

[0334] 本发明另一实施方案涉及部分氧化芳族可氧化的化合物,同时在一方面对有害芳族杂质的抑制和另一方面二氧化碳与一氧化碳(统称为碳氧化物 (CO_x))的形成之间进行适当地平衡。这些碳氧化物通常在废气中离开反应容器,并且它们对应于溶剂和可氧化的化合物的破坏性损失,所述可氧化的化合物包括极优选的氧化衍生物(例如乙酸、对-二甲苯、和TPA)。本发明者已发现了碳氧化物形成的下限,低于该下限时其似乎大量生成有害芳族杂质,如下所述,并且低的总体转化水平必然太差以至于无经济实用性。本发明者也已发现了碳氧化物的上限,高于该上限时碳氧化物的生成继续增加,同时几乎没有了由有害芳族杂质减少生成所带来的进一步价值。

[0335] 本发明者已发现,降低反应介质中芳族可氧化的化合物进料和芳族中间体物质的液相浓度导致在部分氧化芳族可氧化的化合物期间有害杂质的生成速率更低。这些有害杂质包括偶联芳环和/或含有高于期望数量的羧酸基团的芳族分子(例如,在对-二甲苯的氧化中,有害杂质包括2,6-二羧基蒽醌、2,6-二羧基芴酮、偏苯三酸、2,5,4'-三羧基联苯、和2,5,4'-二苯甲酮)。芳族中间体物质包括起源于可氧化芳族化合物进料且仍含有非芳族烃基的芳族化合物(例如,在对-二甲苯的氧化中,芳族中间体物质包括对-甲苯甲醛、对苯二甲醛、对-甲苯甲酸、4-CBA、4-羟基甲基苯甲酸、和 α -溴-对-甲苯甲酸)。保留非芳族烃基的芳族可氧化的化合物进料和芳族中间体,当存在于反应介质的液相中时,显示以类似于本文中对于缺少非芳族烃基的溶解芳族物质已描述的方式导致形成有害杂质(例如,间苯二甲酸)。

[0336] 比照这种对于较高反应活性的需求以抑制部分氧化可氧化芳族化合物期间有害芳族杂质的形成,本发明者已发现,不期望的附带结果是碳氧化物的生产增加。重要理解的是,这些碳氧化物代表了可氧化的化合物和氧化剂的产率损失,并非仅仅只是溶剂的损失。明确地,大部分和有时主要部分的碳氧化物来自可氧化的化合物、和其衍生物,并非来自溶剂;并且经常按每个碳单元计算可氧化的化合物比溶剂成本更多。另外,重要理解的是,当存在于反应介质的液相中时,期望的产物羧酸(例如TPA)也发生过氧化以成为碳氧化物。

[0337] 同样重要的是意识到本发明涉及反应介质液相中的反应和其中的反应物浓度。这点与一些现有发明不同,这些现有发明直接涉及形成保留非芳族烃基的芳族化合物的沉淀固体形式。具体地,对于对-二甲苯部分氧化为TPA而言,一些现有发明涉及在CTA固相中沉淀的4-CBA的量。但是,本发明人已发现了采用相同规格的温度、压力、催化、溶剂组成和对-二甲苯的时空反应速率,固相中4-CBA与液相中4-CBA之比大于2:1的变化,取决于是否该部分氧化在良好混合的高压釜中或者依据本发明在具有氧和对-二甲苯分级的反应介质中进行。另外,本发明者已发现,在相似规格的温度、压力、催化和溶剂组成下,固相中4-CBA与液

相中4-CBA的比值也可以在良好混合的或分级的反应介质中变化高于2:1,取决于对-二甲苯的时空反应速率。另外,固相CTA中4-CBA并不显示有助于有害杂质的形成,并且固相中的4-CBA可以回收并且简单地以高产率氧化成TPA(例如,如本文中所述,通过氧化蒸煮CTA浆料);但是除去有害杂质比除去固相4-CBA更加困难和成本更高得多,并且碳氧化物的生成代表了永久性的产率损失。由此,重要区别的是,本发明的该方面涉及反应介质中的液相组成。

[0338] 无论源于溶剂或者可氧化的化合物,本发明者已发现,在具有商业实用性的转化下,碳氧化物的生产主要与整体反应活性的水平相关,尽管在用于获得整体反应活性水平的温度、金属、卤素、温度、通过pH测量的反应介质的酸度、水浓度的具体组合有宽的变化。本发明者已发现了使用在反应介质中部高度、反应介质底部、和反应介质顶部的甲苯甲酸的液相浓度来评价整体反应活性水平,对二甲苯的部分氧化而言是有用的。

[0339] 由此,如下的同时平衡是很重要的:通过增加反应活性使有害物质的形成最小化以及通过降低反应活性使碳氧化物的形成最小化。即,如果碳氧化物的整体生产被抑制过低,那么形成过量的有害物质,反之亦然。

[0340] 另外,本发明者已发现,期望的羧酸(例如TPA)的溶解性和相对反应性与其它缺少非芳族烃基的溶解的芳族物质的存在在这种碳氧化物对有害杂质的平衡中引入了非常重要的支点。期望的产物羧酸通常溶解于反应介质的液相中,甚至当以固体形式存在时。例如,在优选范围的温度下,TPA以范围为约1000ppmw-高于1wt%的水平溶解于包含乙酸和水的反应介质中,溶解度随温度增加而增加。尽管在由可氧化芳族化合物进料(例如对-二甲苯)、由芳族反应中间体(例如对-甲苯甲酸)、由期望的产物芳族羧酸(例如TPA)、和由缺少非芳族烃基的芳族物质(例如间苯二甲酸)形成各种有害杂质的反应速率中存在差别,但是后两类的存在和反应性建立了对于进一步抑制前两类(芳族可氧化的化合物进料和芳族反应中间体)而言的回落区(a region of diminishing returns)。例如,在对-二甲苯部分氧化为TPA中,如果在给定条件下反应介质液相中溶解的TPA总计7000ppmw,溶解的苯甲酸总计8000ppmw,溶解的间苯二甲酸总计6000ppmw,和溶解的邻苯二甲酸总计2000ppmw,那么当反应活性增加到将对-甲苯甲酸和4-CBA液相浓度抑制低于类似水平时,所述为了进一步降低全部有害化合物而言的值开始减小。即,缺少非芳族烃基的芳族物质在反应介质的液相中的存在和浓度通过增加反应活性发生非常小地改变,并且它们的存在用来向上扩大用于降低反应中间体浓度的回落区,由此抑制有害杂质的形成。

[0341] 由此,本发明的一种实施方案提供了碳氧化物的优选范围,下限由低反应活性和有害杂质的过量形成界定且上限由过量碳损失界定,但是所述水平低于先前发现的且商用公开的那些。因此,优选地如下控制碳氧化物的形成。生成的全部碳氧化物的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地大于约0.02:1,更优选地大于约0.04:1,仍更优选地大于约0.05:1,且最优选地大于0.06:1。同时,生成的全部碳氧化物的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地小于约0.24:1,更优选地小于约0.22:1,仍更优选地小于约0.19:1,且最优选地小于0.15:1。生成的二氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地大于约0.01:1,更优选地大于约0.03:1,仍更优选地大于约0.04:1,且最优选地大于0.05:1。同时,生成的二氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地小于约0.21:1,更优选地小于约0.19:1,仍更优选地小于约0.16:1,且最优选地

小于0.11。生成的一氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地大于约0.005:1,更优选地大于约0.010:1,仍更优选地大于约0.015:1,且最优选地大于0.020:1。同时,生成的一氧化碳的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量之比优选地小于约0.09:1,更优选地小于约0.07:1,仍更优选地小于约0.05:1,且最优选地小于0.04:1。

[0342] 氧化反应器的干燥废气中二氧化碳的含量优选地大于约0.10mol%,更优选地大于约0.20mol%,仍更优选地大于约0.25mol%,且最优选地大于0.30mol%。同时,氧化反应器的干燥废气中二氧化碳的含量优选地小于约1.5mol%,更优选地小于约1.2mol%,仍更优选地小于约0.9mol%,且最优选地小于0.8mol%。氧化反应器的干燥废气中一氧化碳的含量优选地大于约0.05mol%,更优选地大于约0.10mol%,仍更优选地大于约0.15mol%,且最优选地大于0.18mol%。同时,氧化反应器的干燥废气中一氧化碳的含量优选地小于约0.60mol%,更优选地小于约0.50mol%,仍更优选地小于约0.35mol%,且最优选地小于0.28mol%。

[0343] 本发明者已发现,用于将碳氧化物的产量降低到这些优选范围的重要因素是改进循环滤液和可氧化的化合物进料的纯度,以依据本发明的公开内容降低缺少非芳族烃基的芳族化合物的浓度——这样同时降低了碳氧化物和有害物质的形成。另一因素是根据本发明地公开内容改进反应容器之内对-二甲苯和氧化剂的分布。能实现碳氧化物的上述优选水平的其它因素是,在如本文中所公开那样在反应介质中存在的温度梯度、压力梯度、液相中可氧化的化合物的浓度梯度、和气相中氧化剂梯度下进行操作。能实现碳氧化物的上述优选水平的其它因素是,在本文中在时空反应速率、压力、温度、溶剂组成、催化剂组成、和反应容器机械几何形状的优选值下进行操作。

[0344] 在碳氧化物形成的优选范围之内操作的重要益处在于可以降低分子氧的使用,但是并非降低到化学计量值。尽管依据本发明使氧化剂和可氧化的化合物良好分级,但是必须使过量的氧保持高于化学计量值,如同对于单独可氧化的化合物进料所计算的那样,由此容许一些损失成碳氧化物和提供过量的分子氧来控制有害杂质的形成。具体在二甲苯为可氧化的化合物进料时,分子氧重量与二甲苯重量的进料之比优选地大于约0.91:1.00,更优选地大于约0.95:1.00,且最优选地大于0.99:1.00。同时,分子氧重量与二甲苯重量的进料之比优选地小于约1.20:1.00,更优选地小于约1.12:1.00,且最优选地小于1.06:1.00。具体地对于二甲苯进料来说,氧化反应器的干燥废气中分子氧的时间平均含量优选地大于约0.1mol%,更优选地大于约1mol%,且最优选地大于1.5mol%。同时,氧化反应器的干燥废气中分子氧的时间平均含量优选地小于约6mol%,更优选地小于约4mol%,且最优选地小于3mol%。

[0345] 在碳氧化物形成的优选范围之内操作的另一重要益处在于较少的芳族化合物被转化为碳氧化物和其它低价值形式。采用在连续段时间、优选1小时、更优选1天、且最优选30连续天之内全部离开反应介质的芳族化合物的摩尔量总和除以全部进入反应介质的芳族化合物的摩尔量总和来评价该益处。该比值下文中称为芳族化合物通过反应介质的“摩尔生存比”且表示为数值百分数。如果全部进入的芳族化合物以芳族化合物形式离开反应介质(虽然大部分为进入的芳族化合物的氧化形式),那么摩尔生存比的最大值为100%。如果正好每100个进入的芳族分子的1个在通过反应介质时被转化为碳氧化物和/或其它非芳族分子(例如乙酸),那么摩尔生存比为99%。具体在二甲苯为可氧化芳族化合物的主要进

料时,通过反应介质的芳族化合物的摩尔生存比优选地大于约98%,更优选地大于约98.5%,且最优选地小于99.0%。同时且为了有足够的整体反应活性,当二甲苯为可氧化芳族化合物的主要进料时,通过反应介质的芳族化合物的摩尔生存比优选地小于约99.9%,更优选地小于约99.8%,且最优选地小于99.7%。

[0346] 本发明的另一方面涉及在包含乙酸和一种或多种可氧化芳族化合物的反应介质中生产乙酸甲酯。该乙酸甲酯相对于水和乙酸挥发性更高且由此倾向于跟随废气,除非在将废气释放回环境中之前采用额外的冷却或其它单元操作将其回收和/或将其破坏。乙酸甲酯的形成由此代表了操作成本以及投资成本。可能地,乙酸甲酯如下来形成:首先将甲基(可能来自乙酸的分解)与氧结合以生成甲基氢过氧化物,随后分解形成甲醇,并且最后使生成的甲醇与剩余乙酸反应以生成乙酸甲酯。无论化学路径如何,本发明者已发现,无论何时乙酸甲酯生产速率过低,那么碳氧化物的生产也过低且有害芳族杂质的生产过高。如果乙酸甲酯生产速率过高,那么碳氧化物的生产也不必要地高,导致溶剂、可氧化的化合物和氧化剂的产率损失。当采用本文中所述优选实施方案时,生成的乙酸甲酯的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量的生成比优选地大于约0.005:1,更优选地大于约0.010:1,且最优选地大于0.020:1。同时,生成的乙酸甲酯的摩尔量与可氧化芳族化合物进料的摩尔量的生成比优选地小于约0.09:1,更优选地小于约0.07:1,仍更优选地小于约0.05:1,且最优选地小于0.04:1。

[0347] 通过下列实施例可以进一步阐述本发明的一些实施方案,但是应该理解,除非另有特别声明,该实施例仅仅用于举例说明而不是对本发明范围的限制。

[0348] 实施例1-10

[0349] 实施例1为用于在三相反应介质的液相中氧化对-二甲苯的鼓泡塔氧化反应器的计算实施例。实施例1的鼓泡塔反应器代表了对-二甲苯进料速率为每小时7000kg的经检验的工业设计。实施例2至实施例10为操作容量大于实施例1反应器7倍的鼓泡塔氧化反应器的计算实施例。图58提供了实施例1-10中改变的鼓泡塔氧化反应器的不同参数的表格。

[0350] 实施例1

[0351] 该实施例利用了具有内直径等于2.44m的垂直的、圆柱形段的鼓泡塔反应容器。圆柱形段的高度从该圆柱形段的下切线(TL)到上TL为32m。该容器在圆柱形段顶部和底部装配有2:1椭圆头。从反应介质底部到圆柱形段顶部的高度约32.6m,且反应容器的总高度约33.2m。操作高度为反应介质底部之上约25.6m。

[0352] 以每小时7000kg的稳定速率将对-二甲苯进料到反应器中。以每小时70000kg的稳定速率进料与对-二甲苯密切混合的、主要包含乙酸的滤液溶剂。使用设计用来在位于0.45*(内直径)的半径内侧的横截面区域之上提供基本上均匀的进料释放的水平分布器组件,将进料在靠近反应介质底部之上2米高度处分布于反应容器之内。滤液溶剂中催化剂组分的浓度使得反应介质的液相中组成为1800ppmw钴、1800ppmw溴、和100ppmw锰。在反应介质的操作高度之上以每小时49000kg的稳定速率将单独的回流溶剂流作为液滴进料到气体-脱离区中,并且将其在基本上全部脱离区的横截面区域之上分布。该回流溶剂不具有显著水平的催化剂组分。滤液溶剂进料和回流溶剂进料的结合的含水量使得反应介质的液相中含水量为6wt%。通过与图12-15中所示相似的氧化剂入口分布器以每小时35000kg的稳定速率进料空气,并且全部氧化剂进口位于圆柱形段的下TL之下。反应容器塔顶气体的操作

作压力稳定地为0.52兆帕表压。反应容器以基本上绝热的方式操作,使得反应热量升高进入的进料的温度并且蒸发大量进入的溶剂。在反应介质的中部高度处测量,操作温度为约160℃。使用外部脱气容器以稳定速率在15m高度处从反应容器侧壁中排出包含粗制对苯二甲酸(CTA)的反应介质。

[0353] L:D比值为13.4且H:W比值为10.5。反应介质占据的体积为约118立方米,且反应容器含有约58000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约8.3小时。空时反应强度为每小时每立方米反应介质约59kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.12兆帕。反应介质中部高度处气相的表观速度为每小时约0.8m。与反应介质接触的直立表面面积为约197平方米,其为约 $3.16 * W_{min} * H$ 。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约0.60m。在实施例1的条件下,估计反应介质中乙酸的分解总计每kg生成的CTA约0.03kg。这是整体生产经济性中主要的成本。

[0354] 鼓泡塔反应容器之内端到端(end to end)流速的有用指示为浆料和氧化剂相的最大时间平均向上速度。在圆柱形鼓泡塔反应容器中,这些最大的向上速度存在于圆柱形段的垂直对称轴附近。通过源于Gas-Liquid Recirculation Model of Gupta(参考Chum-turbulent bubble columns:experiments and modeling;Gupta,Puneet;Washington Univ.,St.Louis,MO,USA.Aval.UMI,Order No.DA3065044;(2002),357页,From:Diss.Abstr.Int.,B 2003,63(9),4269。用英文撰写的论文.CAN 140:130325AN 2003:424187CAPLUS)的方法计算并且使用专有数据库,反应介质中部高度处附近气相的最大时间平均向上速度为约3.1m/s。类似计算地,反应介质中部高度处附近浆料的最大时间平均向上速度为约1.4m/s。

[0355] 鼓泡塔反应容器之内端到端流速的另一有用指示为在位于远离中间核心的那部分反应容器中浆料的最大时间平均向下速度。在圆柱形反应容器中,该最大向下速度通常出现在位于从圆柱形段的垂直对称轴的0.35*(内直径)的半径外侧的区域。通过源于Gas-Liquid Recirculation Model of Gupta的方法计算并且使用专有数据库,反应介质中部高度附近的外环面中浆料的最大时间平均向下速度为约1.4m/s。

[0356] 实施例2

[0357] 在该实施例中,以每小时49000kg的升高了的速率——为实施例1中速率7倍——给鼓泡塔反应器进料对-二甲苯。通过增加反应容器的横截面积到实施例1中的横截面积的约7倍,使表观气体速度(经常被考虑为鼓泡塔的重要放大变量)保持近似等于实施例1。也使H:W和L:D比值(经常被考虑为鼓泡塔的重要放大变量)保持近似等于实施例1。

[0358] 通过对实施例1的7:1相同比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近的操作温度也为约160℃。使用外部脱气容器以稳定速率在40m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0359] 该鼓泡塔反应容器包括内直径等于6.46m的垂直的圆柱形段。L:D比值保持与实施例1相同,且反应介质底部到圆柱形段顶部的高度由此为86.3m。圆柱形段的顶部和底部装配有2:1椭圆头,且反应容器的整体高度非常高,为约88.0m。使用设计用来在位于0.45*(内直径)的半径内侧的横截面区域之上提供基本上均匀的进料释放的水平分布器组件,再次将进料在靠近反应介质底部之上2米高度处分布于反应容器之内。也通过与图12-15中所

示相似的氧化剂入口分布器进料空气,并且全部氧化剂进口位于圆柱形段的下TL之下。回流溶剂流作为液滴在脱离区的基本上全部横截面区域之上分布。

[0360] 保持反应介质的H:W比值近似等于实施例1,并且由此操作高度为反应介质的约67.8m。这样留下圆柱形段中约18.5m加上顶部椭圆头中约1.6m的脱离高度。该脱离高度过量约10m。由此,扩大具有恒定L:D的容器产生了投资过于昂贵的机械配置(例如,用于压力容器、对于由于质量和风力载荷的建立、对于结构钢、对于工艺和设施管路、和/或对于设备与电子布线的过量成本)。

[0361] 反应介质占据的体积为约2200立方米,且反应容器含有约1100000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约22小时,相对于实施例1显著增加。空时反应强度仅为每小时每立方米反应介质约22kg对-二甲苯进料,相对于实施例1显著降低。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.33兆帕,相对于实施例1显著增加。与反应介质接触的直立表面面积为约1393平方米,其为约3.18 * Wmin * H。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约1.58m,相对于实施例1显著增加。

[0362] 由此,扩大反应介质尺寸以保持该实施例和实施例1之间表观速度和H:W比值二者近似恒定已在反应条件中产生极大的变化。总而言之,这些变化是非常不利的。该实施例中存在导致每个单位CTA生成更少不期望的、显色的副产物的积极效应(例如,更稀释浓度的可氧化的化合物、对于分子氧从气相到液相的每单位体积传质速率的较低需求、等等)。但是,存在与分解乙酸和将空气供给鼓泡塔反应容器底部所需的压力与能量相关的严重经济负担。无论何时操作温度和液相组成保持近似恒定且当给对-二甲苯进料过量分子氧时,乙酸分解近似地与反应介质中乙酸质量成比值。由于相对于该实施例生成的CTA量,反应容器中乙酸的质量更大,估计乙酸的分解升高到每kg生成的CTA约0.09kg。另外,空气压缩机必须将空气供送到压力在该实施例中等于0.85兆帕表压的反应介质中,但是实施例1中供送的压力为0.64兆帕表压。对于每小时245000kg的气体供送速率和具有通常容许各种压缩与供送功效,该实施例中对于更高供送压力的额外能量需求为约3000千瓦,并且是连续地。由此,尽管预期的CTA质量良好,但是采用近似恒定的表观气体速度和H:W比值来放大该实施例的反应介质提供了不可接受的经济性。

[0363] 实施例3

[0364] 该实施例使用表观速度和空时反应强度来放大实施例1的方法。这导致产物质量差,简言之,因为自然对流模式固有地垂直产生差的反应曲线。

[0365] 在该实施例中,对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-是实施例1中进料速率7倍。表观气体速度也保持近似等于实施例1,但是L:D和H:W比值不保持相等。而是,STR保持近似等于实施例1。这提供了近似等于实施例1的塔底压力和乙酸分解比值。通过对实施例1的7:1相同比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近测量的操作温度也为约160°C。使用外部脱气容器以稳定速率在15m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0366] 该鼓泡塔反应容器包括内直径等于6.46m的垂直的圆柱形段,保持气相的表观速度相对于实施例1和2近似恒定。为了保持STR与实施例1相同,操作高度稍微变为约26.1m的反应介质。圆柱形段的下TL到上TL的高度为32m,与实施例1相同并且在反应介质顶部和塔

顶气体出口之间提供了大约相同的距液面 (free board) 脱离高度。圆柱形段的顶部和底部装配有2:1椭圆头。反应介质底部到圆柱形段顶部的高度为约33.6m,且反应容器的整体高度为约35.2m。使用水平分布器组件,其被设计用来在位于0.45 * (内直径) 的半径内侧的横截面区域之上提供进料基本上均匀的释放,再次将进料在靠近反应介质底部之上2米高度处分布于反应容器之内。也通过与图12-15中所示相似的氧化剂入口分布器进料空气,并且全部氧化剂进口位于圆柱形段的下TL之下。回流溶剂流作为液滴在基本上脱离区的全部横截面区域之上分布。

[0367] 反应介质的H:W比值显著降低到4.0。反应容器的L:D比值显著降低到5.2。反应介质占据的体积为约828立方米,且反应容器含有约410000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约83小时。STR为每小时每立方米反应介质约59kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.13兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约546平方米,其为约3.24 * Wmin * H。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约1.52m。在该实施例的条件下,估计反应介质中乙酸的分解按期望地恢复到实施例1的较低水平,每kg生成的CTA近似0.03kg。

[0368] 但是,该实施例中采用的反应容器的较大直径和相对应的较小H:W比值导致反应介质之内流动速度、混合和分级中非常不期望的变动。这导致塔顶废气中对-二甲苯的损失和不期望的、显色副产物的形成的显著增加。简而言之,甚至当表观速度保持恒定时,由自然对流力产生的轴向流动速度在更大直径的鼓泡塔中增长得更大。通过源于Gas-Liquid Recirculation Model of Gupta的方法计算并且使用专有数据库,反应介质中部高度附近气相的最大时间平均向上速度为约3.9m/s。通过类似的计算,反应介质中部高度附近浆料的最大时间平均向上速度为约2.2m/s。通过类似的计算,反应介质中部高度附近的外环面中浆料的最大时间平均向下速度为约2.3m/s。

[0369] 由于该实施例与实施例1之间反应介质的高度变化小,所以这些增加的时间平均垂直速度导致该实施例中端到端的混合时间相对于实施例1显著降低。这样产生氧化之前向容器顶部迁移的对-二甲苯的数量不期望地增加。这样导致与废气一起离开反应容器顶部的对-二甲苯的产率不期望地损失,并且其转变为在更靠近反应器顶部对溶解的分子氧需求更大,在此分子氧的摩尔分数相对地在气相中被消耗。另外,在该实施例中在向着容器壁的区域中增加的浆料时间平均向下速度导致更多和更大的气相泡在重力场中逆着它们的自然浮力被向下拖拉。这样导致部分消耗了分子氧的气相的再循环不期望地增加,其进而导致这些区域中溶解氧的获得性降低。除了其它作用之外,这种反应介质多个部分中降低的溶解氧获得性导致该实施例中不期望的、显色的副产物相对于实施例1的形成比值显著增加,并且这种不期望的、显色的副产物的水平升高致使该产物不适用于PET中的多种应用。

[0370] 由此,实施例2和3证实了现有技术主要采用表观气体速度 (Ug) 、L:D比值、和反应的平均空时速率 (STR) 来设计大规模氧化鼓泡塔的不足之处。

[0371] 实施例4

[0372] 该实施例中,鼓泡塔反应容器的含压力的部件与实施例3相同,但是在反应介质之内增加直立表面以赋予垂直拖曳,由此建立更类似于实施例1的反应分级特性,由此恢复产物质量和对-二甲苯产率,但是并不如实施例2中那样增加乙酸的分解比。

[0373] 对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-为实施例1中进料速率7倍。通过对实施例1的7:1相同比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近的操作温度也为约160°C。使用外部脱气容器以稳定速率在15m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0374] 该鼓泡塔反应容器包括内直径等于6.46m的垂直的圆柱形段。圆柱形段的下TL到上TL的高度为32m,且操作高度为约26.3m的反应介质。圆柱形段的顶部和底部装配有2:1椭圆头。反应介质底部到圆柱形段顶部的高度为约33.6m,且反应容器的整体高度为约35.2m。使用设计用来在位于 $0.45 * (\text{内直径})$ 的半径内侧的横截面区域之上提供进料基本上均匀的释放的水平分布器组件,再次将进料在靠近反应介质底部之上2米高度处分布于反应容器之内。也通过与图12-15中所示相似的氧化剂入口分布器进料空气,并且全部氧化剂进口位于圆柱形段的下TL之下。回流溶剂流作为液滴在脱离区的基本上全部横截面区域之上分布。

[0375] 该鼓泡塔反应容器进一步包括两个正交平面,它们的交叉线与圆柱形段的垂直对称轴相一致。这些平面便利地包括与用于反应容器圆柱形段中相同类型和表面抛光的金属板。每个平面在下TL之上的3m较低高度处开始并且向上延伸20m。该两个平面各自基本上自始至终地水平地延伸到圆柱形段的壁(即,各自的宽度等于内直径)且从圆柱形段中支撑。设计该平面的厚度和支撑以经受住在常规和受干扰的操作条件下可能发生的各种力。由于金属板占据的体积,所以将操作高度稍微地向上调节到反应介质底部之上26.3m,由此保持与实施例1相同的STR。

[0376] 由此,在该实施例中,对于20m的反应介质总高度,反应介质被细分为4个相等尺寸和形状的亚体积。这4个亚体积在所述平面上下均彼此相通。由于平面的下端之下氧化剂和对-二甲苯进料相对均匀的分布,所以该4个亚体积的每一个具有类似的气相表观速度和类似的反应强度特性。该4个亚体积可以设想为类似于一个含压力的容器的壳体之内的4个较小尺寸鼓泡塔反应容器。

[0377] 反应介质的H:W比值为4.1。反应容器的L:D比值为5.2。反应介质占据的体积为约828立方米,且反应容器含有约410000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约8.3小时。STR为每小时每立方米反应介质约59kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.13兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约1066平方米,其为约 $6.29 * W_{min} * H$ 。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约0.78m。该数值为实施例1和3之间的中间值,且其有用地位于更靠近实施例1。在该实施例的条件下,估计反应介质中乙酸的分解期望地恢复到实施例1的较低水平,每kg生成的CTA近似0.03kg。

[0378] 该实施例中气相和浆料的最大时间平均向上和向下速度相对于实施例3降低。这样在对-二甲苯的垂直特性中提供了有用的改进,并且其导致直立壁表面附近的液相中溶解氧的获得性得到改进。同时,与实施例3相比时,该实施例中这些变化改进了对-二甲苯产率和降低了不期望的、显色的副产物的形成。

[0379] 实施例5

[0380] 该实施例中,反应容器的含压力的部件与实施例3相同,但是在反应介质之内增加

了不结垢的折流板部件,由此再建立更类似于实施例1的反应分级特性,由此恢复产物质量和对-二甲苯产率,但是并不如实施例2中那样增加乙酸的分解比。

[0381] 对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-为实施例1中进料速率7倍。通过对实施例1的相同7:1比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近的操作温度也为约160°C。使用外部脱气容器以稳定速率在15m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0382] 该鼓泡塔反应容器包括内直径等于6.46m的垂直的圆柱形段。圆柱形段的下TL到上TL的高度为32m,且操作高度为反应介质的约26.1m。圆柱形段的顶部和底部装配有2:1椭圆头。反应介质底部到圆柱形段顶部的高度为约33.6m,且反应容器的整体高度为约35.2m。使用设计用来在位于0.45*(内直径)的半径内侧的横截面区域之上提供进料基本上均匀的释放的水平分布器组件,再次将进料在靠近反应介质底部之上2米高度处分布于反应容器之内。也通过与图12-15中所示相似的氧化剂入口分布器进料空气,并且全部氧化剂进口位于圆柱形段的下TL之下。回流溶剂流作为液滴在脱离区的基本上全部横截面区域之上分布。

[0383] 该鼓泡塔反应容器进一步包括位于鼓泡塔中反应容器的下TL之上12m高度处的水平折流板组件。这样将该折流板组件放置在反应介质底部之上约13.6m、或2.1*D处。该折流板组件包括15个单独的折流板部件。每个折流板部件由挤压的或装配的L-型材组成,其中L-型材的两个腿为0.15米宽且两个腿之间的夹角为90度。该L-型材全部水平排列,彼此平行,角朝上,且位于相同高度。每个L-型材的两个末端边均在相同高度,低于朝上的角。当在一端观察时,每个部件显示为倒转的V-形状。由此,包含朝上的平面(从水平面倾斜小于5度)的折流板组件的百分比有效地为零。每个部件和其相邻部件的下端边之间的间隙通常为0.21m。最长部件的长度有效地等于圆柱形容器的内直径,在容器中从壁到壁呈直径方向延伸。其它14个单独的折流板部件的长度全部必须较短。全部折流板部件通过自始至终延伸到圆柱形壁并且连接到其上而在每端支撑。由此,在折流板组件的高度处的开口面积为约16平方米,其为该高度处反应容器横截面积的约50%。设计该折流板部件以经受住在常规和受干扰的操作条件下可能出现的各种力。该部件由与气体喷雾器组件中所用管道元件相同的金属构成,适当地选择该金属以抗腐蚀和侵蚀。但是,将该折流板部件的表面抛光到125RMS或更好的表面抛光。尽管反应容器之内每小时沉淀约76000kg CTA,但是该折流板组件并不过量结垢或脱落大块固体。

[0384] 反应介质的H:W比值为4.0。反应容器的L:D比值为5.2。反应介质占据的体积为约828立方米,且反应容器含有约410000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约8.3小时。STR为每小时每立方米反应介质约59kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.13兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约546平方米,其为约3.24*Wmin*H。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约1.52m。在该实施例的条件下,估计反应介质中乙酸的分解期望地恢复到实施例1的较低水平,每kg生成的CTA近似0.03kg。

[0385] 水平折流板组件的作用是扰乱反应容器之内气相和浆料的垂直速度。这样延缓了对-二甲苯到反应介质上表面的进程,导致塔顶废气中对-二甲苯产率损失的有益降低。另

外,分子氧和可氧化的化合物的分级得到改进,该实施例中相对于实施例3提供了不期望的、显色的副产物形成的降低。

[0386] 实施例6

[0387] 在该实施例中,设计反应容器用于依据本发明的极高气体表观速度和气体滞留量值。使用较小的D能使L:D比值更高,并不采取过高的反应容器并且并不导致乙酸溶剂的过度分解。

[0388] 对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-为实施例1中进料速率的7倍。通过对实施例1的7:1相同比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近测量的操作温度也为约160℃。使用外部脱气容器以稳定速率在28m高度处从反应器容侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0389] 该鼓泡塔反应容器包括内直径等于5.00m的垂直的圆柱形段。圆柱形段的下TL到上TL的高度为70m。圆柱形段的顶部和底部装配有2:1椭圆头。反应介质底部到圆柱形段顶部的高度为约71.3m,且反应容器的整体高度为约72.5m。操作高度为反应介质底部之上约61.3m。使用设计用来在位于 $0.45 * (\text{内直径})$ 的半径内侧的横截面区域之上提供进料基本上均匀释放的水平分布器组件,再次将进料在靠近反应介质底部之上2米高度处分布于反应容器之内。也通过与图12-15中所示相似的氧化剂入口分布器进料空气,并且全部氧化剂进口位于圆柱形段的下TL之下。回流溶剂流作为液滴在脱离区的基本上全部横截面区域之上分布。

[0390] 反应介质的H:W比值为12.3。反应容器的L:D比值为14.3。反应介质占据的体积为约1190立方米,且反应容器含有约420000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约8.7小时。STR为每小时每立方米反应介质约41kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.21兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约975平方米,其为约 $3.18 * W_{min} * H$ 。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约1.22m。相对小数值的D在反应介质的中部高度处产生的气相表观速度为实施例1至实施例5中所用表观速度的约1.7倍。在反应介质中部高度处的气体滞留量超过0.6。在实施例6的条件下,估计反应介质中乙酸的分解期望地降到低于每kg生成的CTA中0.03kg。这是因为相对于实施例3来说反应容器中浆料、更特别地乙酸的含量降低。

[0391] 在该实施例中,H:W比值有利于降低端到端的混合和分子氧与可氧化的化合物的有益分级。但是,轴向速度高于实施例1,对于给定的H:W来说促进了端到端的混合。幸运地,较低的STR降低了对于分子氧从气体传递到液体的容积需求;并且增加的气体滞留量用于增加将分子氧从气体传递到液体的能力。总而言之,不期望的、显色的副产品的生产水平估计比得上实施例1。

[0392] 实施例7

[0393] 在该实施例中,设计反应容器用于依据本发明的仍较高气体表观速度和气体滞留量值。使用放大的顶部脱离区来限制塔顶废气中浆料的夹带。

[0394] 对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-为实施例1中进料速率7倍。通过对实施例1的相同7:1比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,

且反应介质的中部高度附近测量的操作温度也为约160°C。使用外部脱气容器以稳定速率在28m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0395] 该鼓泡塔反应容器包括内直径等于4.60m的垂直的圆柱形段。圆柱形段的下TL到上端的高度为60m。在该圆柱形段的上端,一圆锥形段叉开将内直径扩至7m同时将高度升高2m。由此该圆锥形壁的斜度为偏离垂直方向约31度。位于该圆锥形段顶部之上的是内直径为7m的圆柱形气体脱离段。该上部圆柱形段的高度为7米。该容器在顶部与底部装配有2:1椭圆头。由此,反应容器的总高度为约71.9m。操作高度为反应介质底部之上约61.2m,将其置于圆柱形主体和扩开的圆锥形段的接合部附近。使用设计用来在位于 $0.45 * (内直径)$ 的半径内侧的横截面区域之上提供进料基本上均匀释放的水平分布器组件,再次将进料在靠近反应介质底部之上2米高度附近分布于反应容器之内。也通过与图12-15中所示相似的氧化剂入口分布器进料空气,并且全部氧化剂进口位于圆柱形下段的下TL之下。回流溶剂流作为液滴在扩张的脱离区基本上全部横截面区域之上分布。

[0396] 反应介质的H:W比值和反应容器的L:D比值为13.3。反应容器的X:D比值为1.5。反应容器的L:Y比值为5.7。反应介质占据的体积为约1000立方米,且反应容器含有约320000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约6.5小时。STR为每小时每立方米反应介质约49kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.19兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约896平方米,其为约 $3.19 * W_{min} * H$ 。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约1.12m。相对小数值的D在反应介质的中部高度处产生的气相表观速度为实施例1至实施例5中所用表观速度的约2倍。但是,在该扩张的脱离段中气相的表观速度降低到为实施例1至实施例5中所用表观速度的约0.85倍。在反应介质中部高度处的气体滞留量为约0.7。在该实施例的条件下,估计反应介质中乙酸的分解期望地降到低于对应每kg生成的CTA为0.03kg。这是因为相对于实施例3来说反应容器中浆料、更特别地乙酸的含量降低。由于改进的分级和较高气体滞留量,估计不期望的显色副产物的水平低于实施例6中的水平。

[0397] 实施例8

[0398] 在该实施例中,反应容器与实施例7相同,但是操作高度升高到反应介质底部之上约63.2m,将其置于扩开的圆锥形段和扩张的气体-脱离圆柱形段的接合部附近。这样与将所述高度控制在圆柱形主体段中相比提供了各种优点,包括降低反应介质顶部发泡和太差循环的趋势。

[0399] 对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-为实施例1中进料速率7倍。通过对实施例1的7:1相同比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近测量的操作温度也为约160°C。使用外部脱气容器以稳定速率在28m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0400] 反应介质的H:W比值为约13.7,和反应容器的L:D比值为13.3。反应介质占据的体积为约1060立方米,且反应容器含有约330000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约6.8小时。STR为每小时每立方米反应介质约46kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶度气的压差为约0.20兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约953平方米,其为约 $3.39 * W_{min} * H$ 。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约

1.11m。在反应介质的中部高度处的气相表观速度为实施例1至实施例5中所用表观速度的约2倍。在反应介质中部高度处的气体滞留量为约0.7。在该实施例的条件下,估计反应介质中乙酸的分解期望地降到每kg生成的CTA中低于0.03kg。这是因为相对于实施例3来说反应容器中浆料、更特别地乙酸的含量降低了。由于改进的分级和较高气体滞留量,估计不期望的显色副产物的水平低于实施例6中的水平。

[0401] 实施例9

[0402] 该实施例中,反应容器的含压力的元件与实施例7相同,但是重要地改进了用于引入氧化剂和对-二甲苯的内部元件,由此对其各自提供多个垂直间隔的入口。

[0403] 对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-为实施例1中进料速率7倍。通过对实施例1的7:1相同比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近测量的操作温度也为约160°C。使用外部脱气容器以稳定速率在28m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0404] 该鼓泡塔反应容器包括与实施例8相同的反应容器的底端盖中的氧化剂分布器。但是,只有70%的全部气相氧化剂物流通过该下分布器引入。另外30%的气相氧化剂通过高位氧化剂入口分布器引入。通过使用便利地位于用于反应容器之外的压缩气体的供给管道上的控制阀和流量传送仪的流动控制回路来强制实现该流比。该高位氧化剂分布器包括水平的、斜接的、正方形的流动导管,而非在下椭圆头中所用的八边形导管。该正方形导管便利地包含标称14英寸的Schedule 10S管材。一侧质心与相对侧质心的间距为1m。该高位氧化剂分布器包括约60个气相氧化剂释放孔,直径均为0.03m且在反应介质底部之上约14m处的导管底部附近。该高位氧化剂分布器起到至少两个有用的功能。首先,向下注入反应介质的氧化剂流扰乱沿着圆柱形段的垂直对称轴上升的轴向流速特性。这样强加了有用的水力折流以减缓对-二甲苯扩散到反应介质的上部区域中,其与塔顶产率损失和上部区域中对于溶解氧的需求降低相关。在该高位氧化剂入口之上几米处,自然对流模式将其自身重组以沿着对称中轴向上跑,但水力折流仍有效。其次,大量反应热通过溶剂的蒸发从反应介质中除去,并且多数该蒸发发生在氧化剂进料位置附近。通过垂直地分隔引入部分气相氧化剂流的位置,调节了反应介质中温度的垂直特性。

[0405] 该鼓泡塔反应容器包括两个类似实施例8的对-二甲苯入口分布器。定位靠下的对-二甲苯入口分布器,由此在位于反应介质底部之上2m的较低高度处0.45*(内直径)的半径内侧的横截面区域上提供50%液相进料的基本上均匀的释放。定位靠上的对-二甲苯入口分布器,由此在位于反应介质底部之上10m的较高高度处0.45*(内直径)半径内侧的横截面区域上提供50%液相进料的基本上均匀的释放。通过使用便利地位于用于反应容器之外的液相进料的供给管道上的控制阀和流量传送仪的流动控制回路来强制实现该流比。

[0406] 该实施例中,操作高度升高到反应介质底部之上约63.7m,将其置于恰好在扩开的圆锥形段之上并在扩张的气体-脱离圆柱形段之中。反应介质的H:W比值为约13.8,和反应容器的L:D比值为13.3。反应介质占据的体积为约1070立方米,且反应容器含有约340000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约6.9小时。STR为每小时每立方米反应介质约46kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.20兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约975平方米,其为约3.47*Wmin*H。反应介质的体积与接

触反应介质的直立表面面积之比为约1.10m。反应介质的中部高度处气相表观速度为实施例1至实施例5中所用表观速度的约2倍。

[0407] 实施例10

[0408] 在该实施例中,设计反应容器,其在三个不同高度具有三个不同的圆柱形直径,其中中间高度直径最小。这种构造有益于下圆柱形段,其中液体进料物流和气相氧化剂首先进入,具有用于对-二甲苯的初始稀释和反应的相对较大质量的液相,其中氧仍是更充裕的;中间圆柱形段,其中分子氧逐渐增加地被消耗,具有相对较大的气体滞留量和气-液传质速率;并且上圆柱形段,其为气体-脱离区,具有相对降低的气相速度以限制塔顶废气中浆料的夹带。

[0409] 对-二甲苯进料速率也为每小时49000kg-为实施例1中进料速率7倍。通过对实施例1的7:1相同比值增加其它进料流。进料组成与实施例1中相同,在反应介质液相之内提供与实施例1中浓度相同的水、钴、溴和锰。反应容器塔顶气体的操作压力也为0.52兆帕表压,且反应介质的中部高度附近测量的操作温度也为约160℃。使用外部脱气容器以稳定速率在28m高度处从反应容器侧壁中排出包含CTA的反应介质。

[0410] 该鼓泡塔包括三个垂直的、不同直径的圆柱形段。最下面的圆柱形段的内直径为6.46m,使该段中气相的表观速度近似等于实施例1的表观速度。该下圆柱形段从下TL到上端的高度为8m。在该下圆柱形段的上端,圆锥形段会聚到内直径4.5m同时高度升高1m。由此该圆锥形壁的斜度为偏离垂直方面约44度。在该下圆锥形段之上,中间圆柱形段的内直径为4.5m,使该段中气相的表观速度为最下面圆柱形段中表观速度的约2倍。该中间圆柱形段的高度为45m。在该中间圆柱形段的上端,圆锥形段扩开到内直径7m同时高度升高2m。由此该圆锥形壁的斜度为偏离垂直方向约32度。在该上圆锥形扩开段之上是内直径为7m的气体-脱离圆柱形段。该上圆柱形段的高度为7m。该容器在顶部和底部装配有2:1椭圆头。由此,该反应容器的总高度为约66.4m。操作高度为反应介质底部之上约57.6m,将其置于扩开的圆锥形段和上圆柱形段的接合部附近。使用设计用来在位于0.45*(内直径)的半径内侧的横截面区域之上提供进料基本上均匀的释放的水平分布器组件,再次将进料在靠近反应介质底部之上2米高度附近分布于反应容器之内。也通过与图12-15中所示相似的氧化剂入口分布器进料空气,并且全部氧化剂进口位于最下面圆柱形段的下TL之下。回流溶剂作为液滴在顶部圆柱形段的基本上全部横截面区域之上分布。

[0411] 反应介质占据的体积为约1080立方米,且反应容器含有约400000kg浆料。浆料质量与对-二甲苯进料速率之比为约8.1小时。STR为每小时每立方米反应介质约45kg对-二甲苯进料。反应介质底部与离开反应容器的塔顶废气的压差为约0.20兆帕。与反应介质接触的直立表面面积为约944平方米,其为约3.64*W_{min}*H和约2.34*W_{max}*H。反应介质的体积与接触反应介质的直立表面面积之比为约1.14m。L₁:D₁的比值为约1.5:1。L_u:D_u的比值为约10:1。L₁:D_u的比值为约0.21:1。X:D₁的比值为约1.1:1。L_u:Y的比值为约4.2:1。L₁:D₁的比值为约0.15:1。

[0412] 该反应器底部的较大直径在用于进料对-二甲苯的引入区附近提供大的浆料质量,其中液体流动和混合对于提供进料稀释以避免偶合的、显色的芳族杂质是非常重要的。另外,这种较大的直径将更大分数的反应介质置于来自上面浆料的更大头压(head pressure)之下,促进了氧分压以及分子氧从气体到液体的传质。更小直径、细长的中间圆

柱形段提供了反应物分级和高气体滞留量；这样改进了对于溶解氧的反应需求与从上升的气相中传质供给的匹配，其中氧逐渐增加地被消耗且其分压降低。

[0413] 本发明已特别地参照其优选实施方案进行了描述，但是将理解的是，在本发明的精神和范围之内可以实现各种变化和改变。

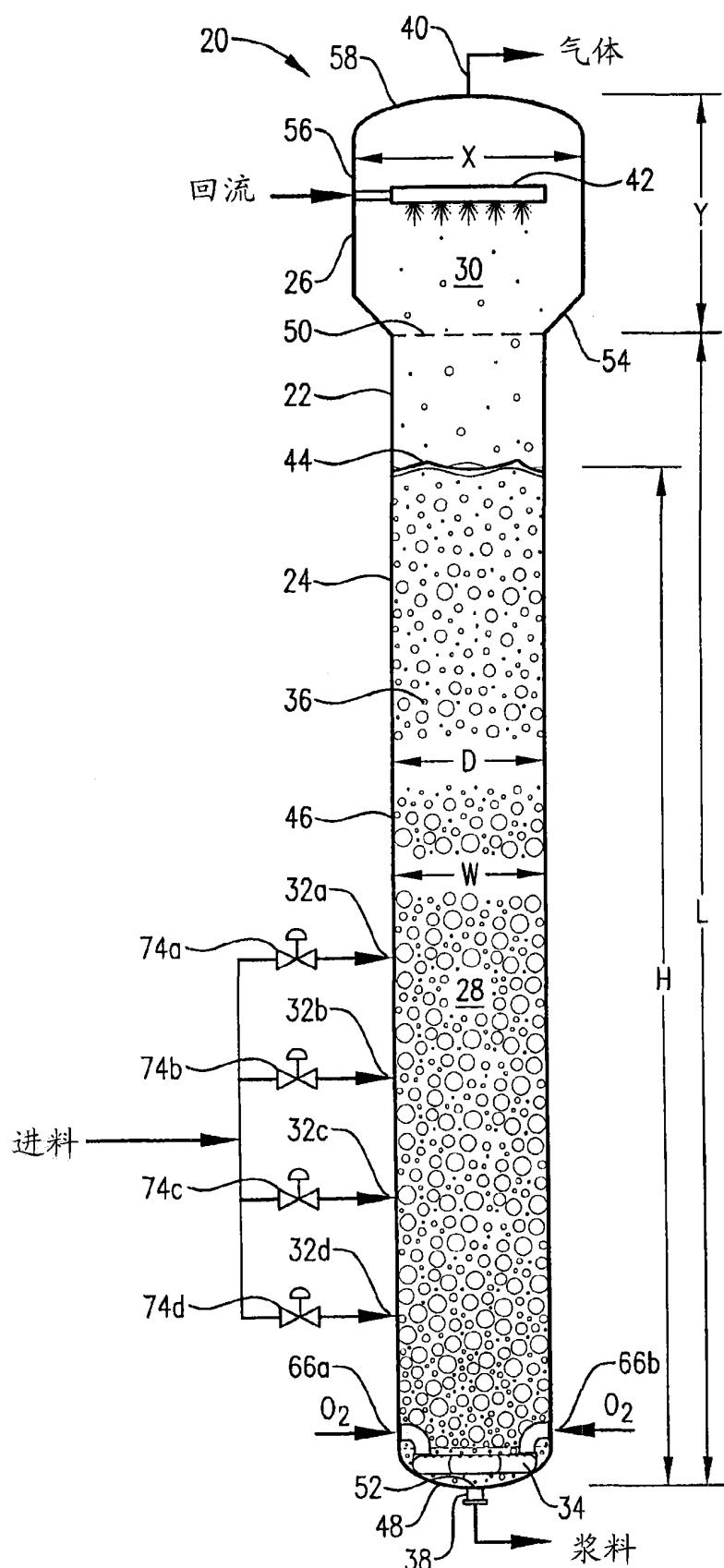


图1

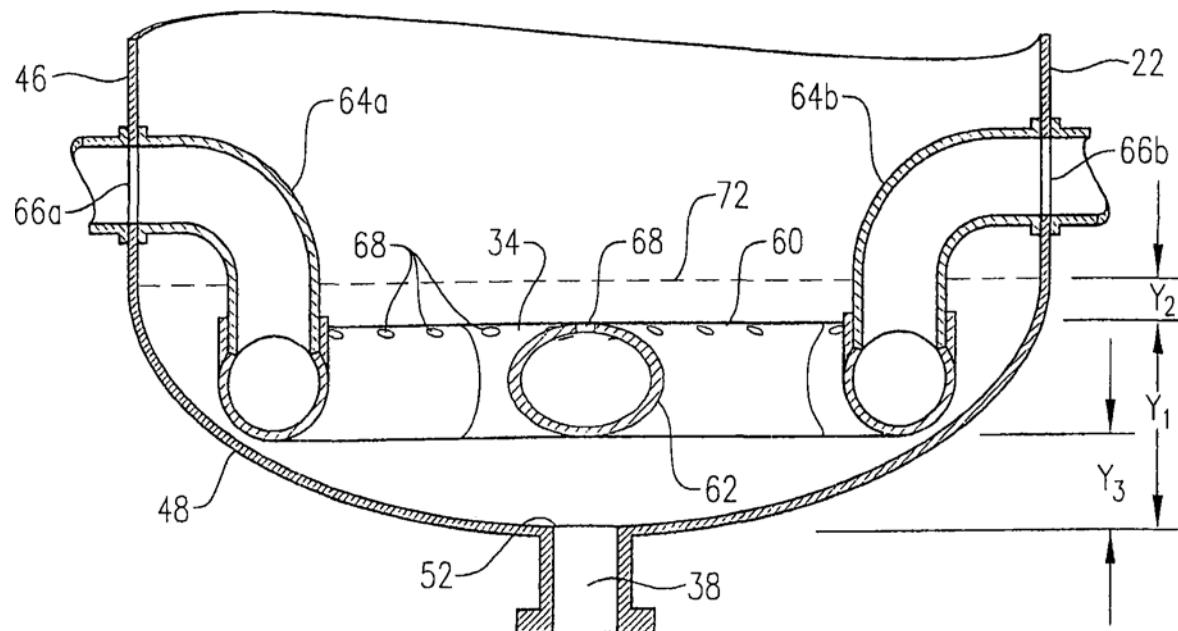


图2

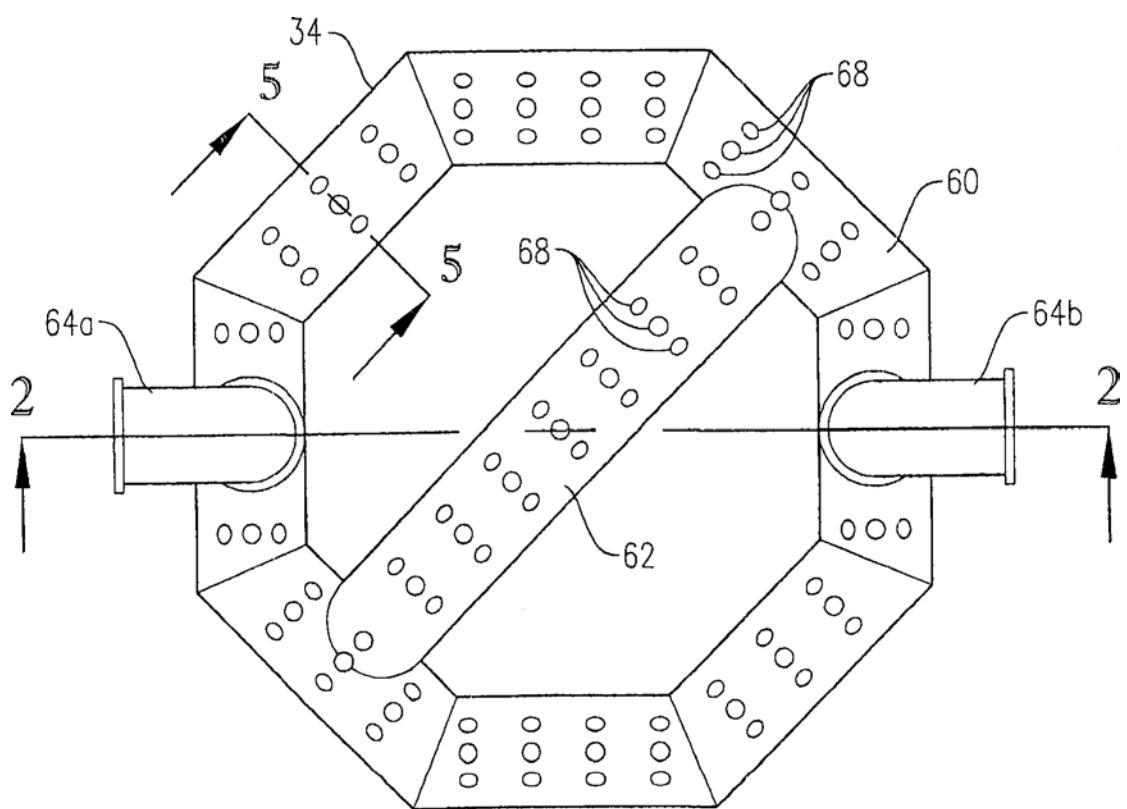


图3

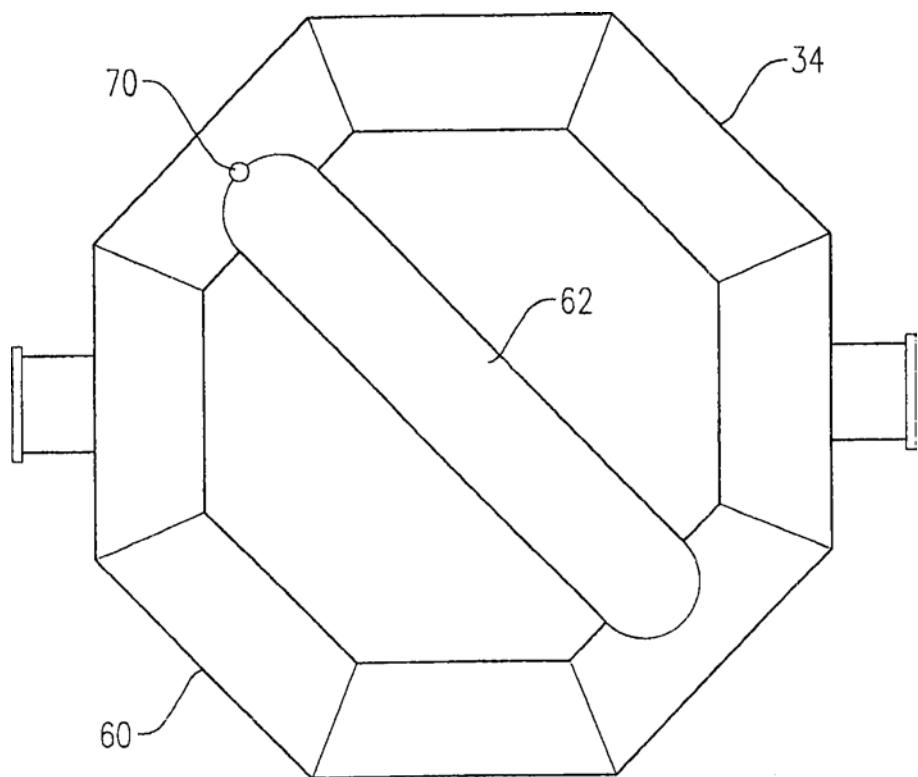


图4

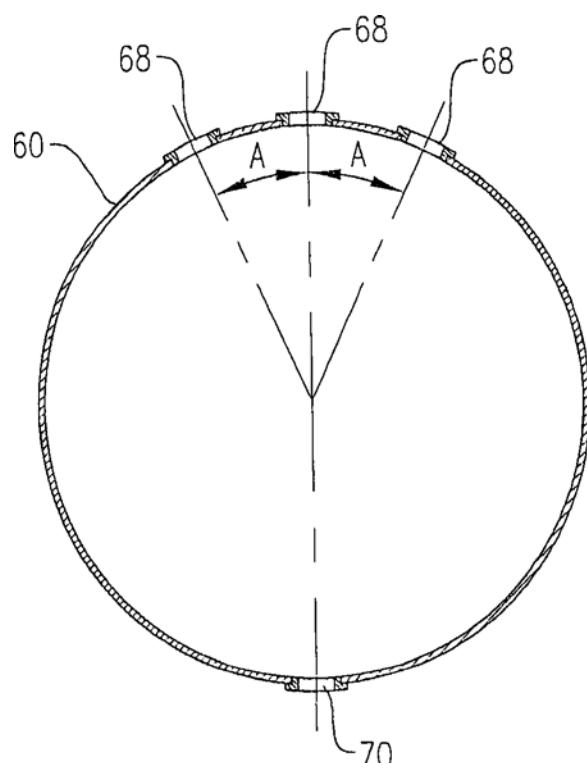


图5

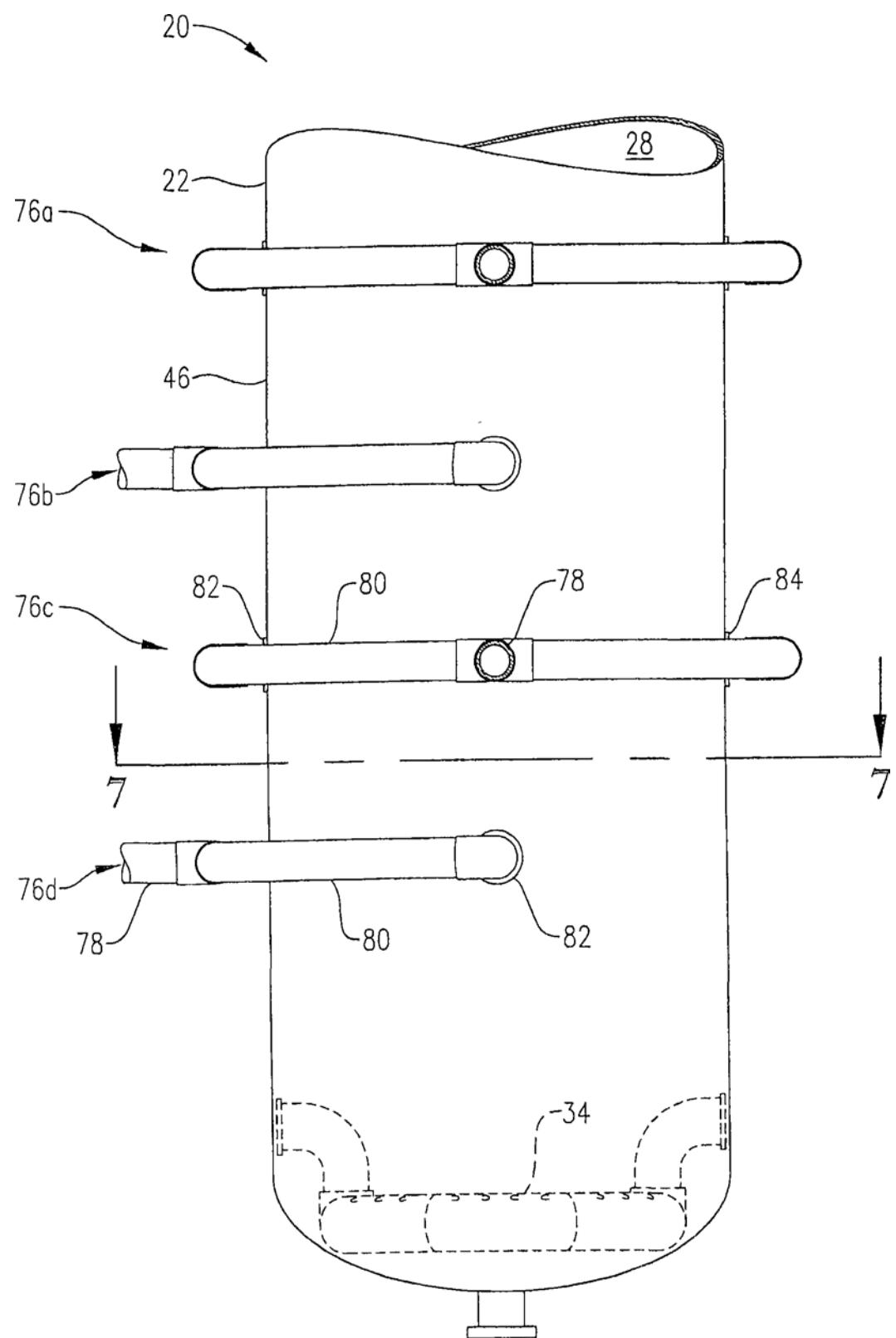


图6

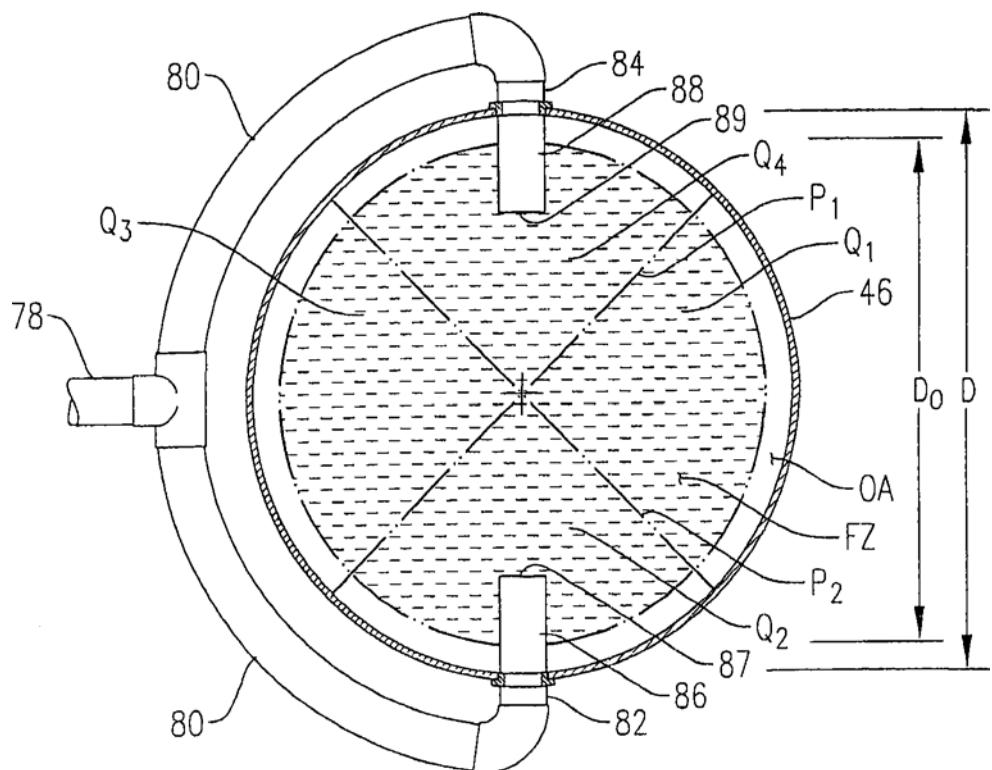


图7

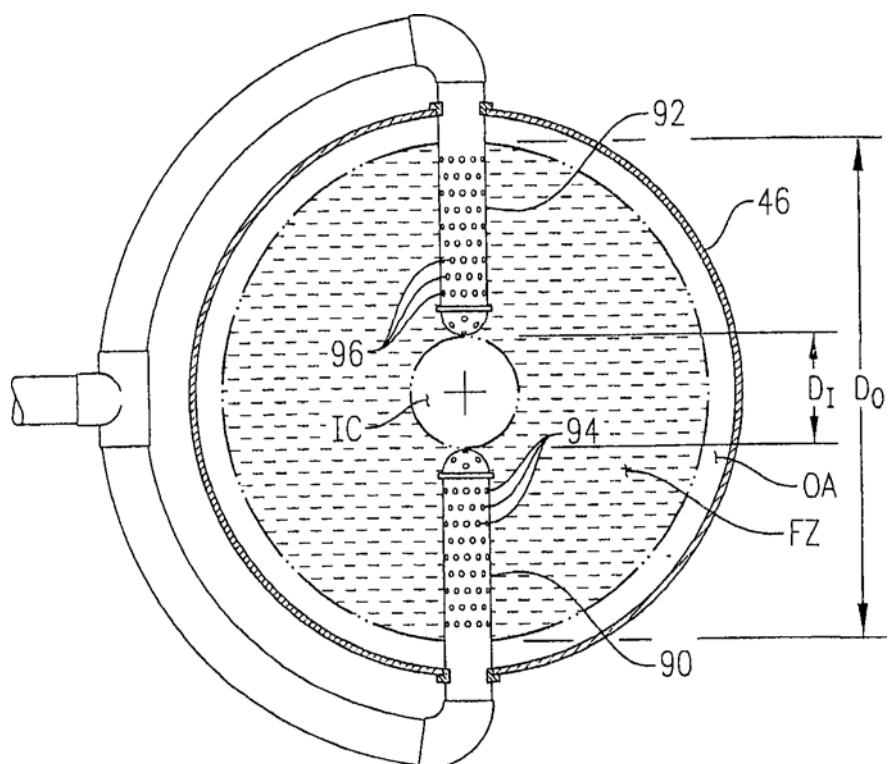


图8

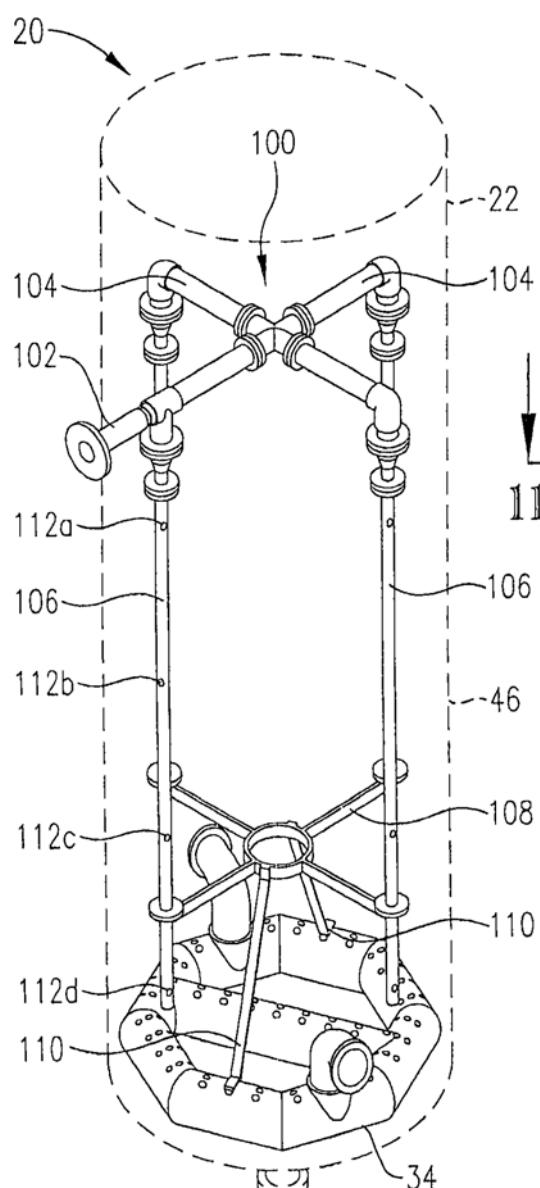


图 9

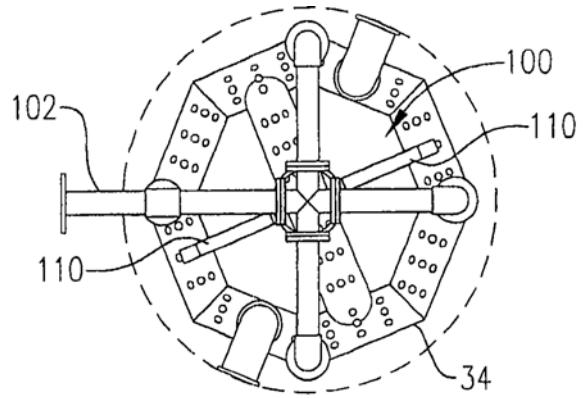


图 11

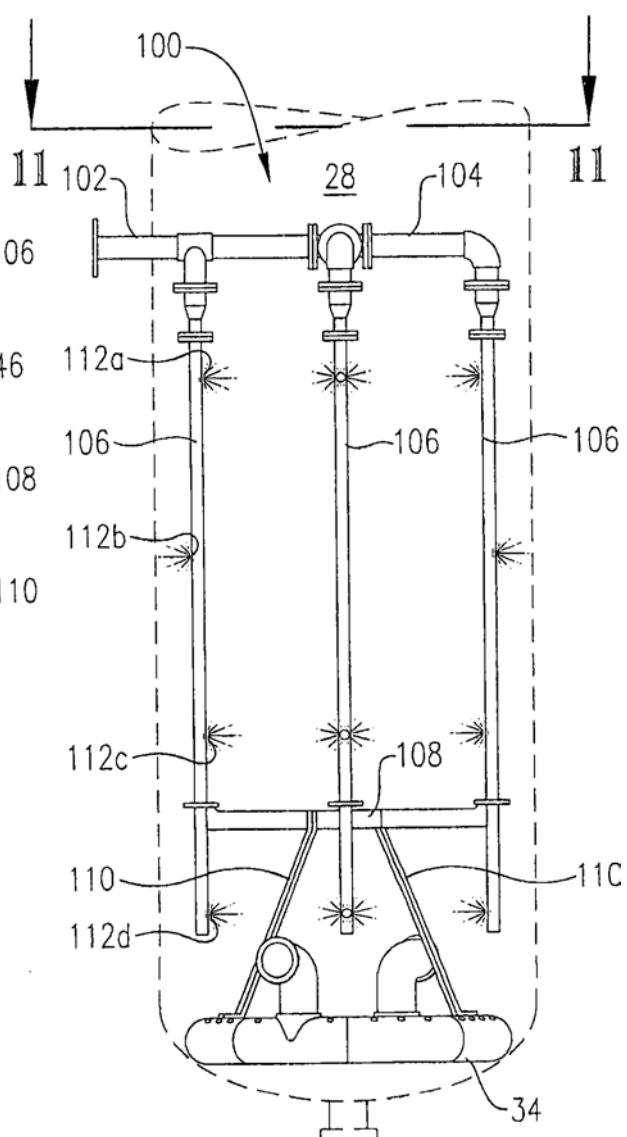


图 10

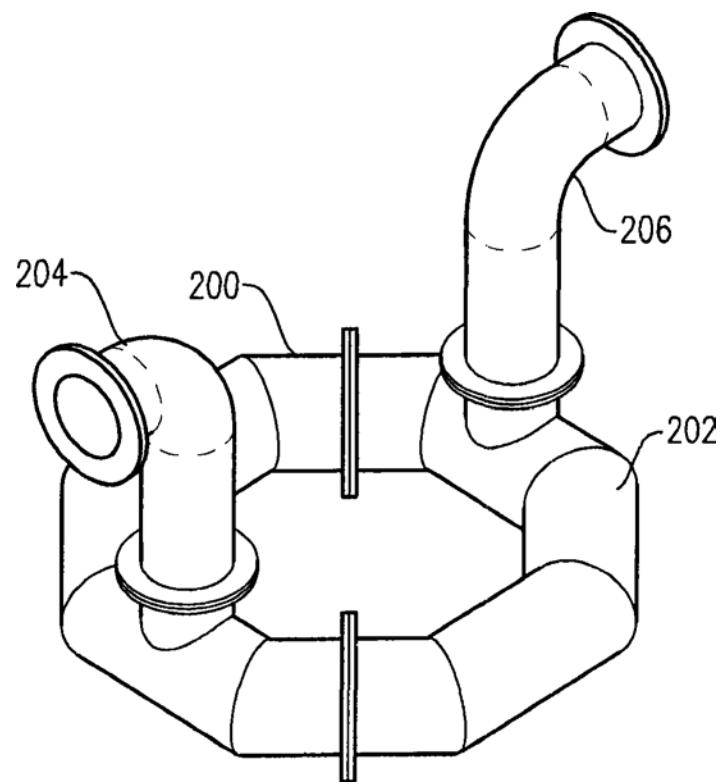


图12

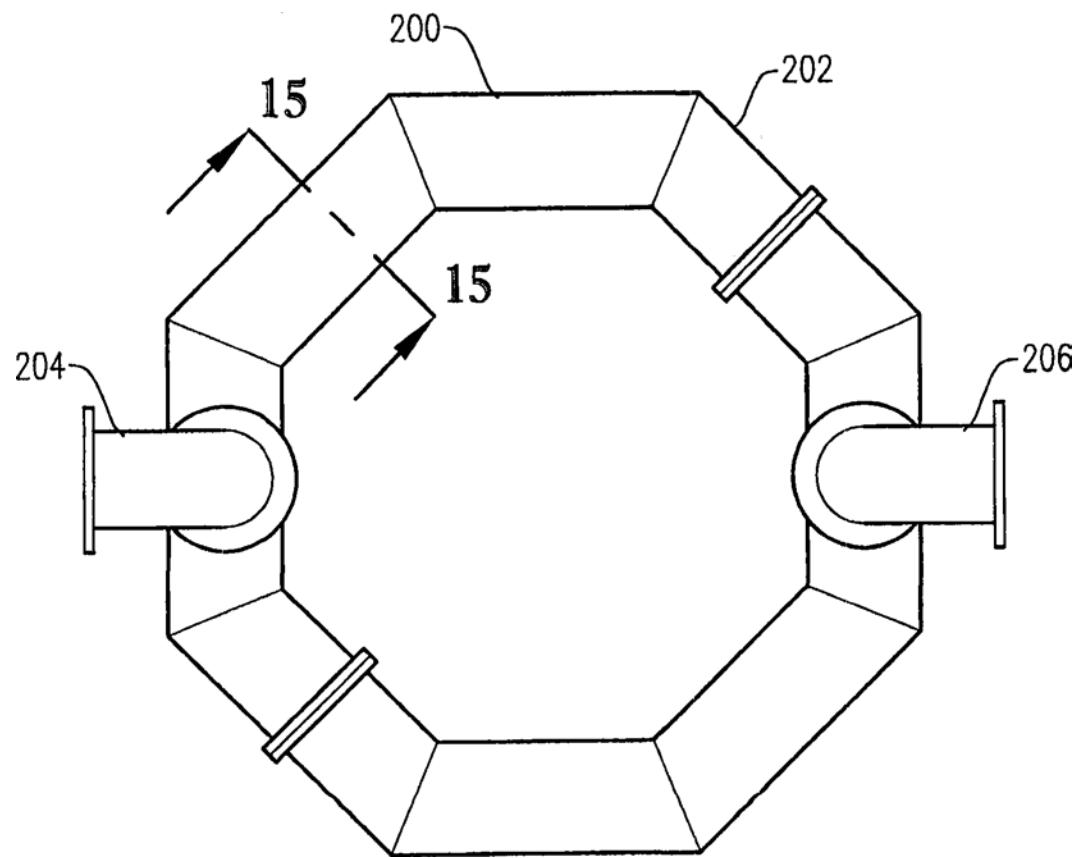


图13

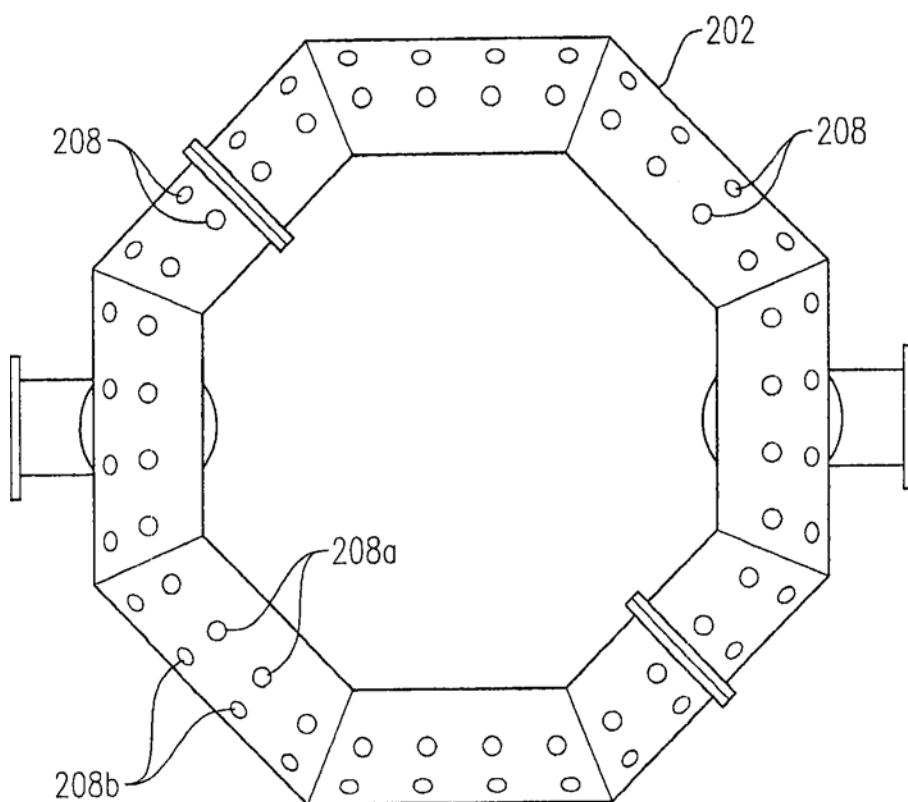


图14

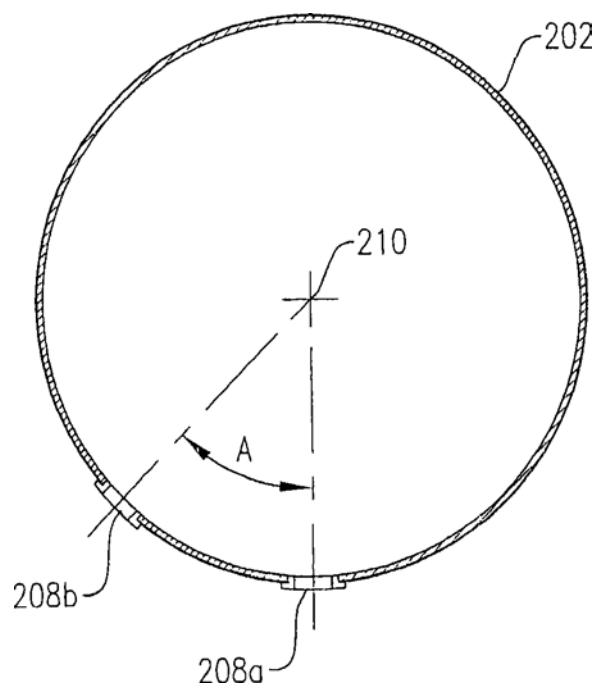


图15

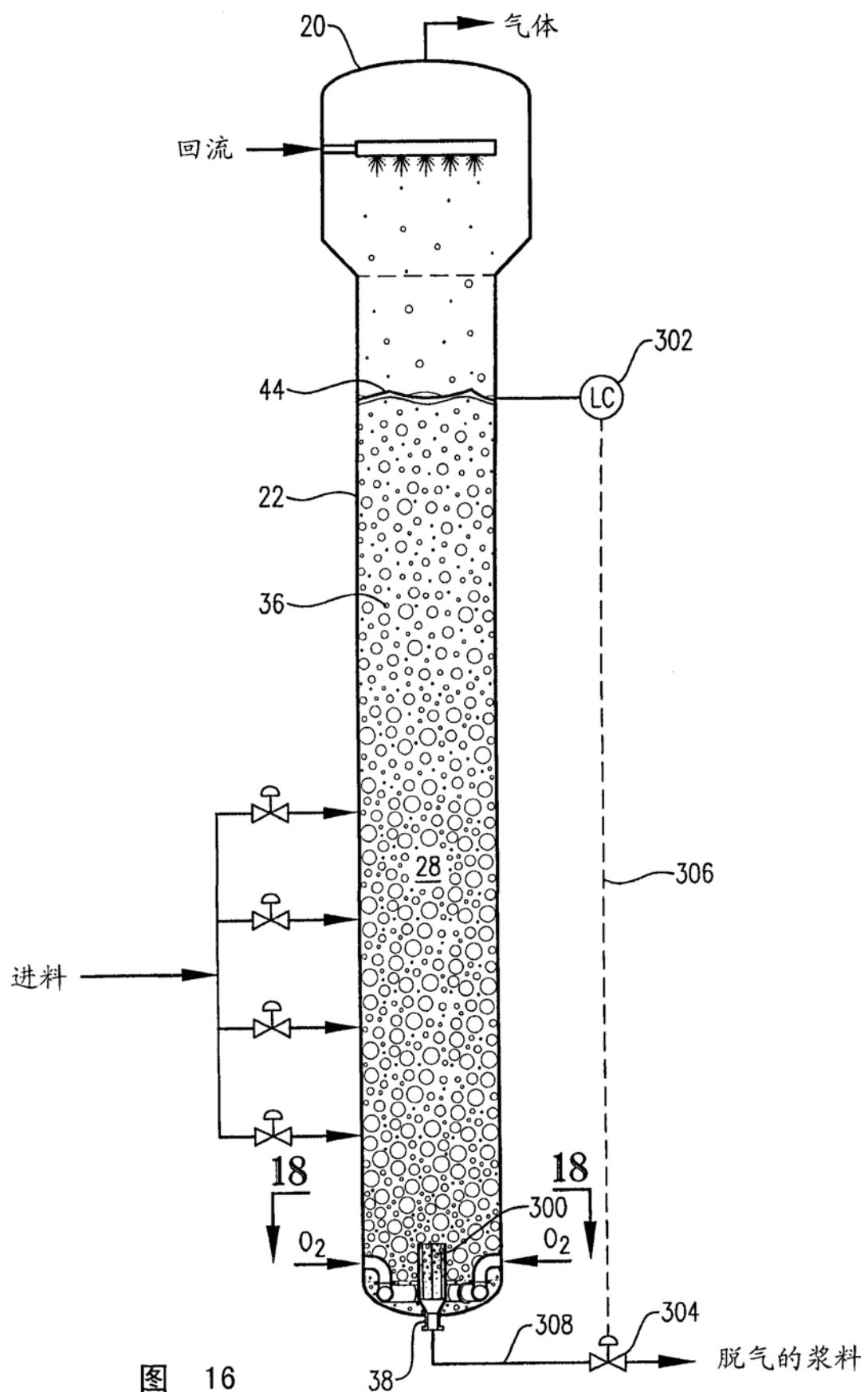
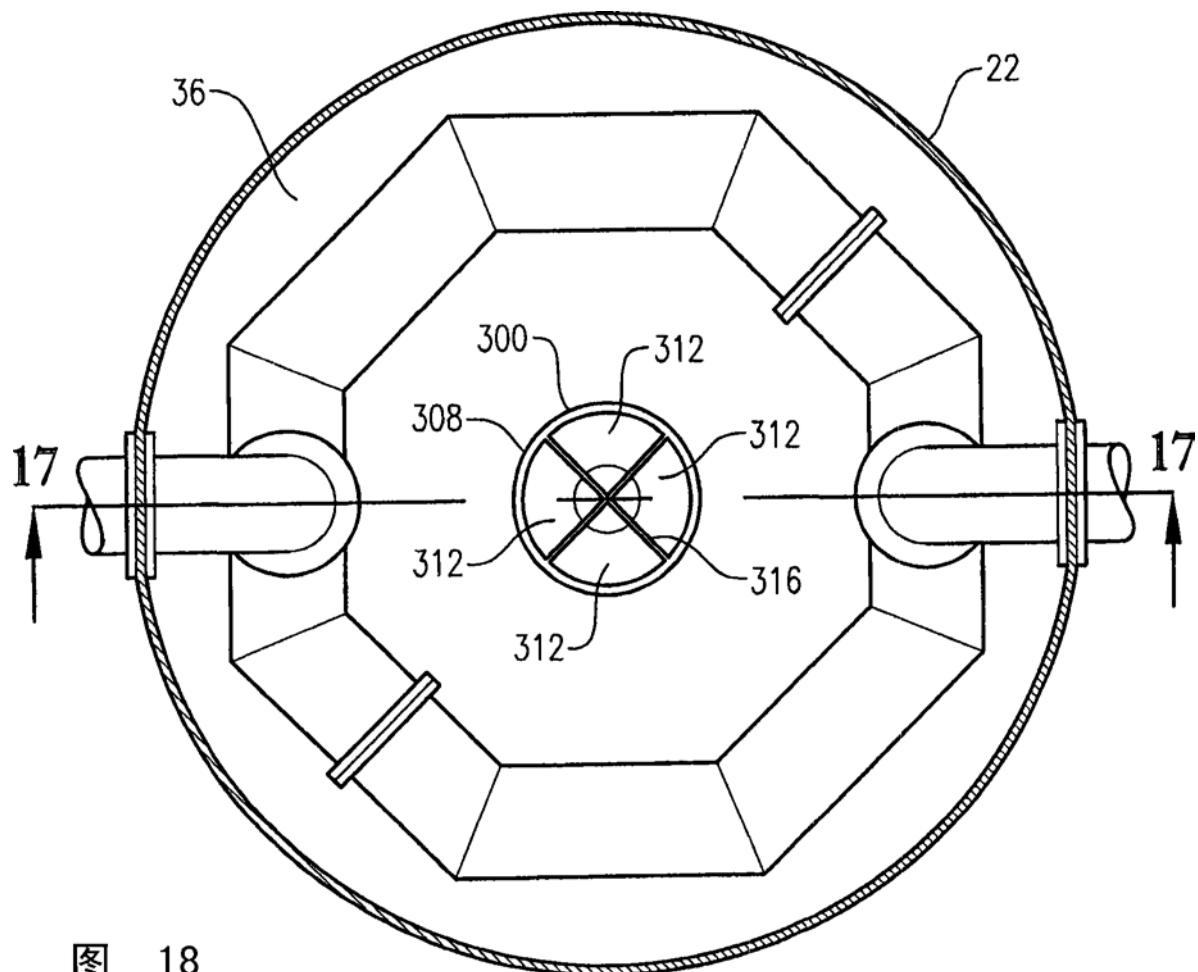
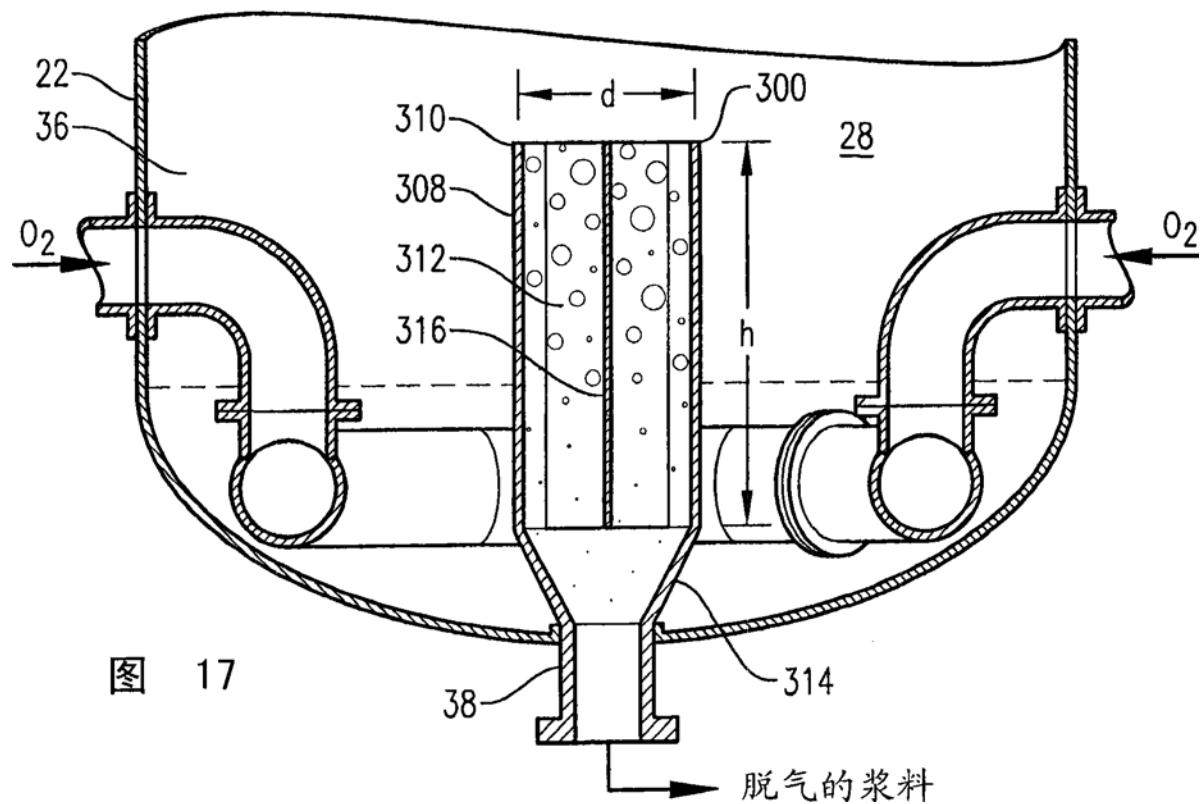


图 16



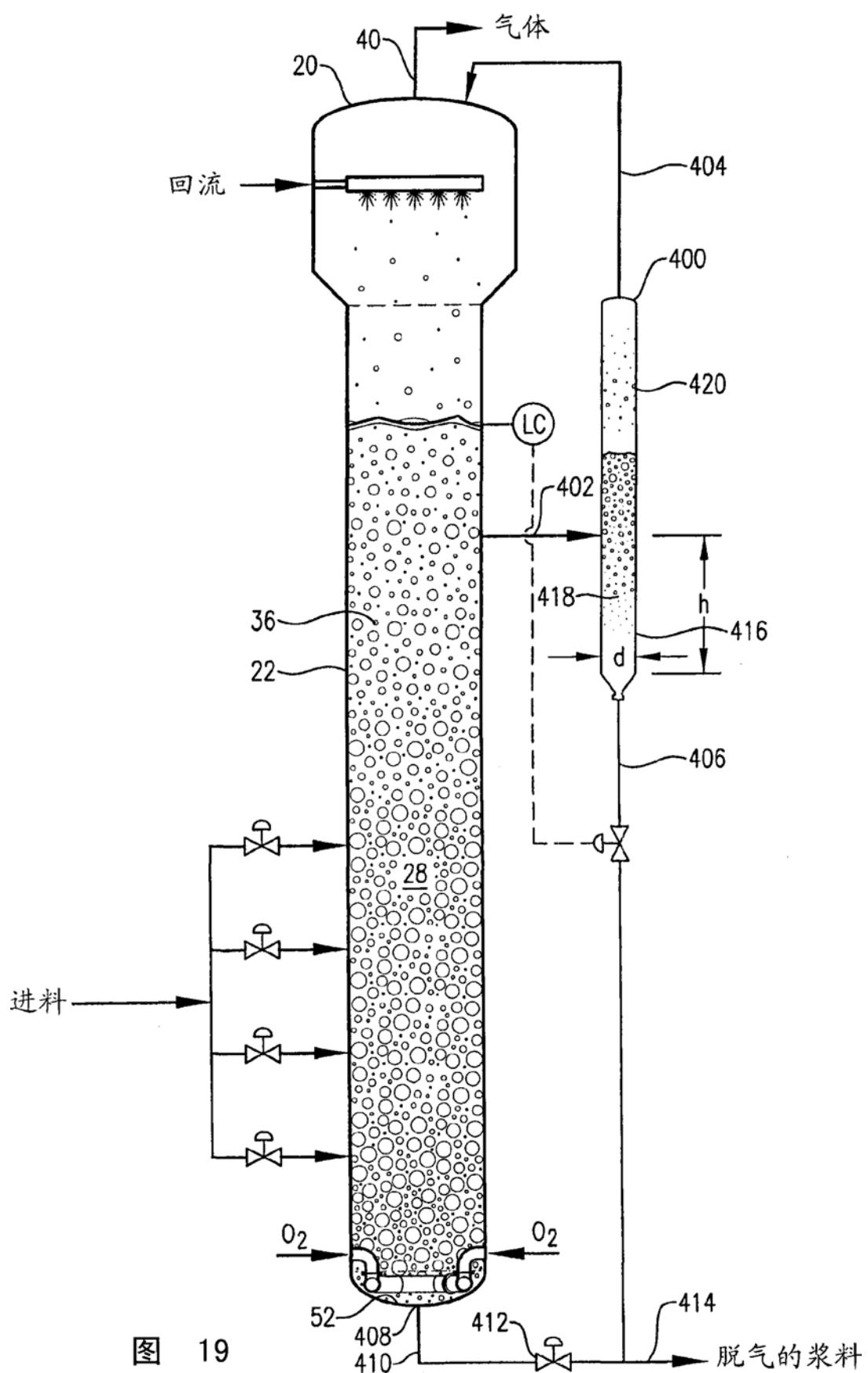


图 19

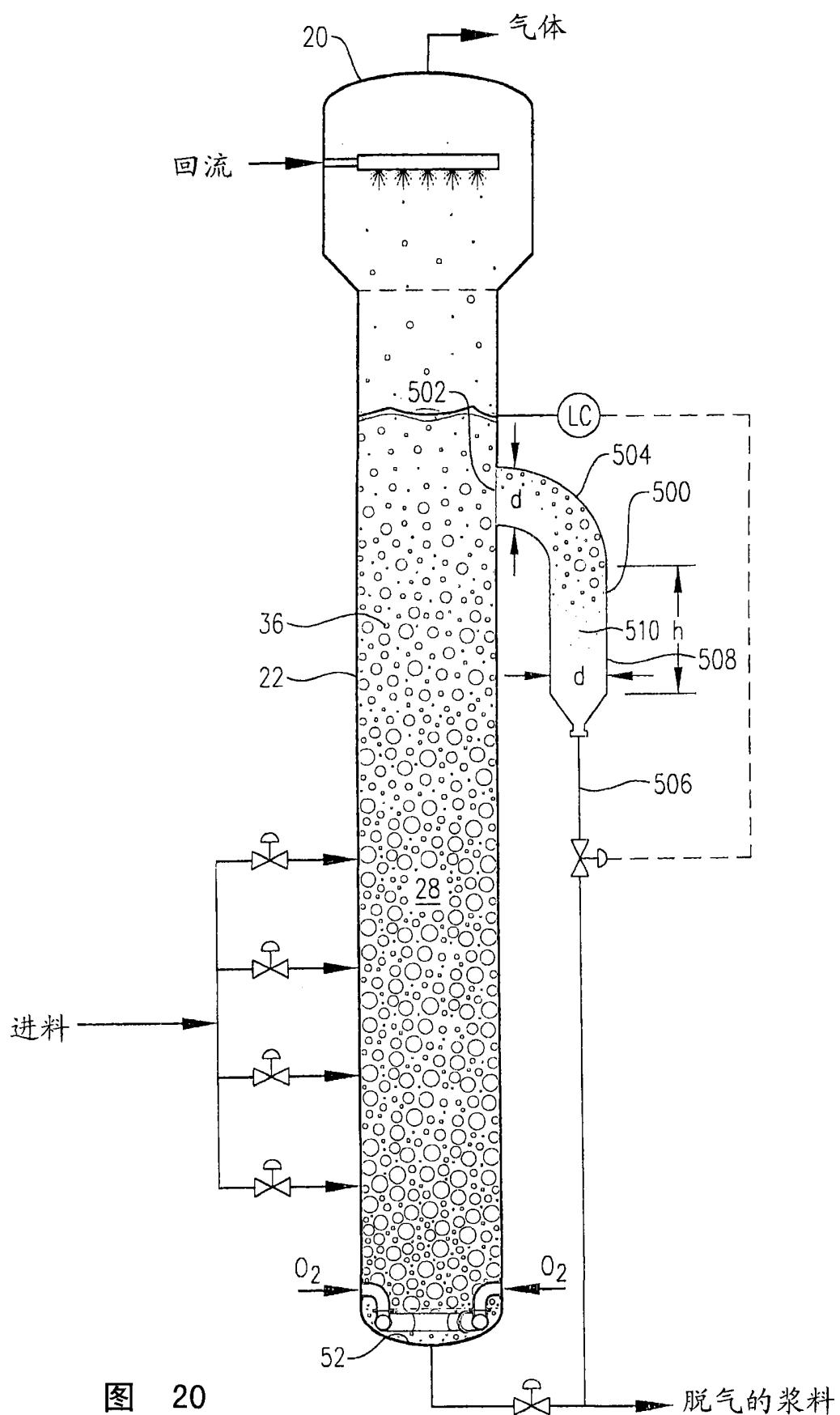


图 20

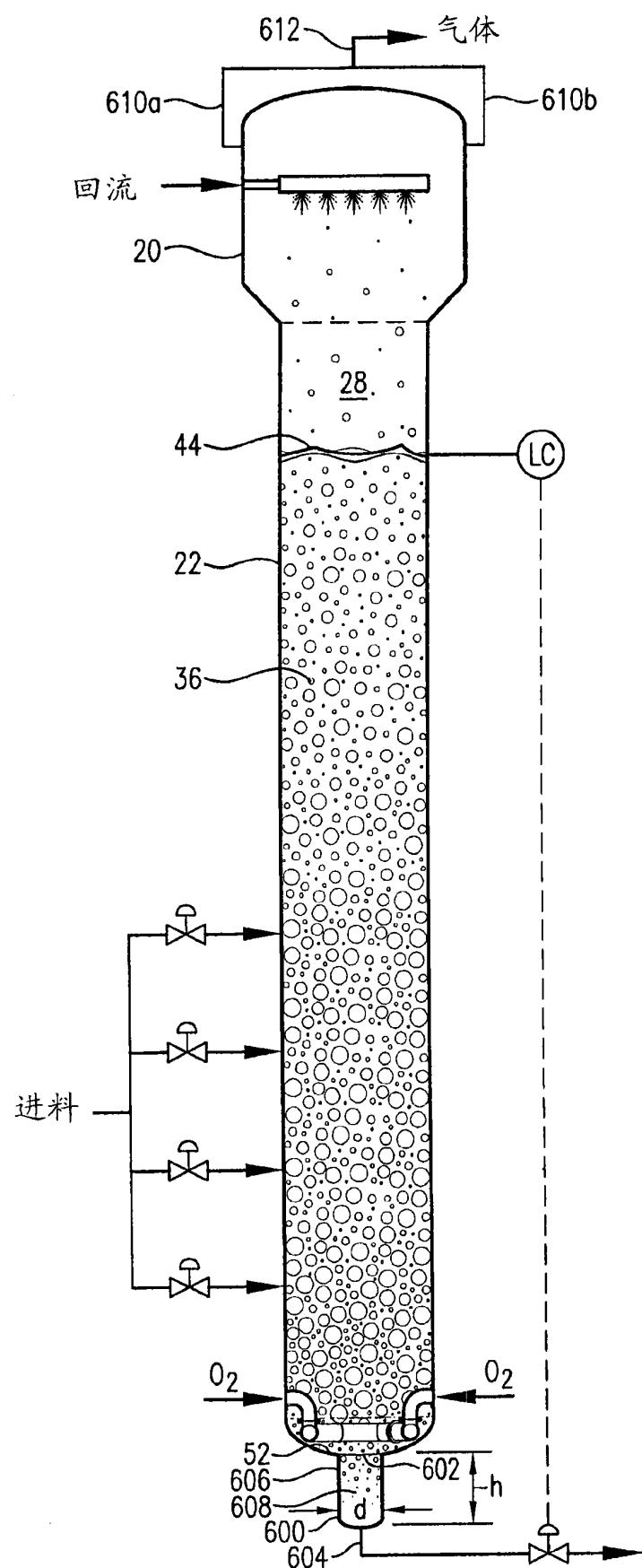


图21

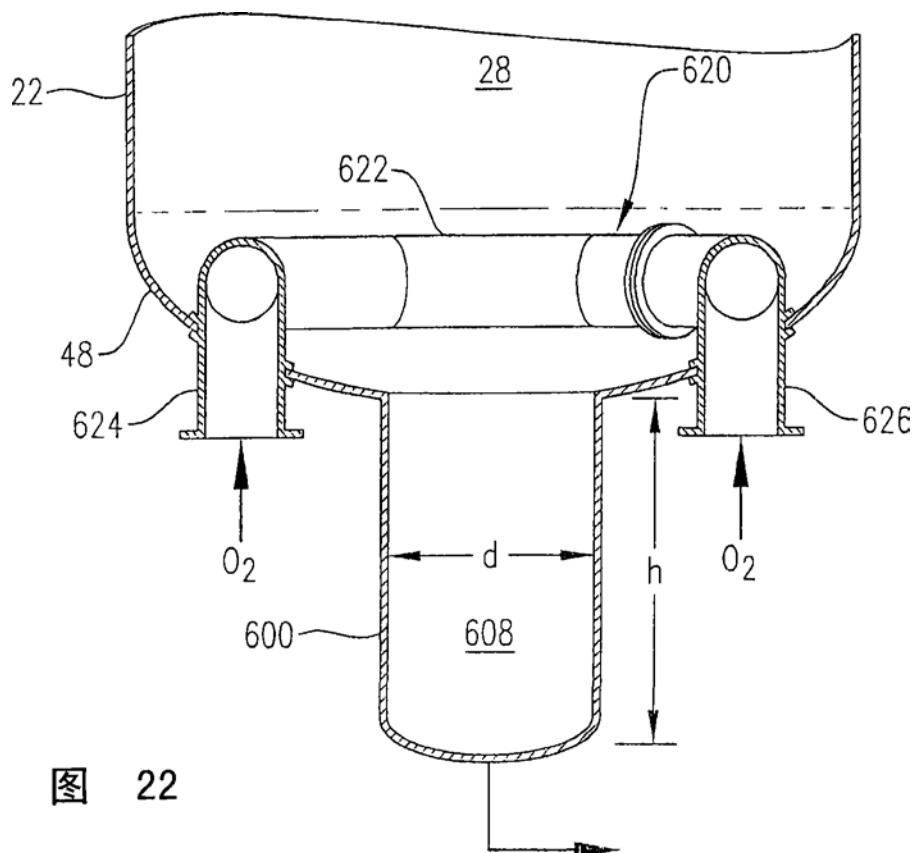


图 22

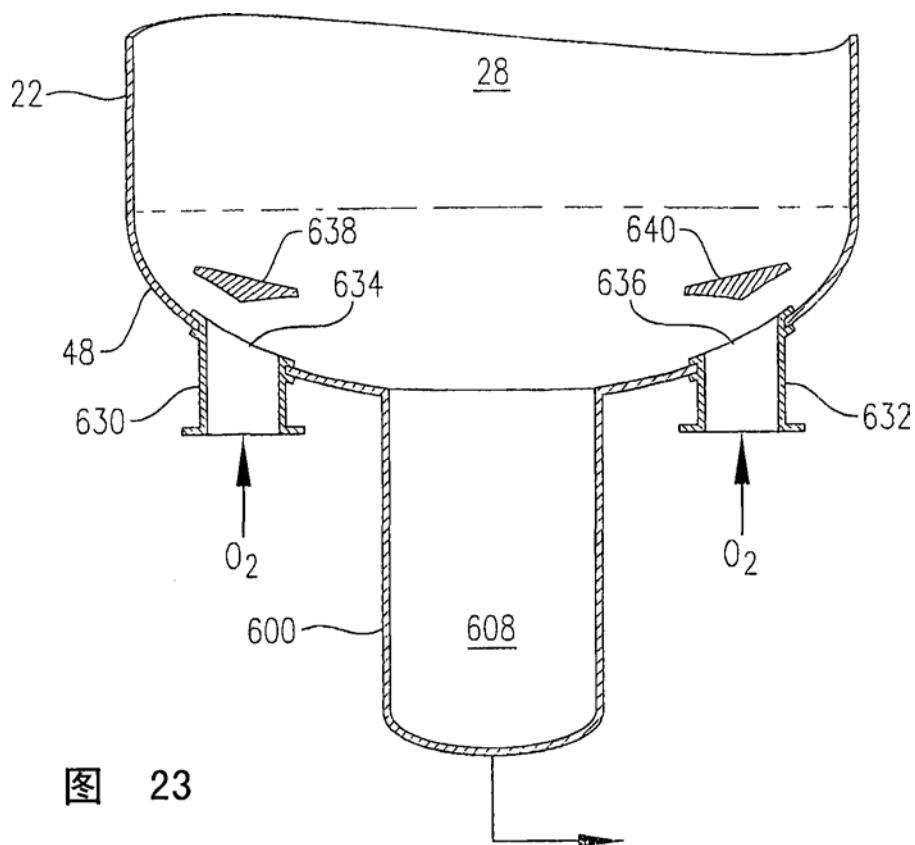


图 23

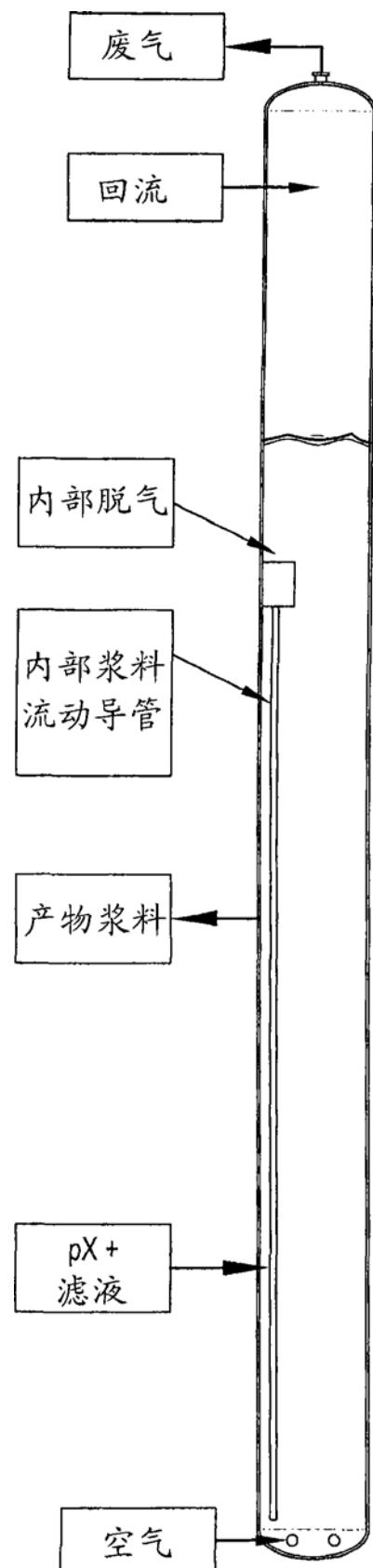


图24

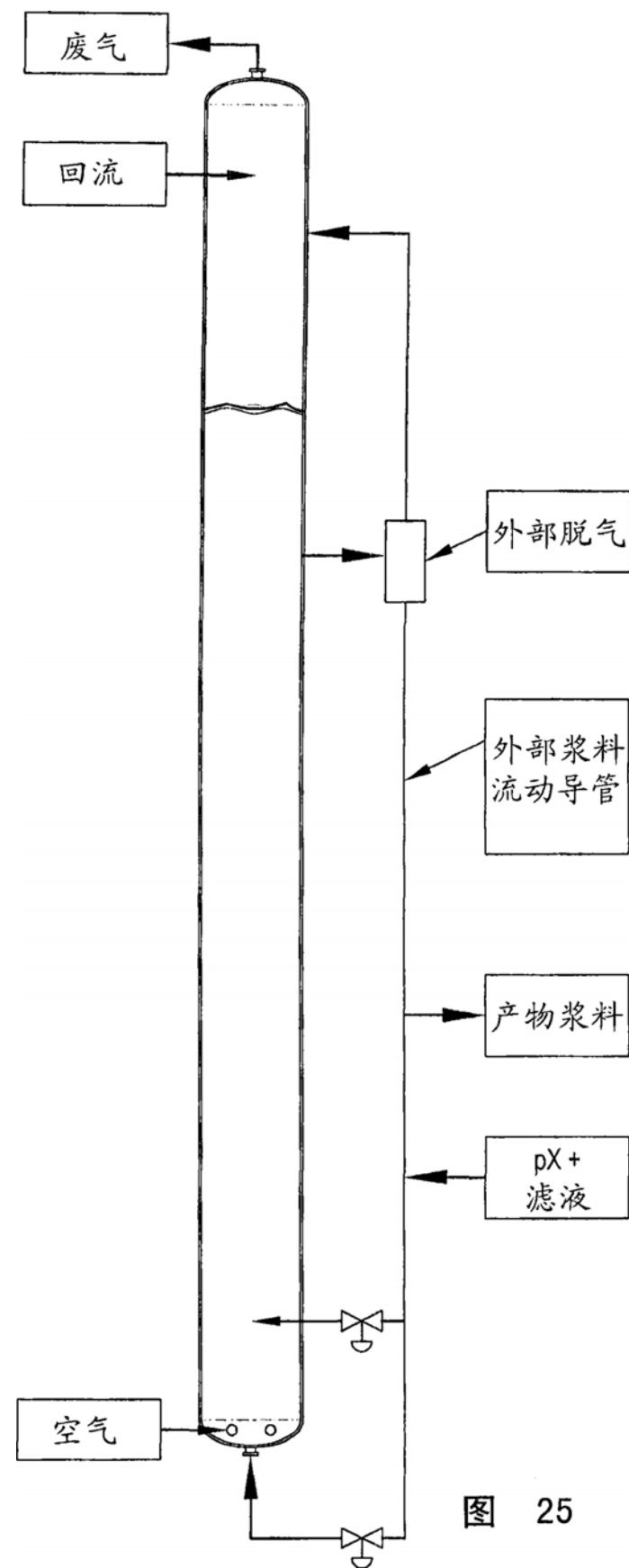


图 25

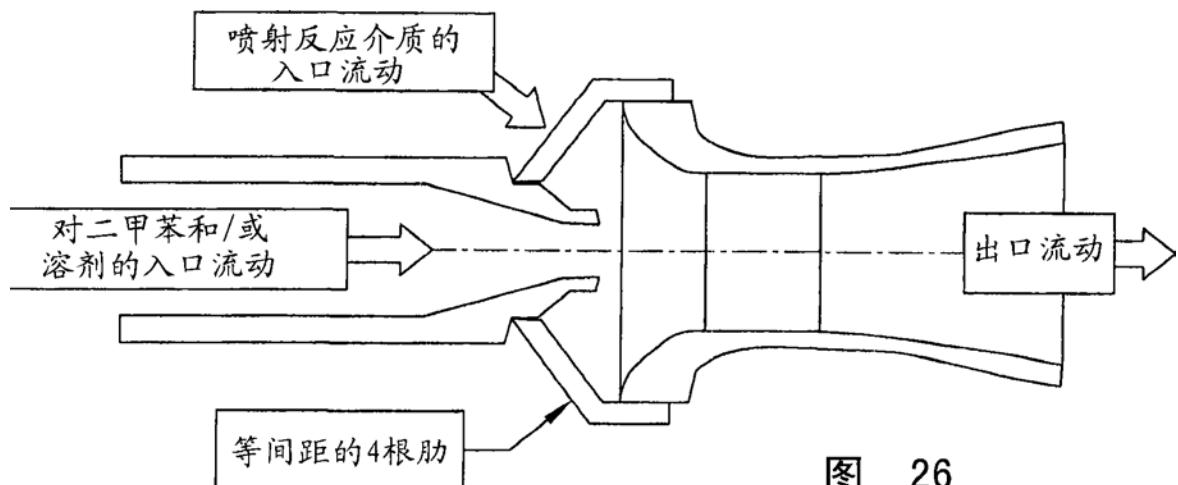


图 26

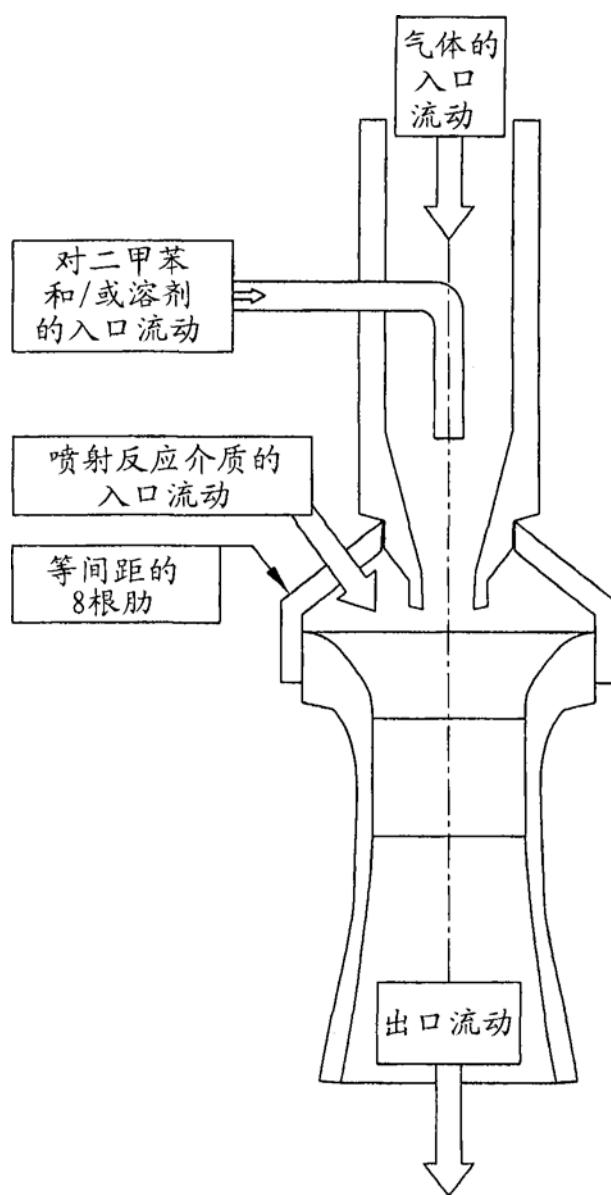


图27

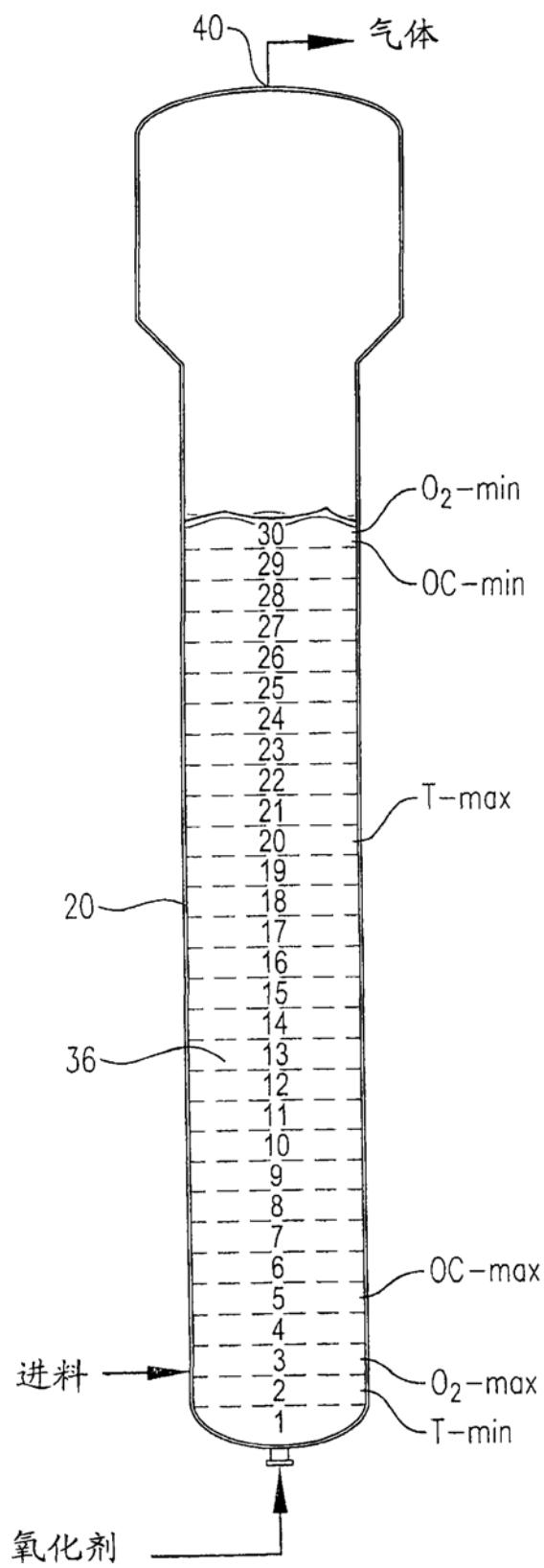


图28

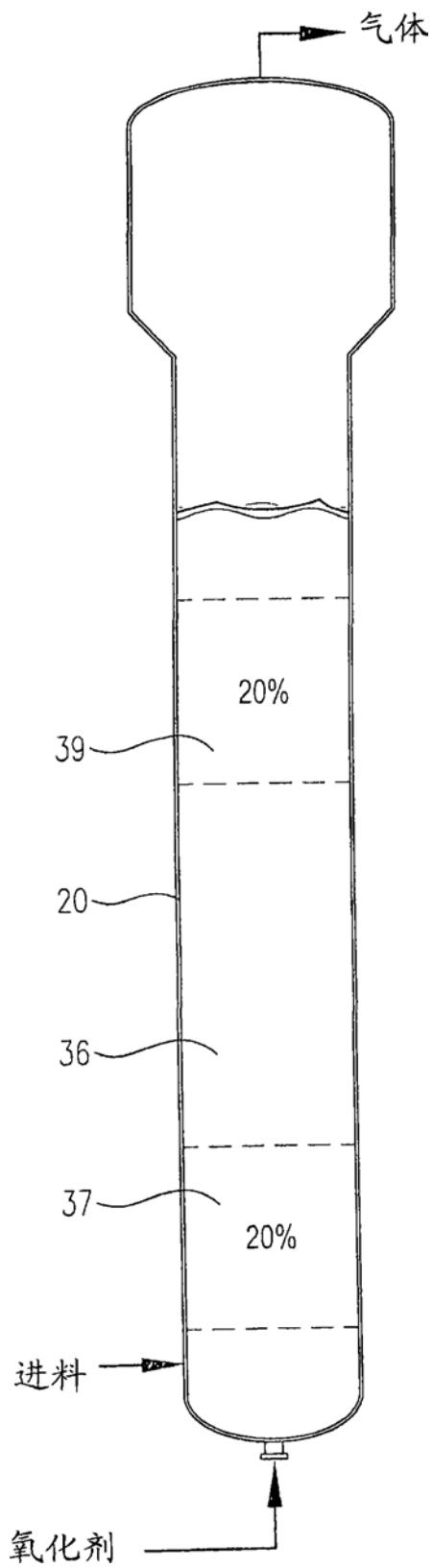


图29

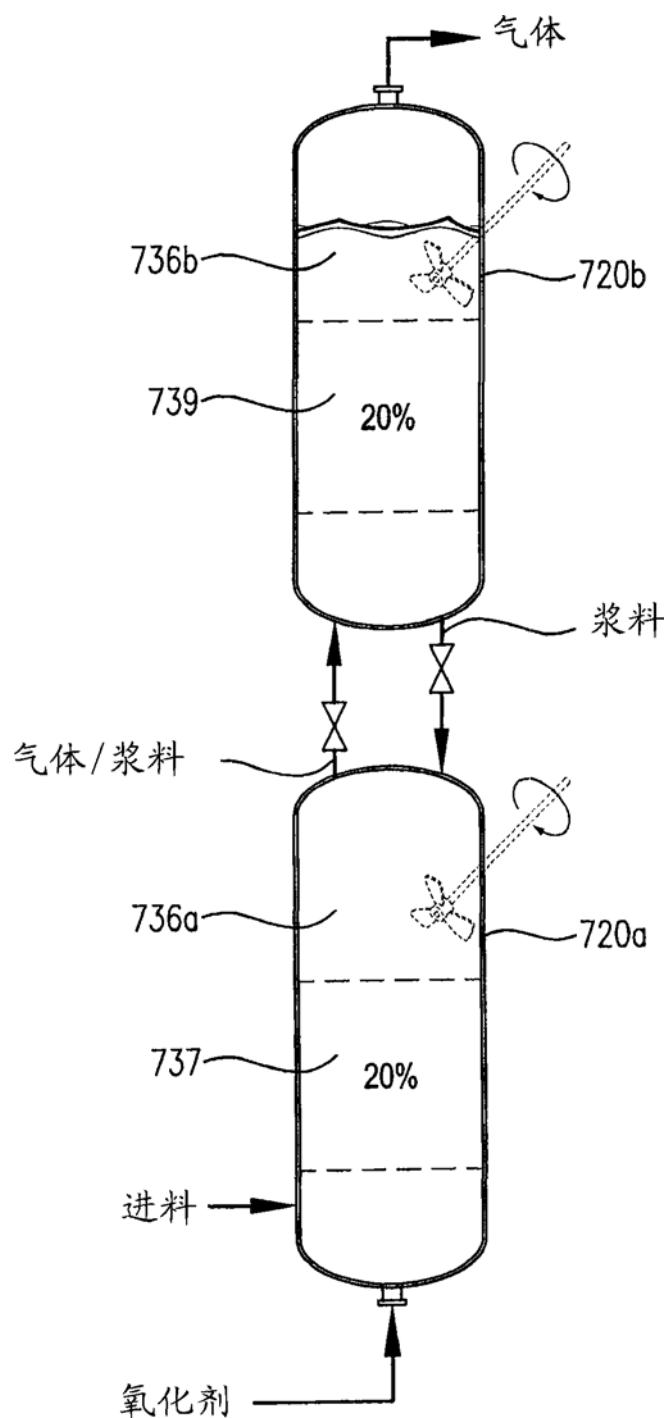
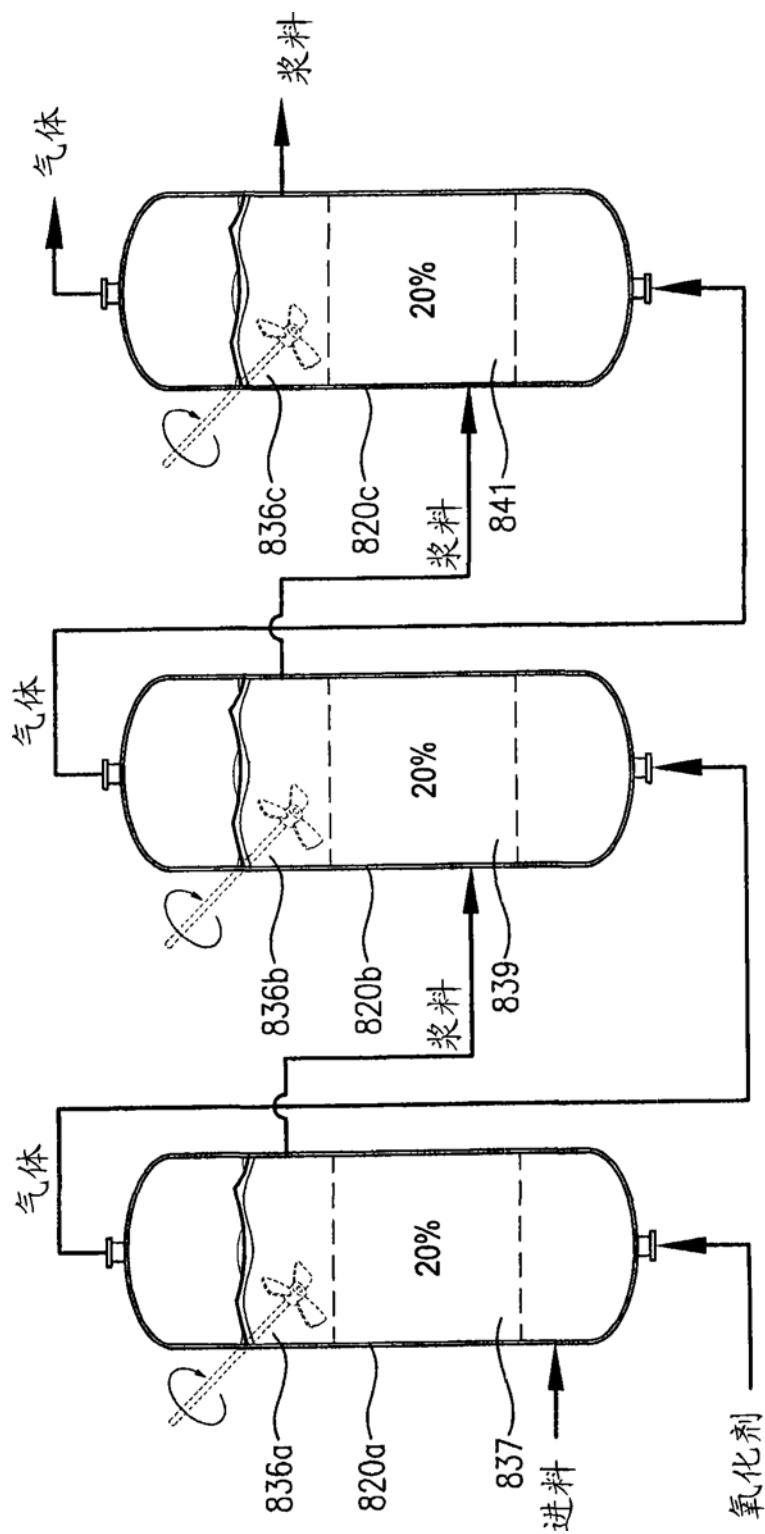


图30



31
冬

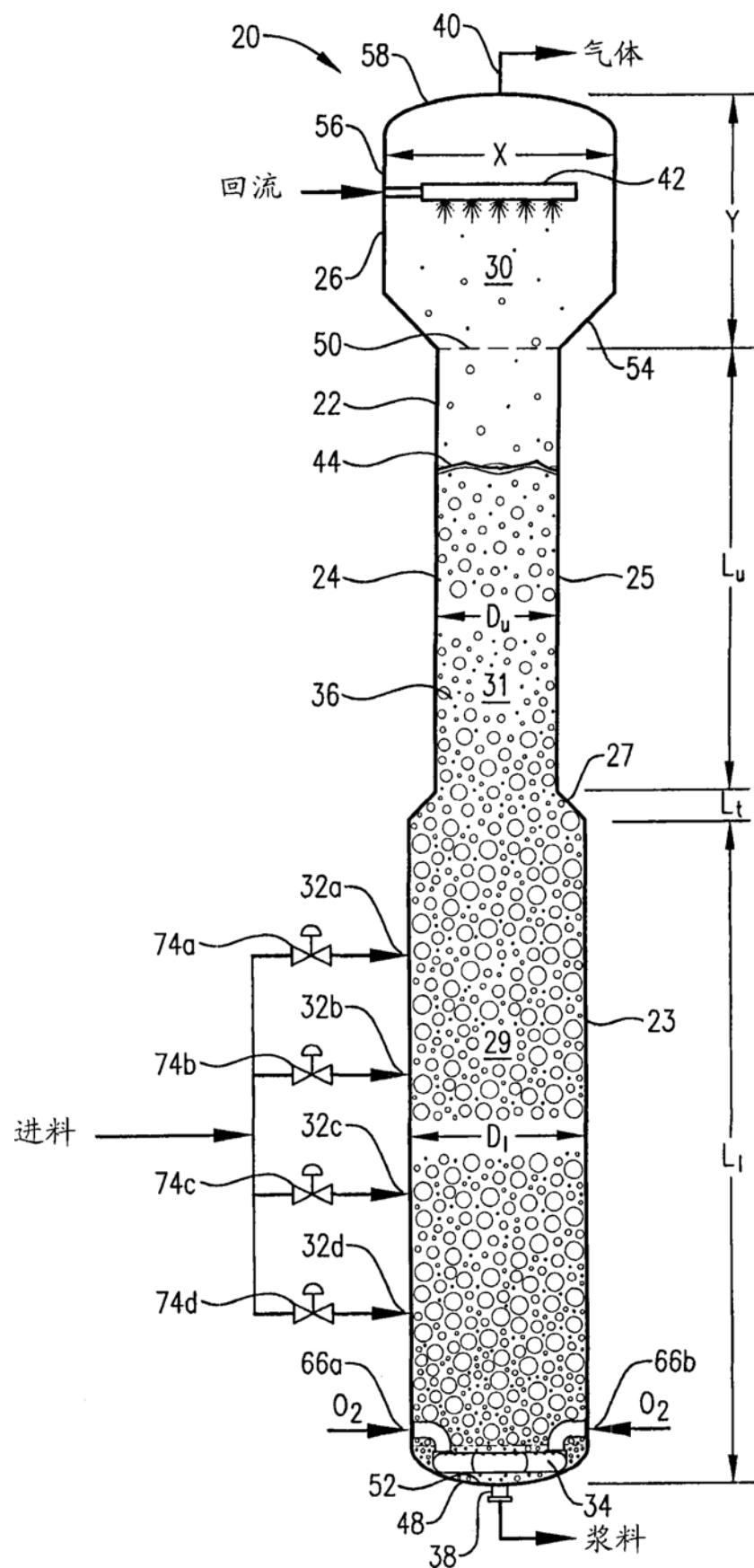


图32

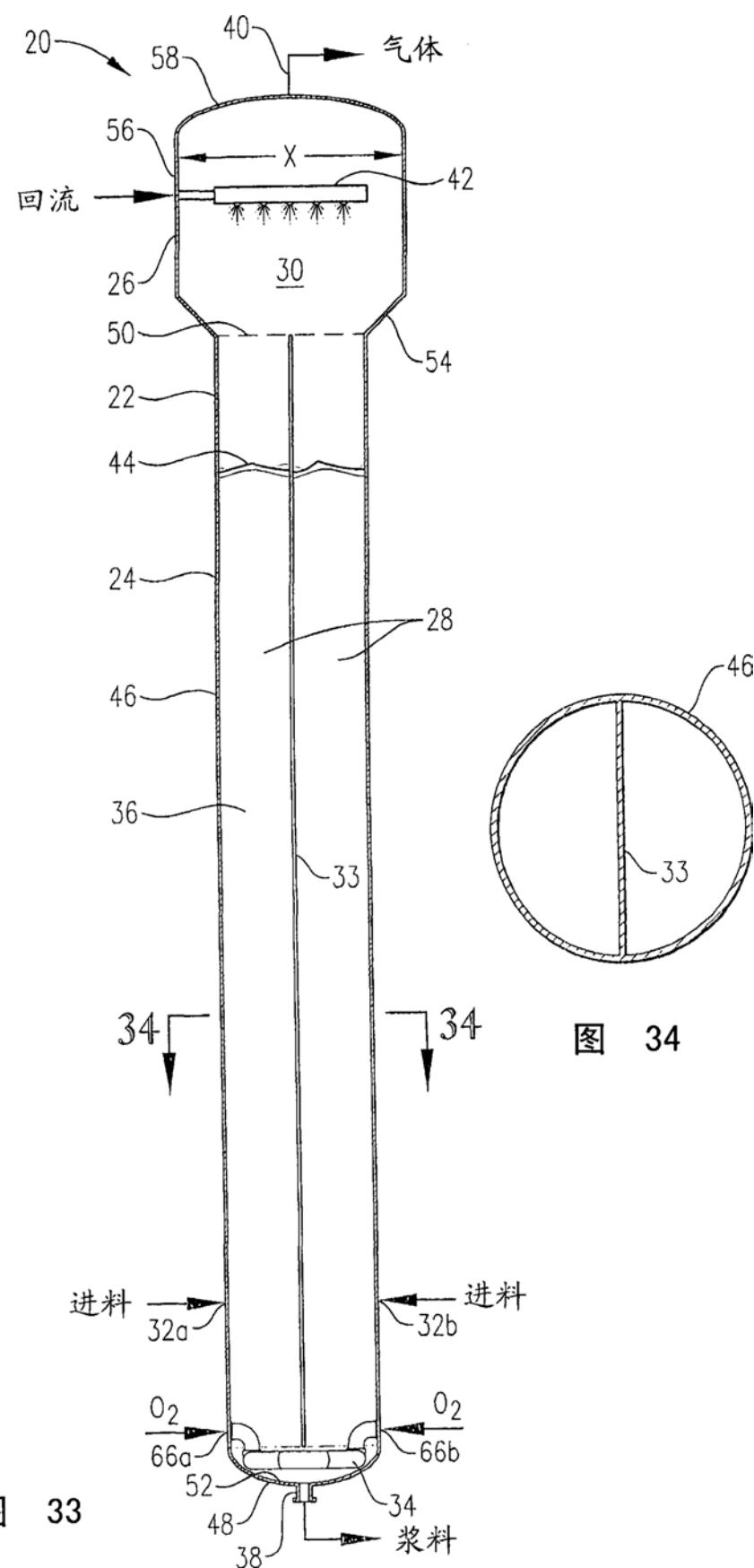


图 33

图 34

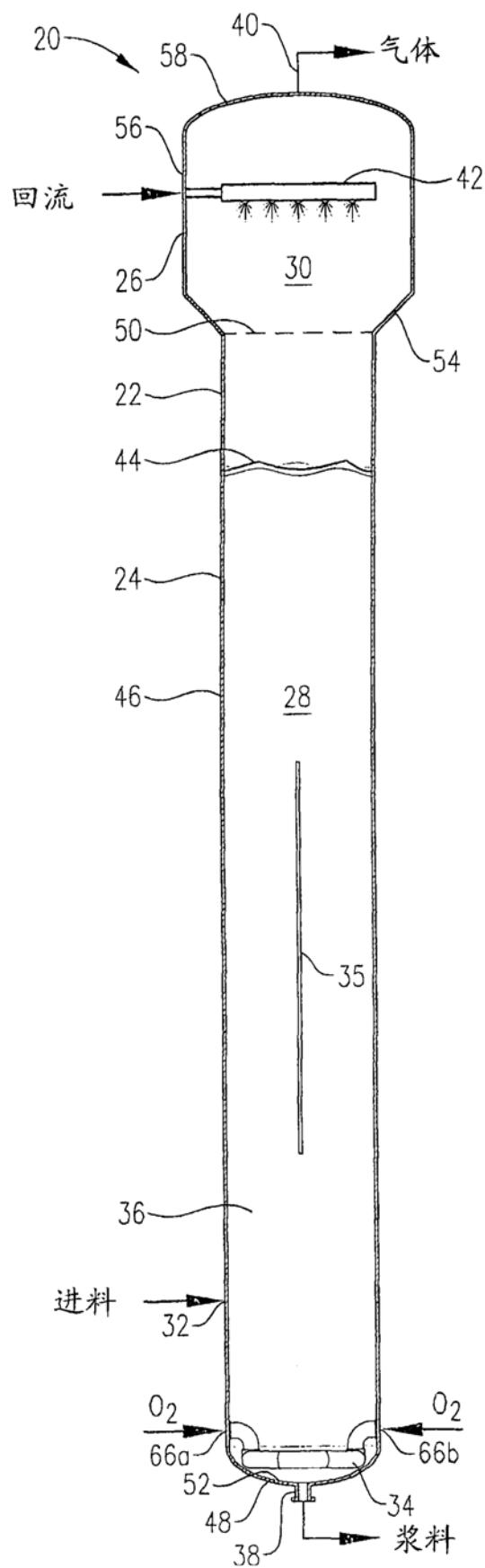
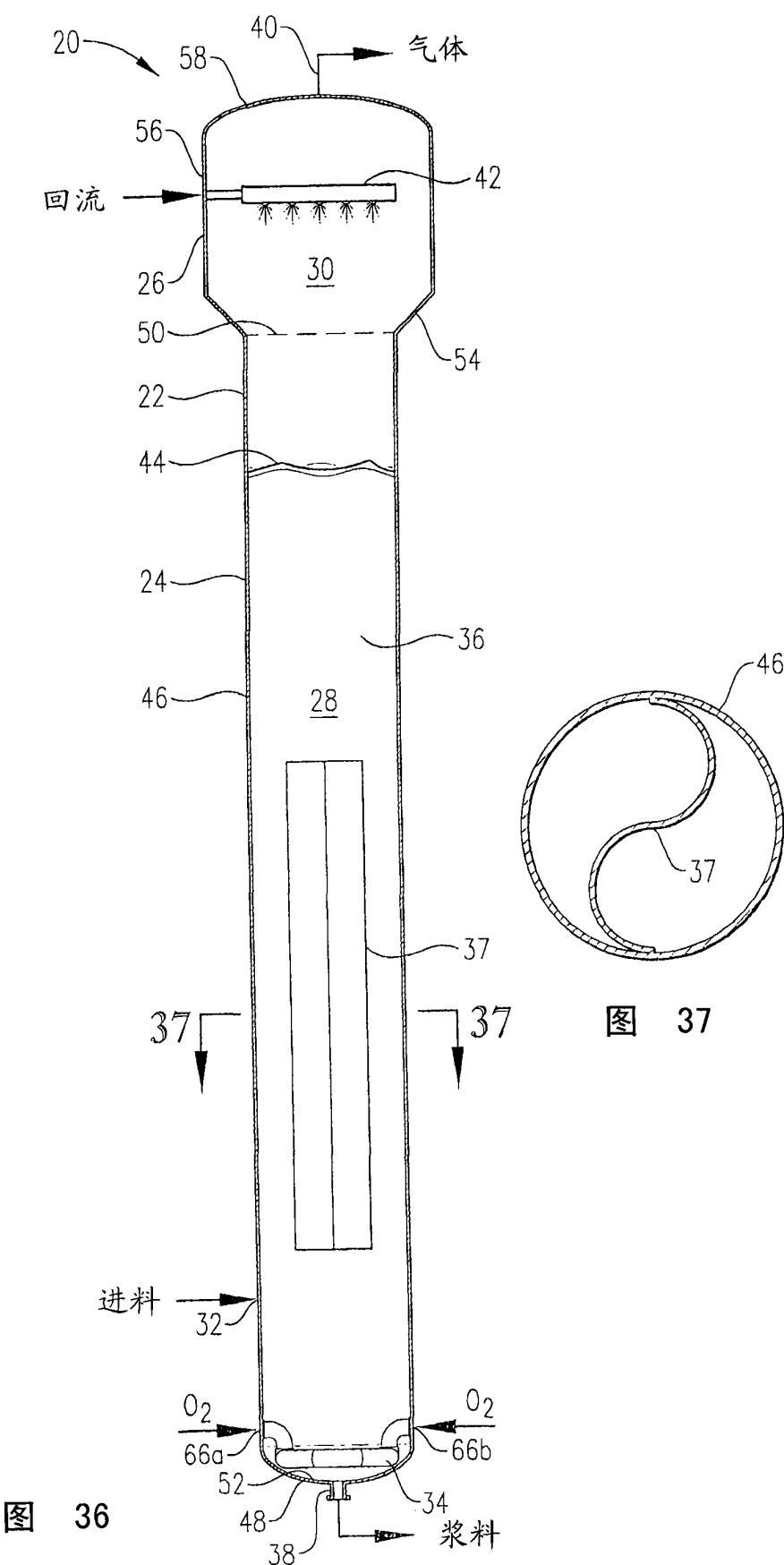


图35



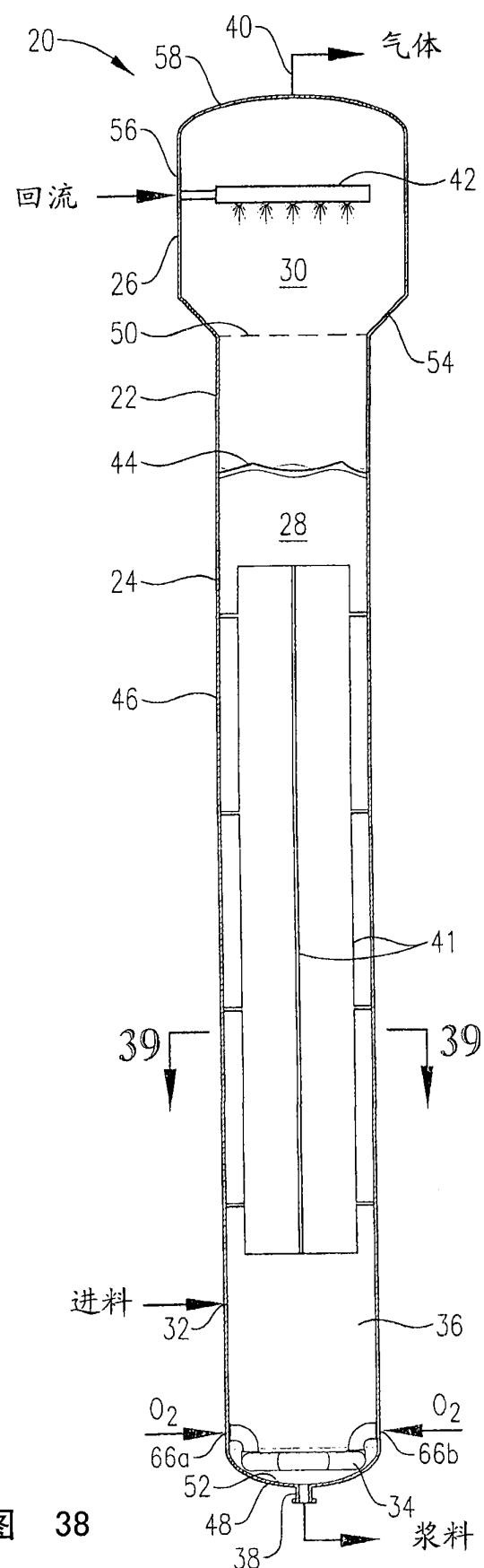


图 38

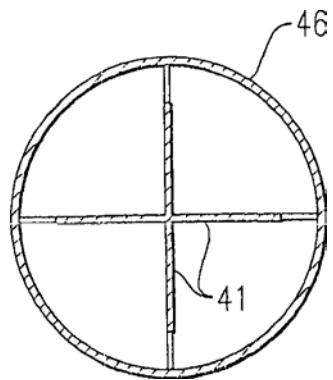
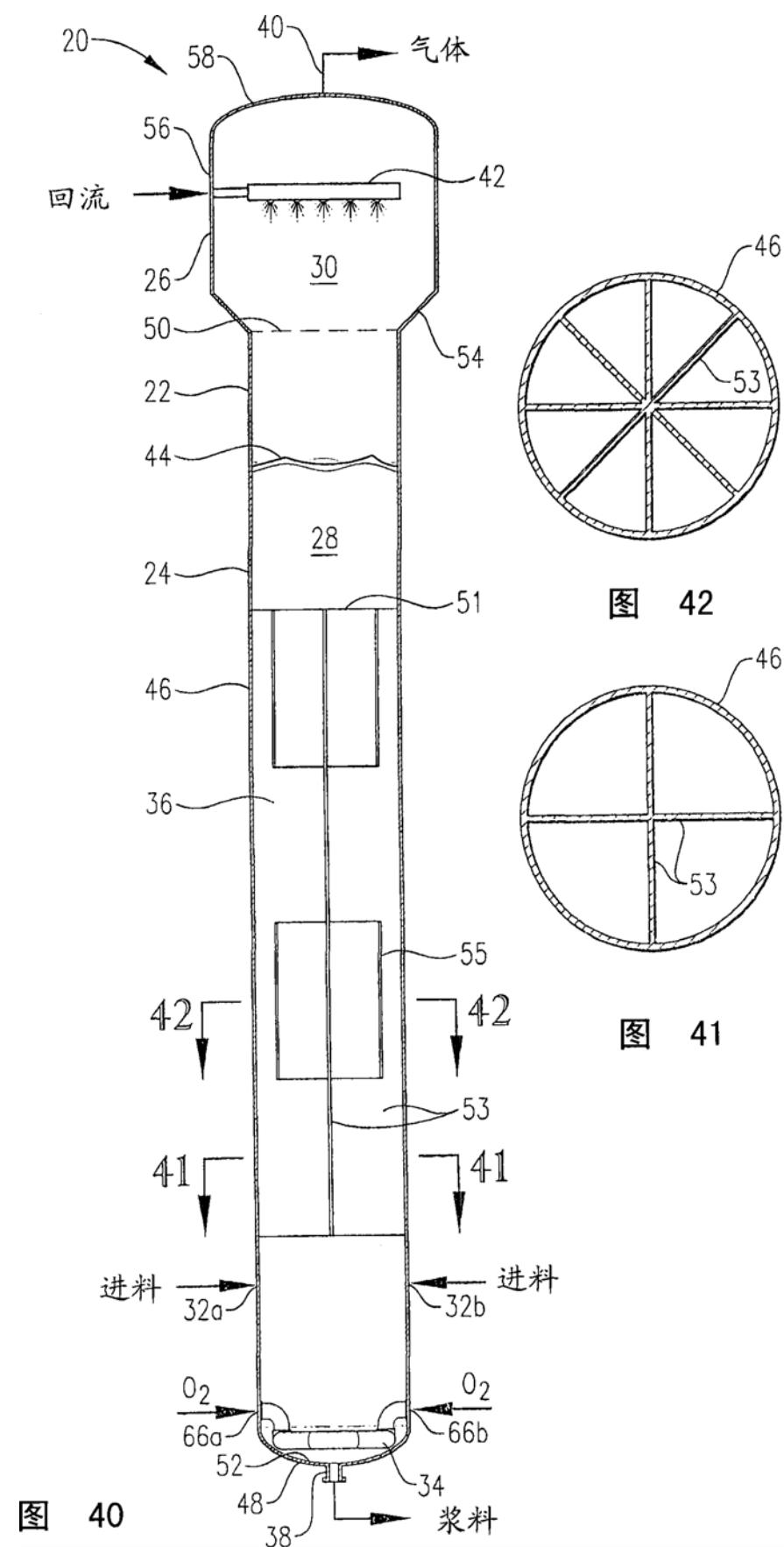


图39



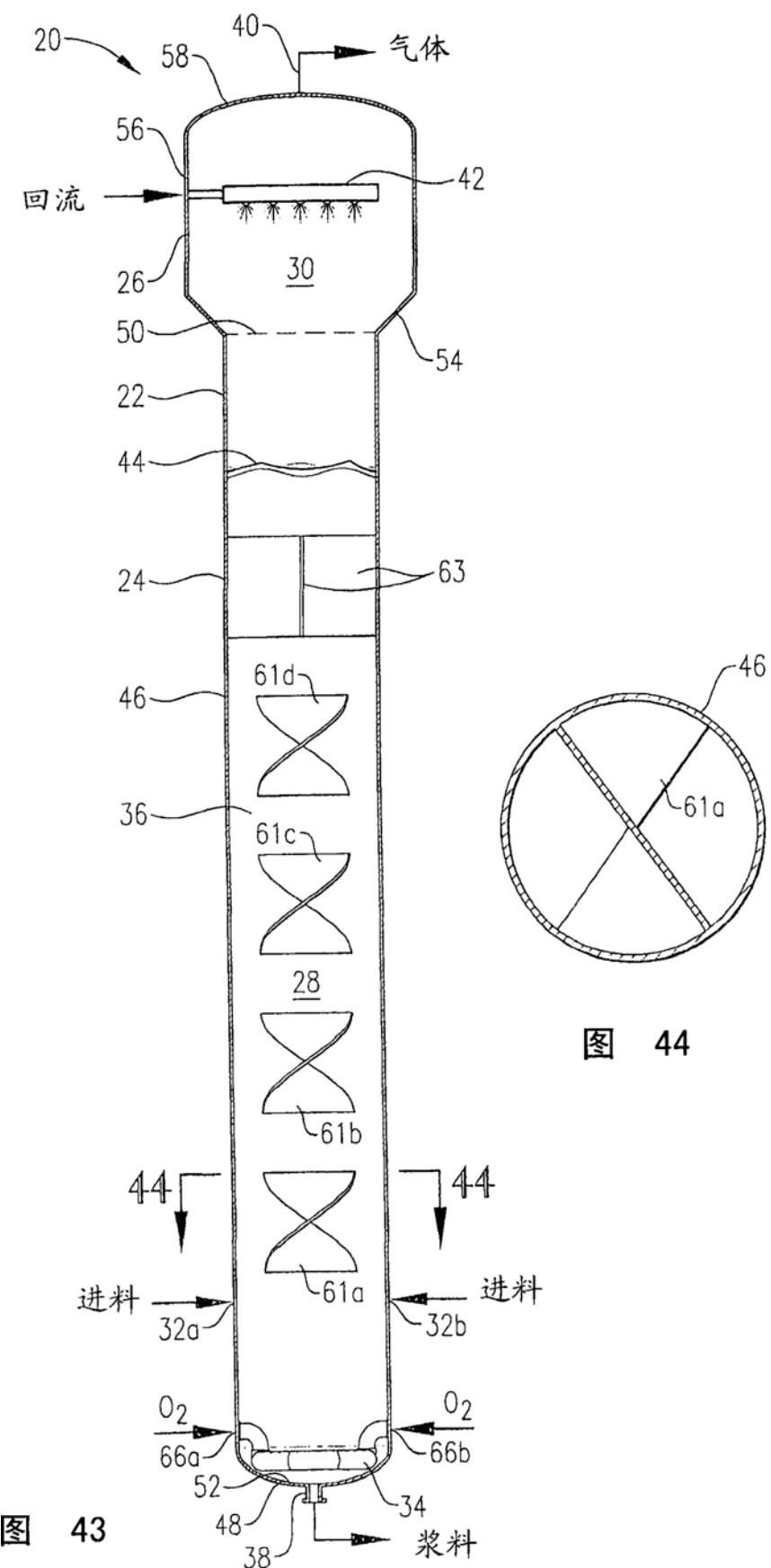


图 43

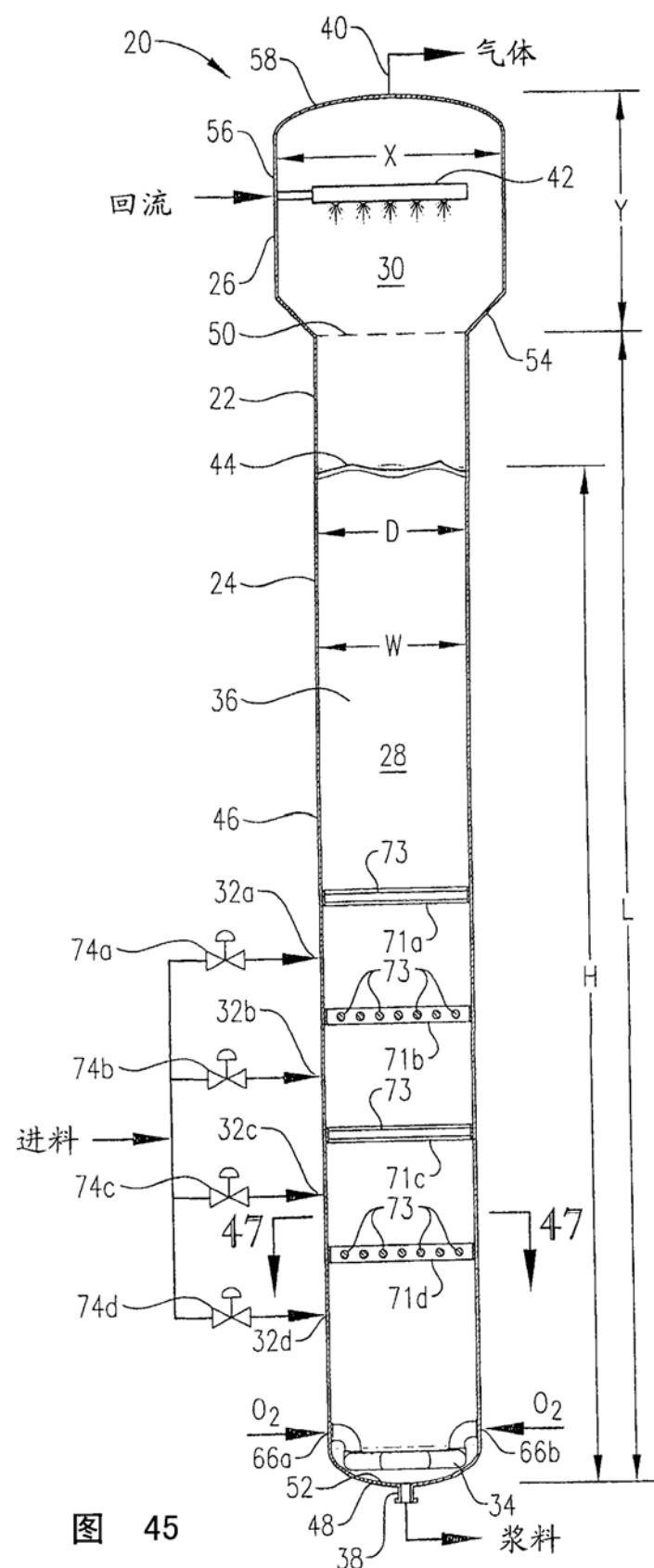


图 45

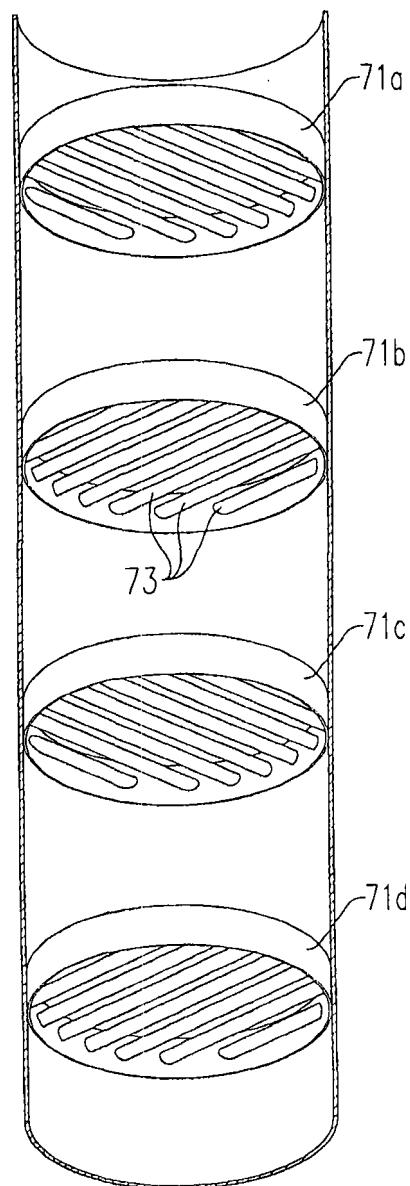


图46

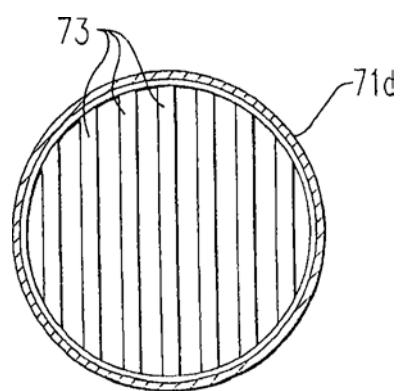


图47

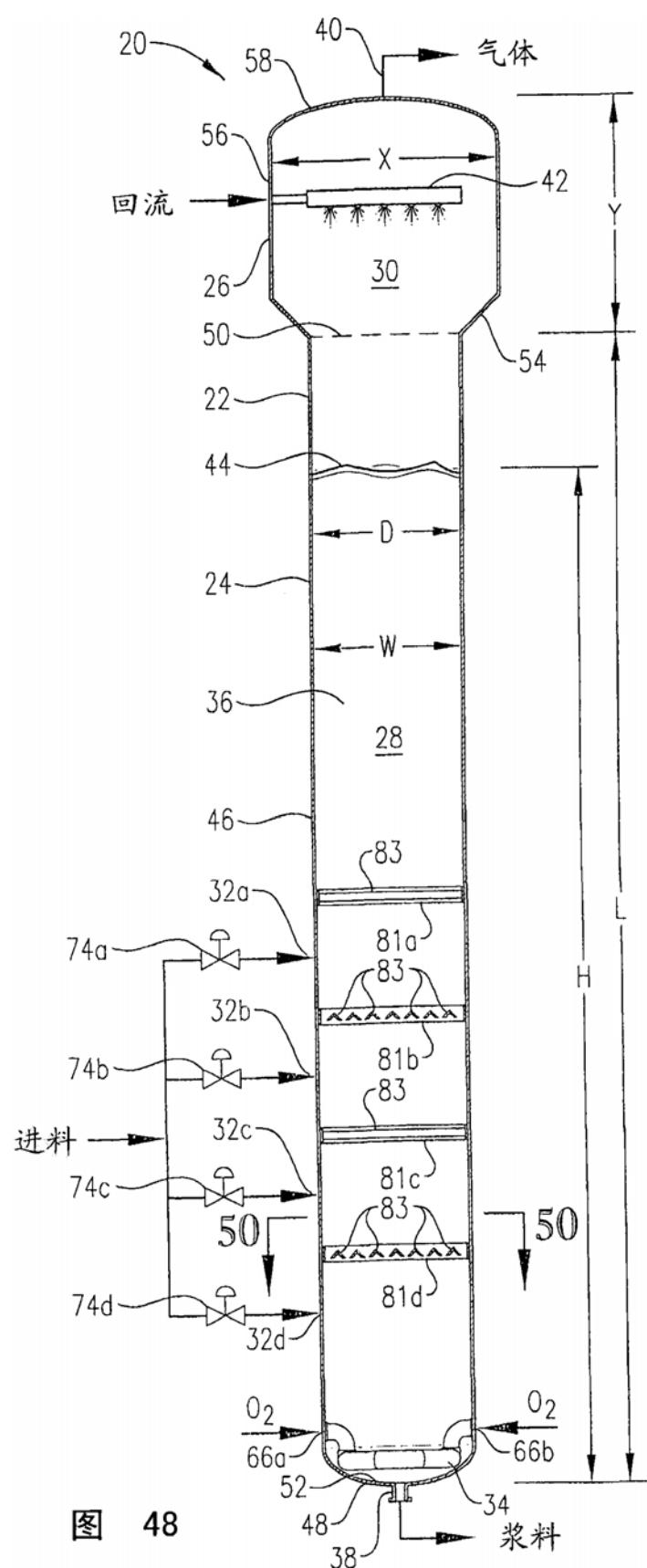


图 48

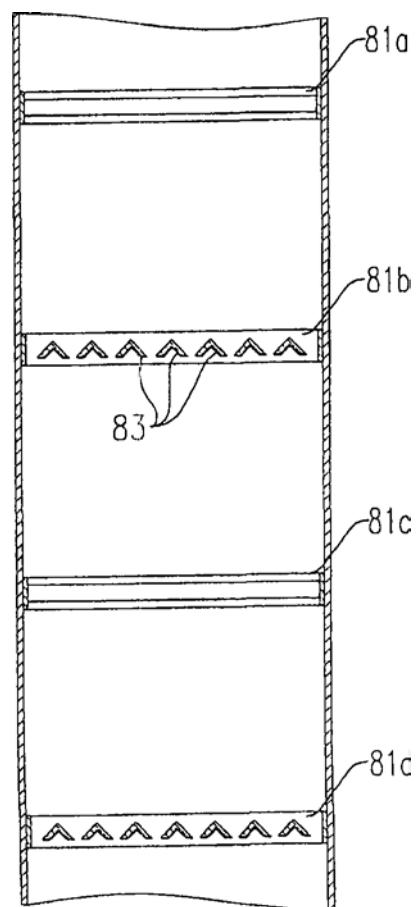


图49

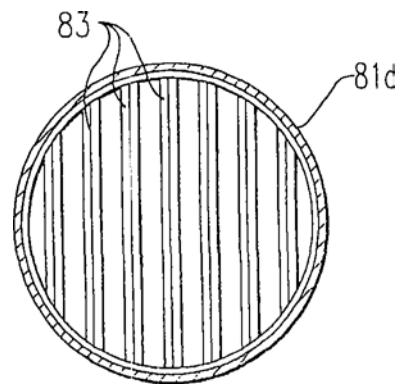


图50

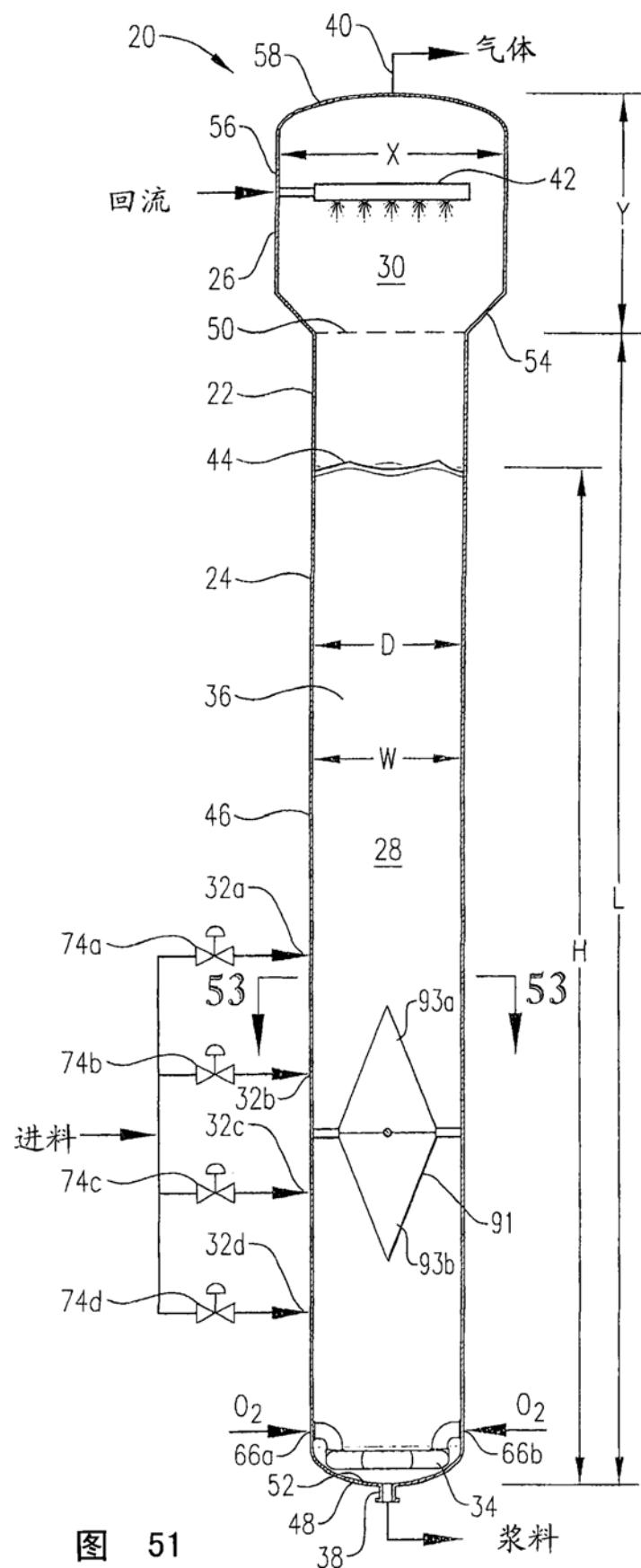


图 51

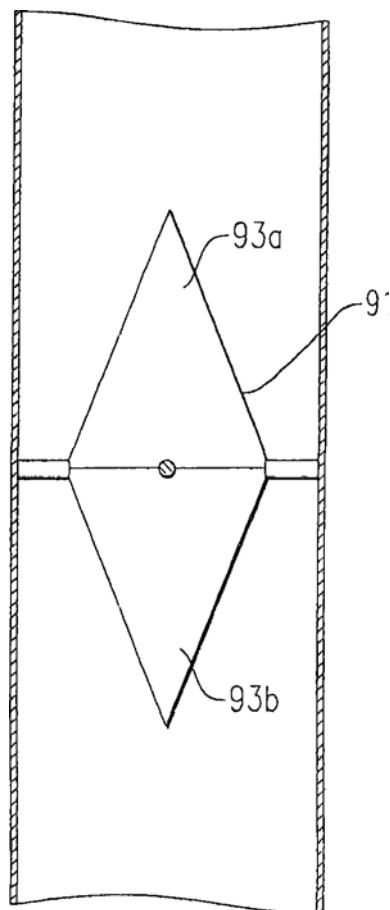


图52

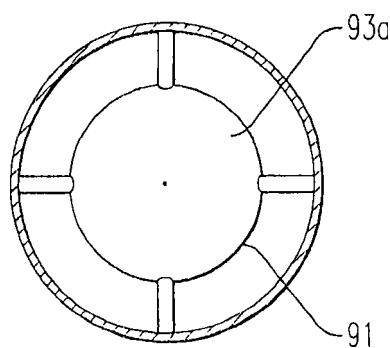


图53



图54A

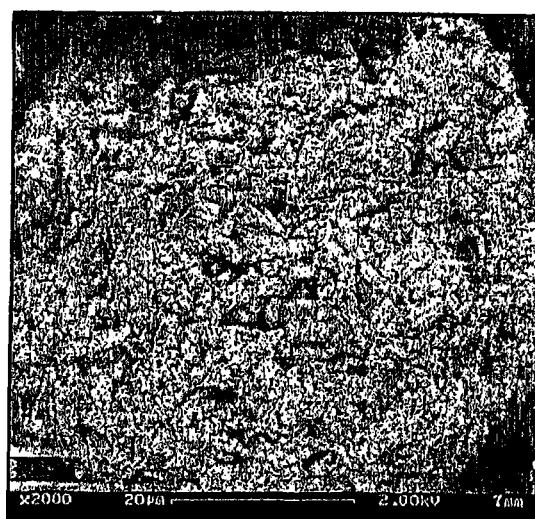


图54B

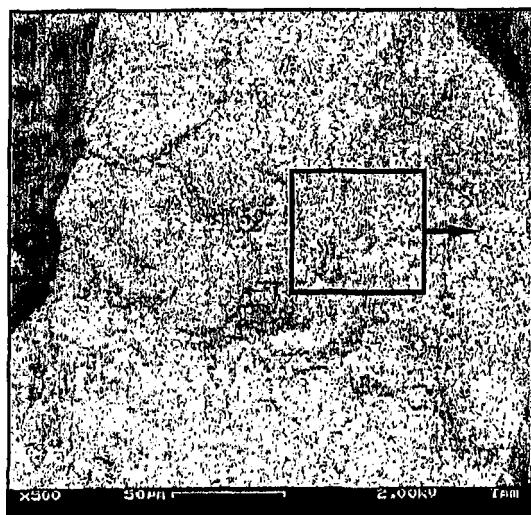


图55A

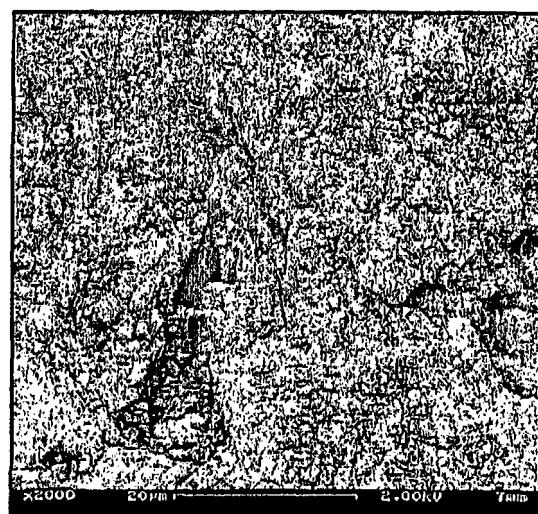
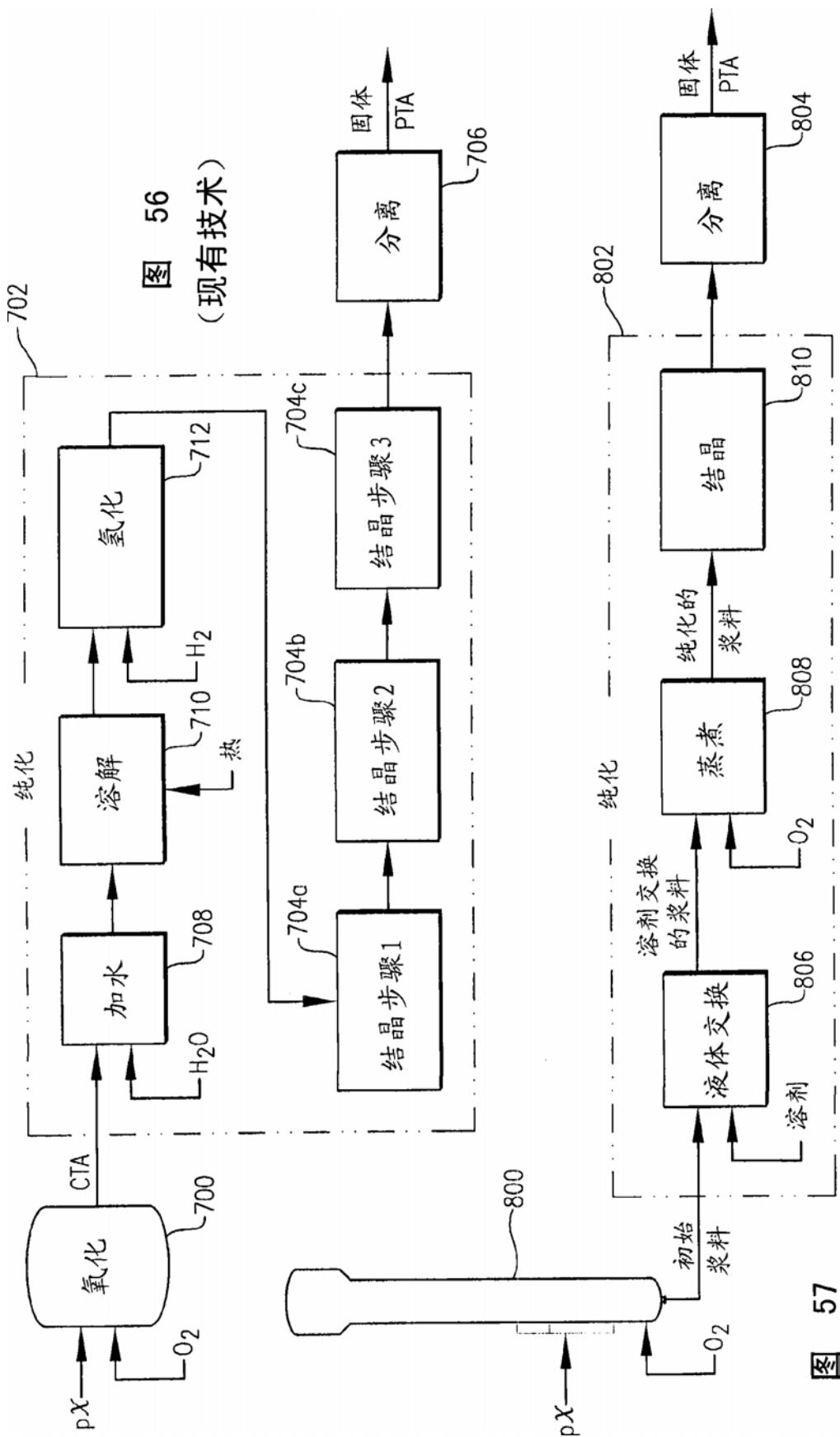


图55B



实例	px进料 kg/hr	注释	D, W, m	Ug 与#1 之比	总高度 m	L, m	UD	H, m	H/W	介质 体积 m ³	STR, kg/hr px / m ³ 介质	浆料 质量 kg	浆料 进料速率 hr	塔压降 MPa
1	7,000	已知设计	2.44	1.0	33.2	32.6	13.4	25.6	10.5	118	59	58,000	8.3	0.12
2	49,000	现有技术, 放大#1 保持 Ug, LD	6.46	1.0	88.0	86.3	13.4	67.8	10.5	2,200	22	1,100,000	22	0.33
3	49,000	现有技术, 放大#1 保持 Ug, STR	6.46	1.0	35.2	33.6	5.2	26.1	4.0	828	59	410,000	8.3	0.13
4	49,000	#3 + 新的 直立拖曳	6.46	1.0	35.2	33.6	5.2	26.3	4.1	828	59	410,000	8.3	0.13
5	49,000	#3 + 新的 折流板	6.46	1.0	35.2	33.6	5.2	26.1	4.0	828	59	410,000	8.3	0.13
6	49,000	更小的D; 更高的, 新的Ug	5.00	1.7	72.5	71.3	14.3	61.3	12.3	1,190	41	420,000	8.7	0.21
7	49,000	进一步 升高的Ug	4.60	2.0	71.9	61.2	13.3	61.2	13.3	1,000	49	320,000	6.5	0.19
8	49,000	#7 + 更高的 操作高度	4.60	2.0	71.9	61.2	13.3	63.2	13.7	1,060	46	330,000	6.8	0.20
9	49,000	#7 + 双重进料	4.60	2.0	71.9	61.2	13.3	63.7	13.8	1,070	46	340,000	6.9	0.20
10	49,000	分段的 Ug	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,080	45	400,000	8.1	0.20

Ug = 在反应介质中部高度处的气相表观速度

图 58