

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-546690

(P2008-546690A)

(43) 公表日 平成20年12月25日 (2008. 12. 25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 51/265 (2006. 01)	C O 7 C 51/265	4 H O O 6
C O 7 C 63/26 (2006. 01)	C O 7 C 63/26 E	4 H O 3 9
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 O O	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 89 頁)

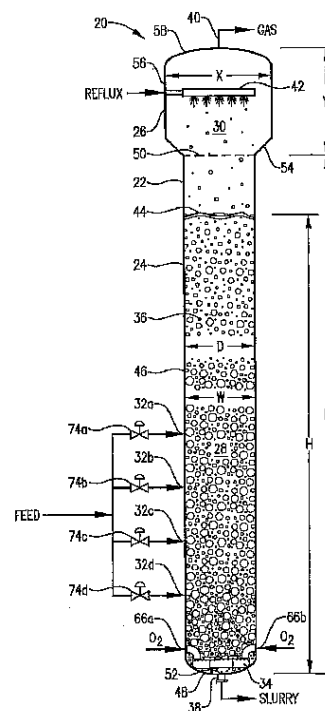
(21) 出願番号	特願2008-516890 (P2008-516890)	(71) 出願人	594055158
(86) (22) 出願日	平成18年5月24日 (2006. 5. 24)		イーストマン ケミカル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年2月13日 (2008. 2. 13)		アメリカ合衆国 3 7 6 6 2 テネシー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/020120		キングスポート ウイルコックス ドラ
(87) 国際公開番号	W02006/138029		イブ サウス 2 0 0
(87) 国際公開日	平成18年12月28日 (2006. 12. 28)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	11/154, 163		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成17年6月16日 (2005. 6. 16)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 最適化された液相酸化

(57) 【要約】

易酸化性化合物の液相酸化をより効率的かつ経済的に実施するための最適なプロセスおよび装置を開示する。このような液相酸化は気泡塔反応器内で実施し、高度に効率的な反応を比較的低温で与える。酸化される化合物がパラキシレンであり、酸化反応からの生成物が粗テレフタル酸 (C T A) である場合、このような C T A 生成物は、C T A が従来の高温酸化プロセスによって形成された場合に採用できるものよりも経済的な技術により精製および分離できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 芳香族化合物を酸化反応器に供給すること、

(b) 前記酸化反応器に含まれる多相反応媒体の液相における前記芳香族化合物の少なくとも一部の、二酸化炭素、一酸化炭素、および／または酢酸メチルを生成する酸化によって粗テレフタル酸を生成させること、ならびに

(c) 前記酸化の間、以下の特定範囲の以下の操作比率：

(i) 生成される炭素酸化物のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約 0.02 : 1 から約 0.24 : 1 の範囲に維持すること、

(i i) 生成される前記二酸化炭素のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約 0.01 : 1 から約 0.21 : 1 の範囲に維持すること、

(i i i) 生成される前記一酸化炭素のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約 0.005 : 1 から約 0.09 : 1 の範囲に維持すること、

(i v) 生成される前記酢酸メチルのモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約 0.005 : 1 から約 0.09 : 1 の範囲に維持すること、のうち 1 つ以上を維持することを含む方法。

【請求項 2】

生成される炭素酸化物のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を、約 0.02 : 1 から約 0.24 : 1 の範囲に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

生成される前記二酸化炭素のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を、約 0.01 : 1 から約 0.21 : 1 の範囲に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

生成される前記一酸化炭素のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を、約 0.005 : 1 から約 0.09 : 1 の範囲に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

生成される前記酢酸メチルのモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を、約 0.005 : 1 から約 0.09 : 1 の範囲に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

生成される炭素酸化物のモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.02 : 1 から約 0.24 : 1 の範囲に維持し、生成される前記二酸化炭素のモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.01 : 1 から約 0.21 : 1 の範囲に維持し、生成される前記一酸化炭素のモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.005 : 1 から約 0.09 : 1 の範囲に維持し、生成される前記酢酸メチルのモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.005 : 1 から約 0.09 : 1 の範囲に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記操作比率のうち少なくとも 1 つを少なくとも 12 時間維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記操作比率のうち少なくとも 2 つを少なくとも 12 時間維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記操作比率のうち少なくとも 3 つを少なくとも 12 時間維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記操作比率の全てを少なくとも 12 時間維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

生成される炭素酸化物のモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.05 : 1 から約 0.19 : 1 の範囲に維持し、生成される前記二酸化炭素のモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.04 : 1 から約 0.16 : 1 の範囲に維持し、生成される前記一酸化炭素のモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.015 : 1 から約 0.05 : 1 の範囲に維持し、生成される前記酢酸メチルのモル数の供給される前記芳香族化合物のモル数に対する前記比を約 0.01 : 1 から約 0.07 : 1 の範囲に維持する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記操作比率の全てを少なくとも 36 時間維持する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

前記芳香族化合物が、パラキシレン、メタキシレン、パラトルアルデヒド、メタトルアルデヒド、パラトルイル酸、メタトルイル酸、アセトアルデヒド、およびこれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記芳香族化合物がパラキシレンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記酸化によって前記芳香族化合物の少なくとも約 50 モルパーセントをテレフタル酸に変換させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記酸化によって前記芳香族化合物の少なくとも約 10 質量パーセントが前記反応媒体中で固体を形成する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

前記酸化が熱を発生させ、前記酸化によって発生した熱の約 50 パーセント未満を熱交換面により前記反応媒体から除去する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

酸化剤流を前記酸化反応器に供給することを含み、前記酸化剤流が約 50 モルパーセント未満の分子酸素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記酸化反応器が気泡塔反応器である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 2 0】

前記反応媒体が固相、液相および気相を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記芳香族化合物がパラキシレンであり、前記酸化によって前記パラキシレンの少なくとも約 90 モルパーセントをテレフタル酸に変換し、前記酸化によって前記パラキシレンの少なくとも約 50 質量パーセントが前記反応媒体中に固体テレフタル酸を形成し、前記酸化によって熱が発生し、前記酸化によって発生した熱の約 30 パーセント未満を熱交換面により前記反応媒体から除去し、前記方法が、酸化剤流を前記反応器に供給することを含み、前記酸化剤流が約 15 から約 30 モルパーセントの分子酸素を含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 2 2】

前記反応媒体の液相中のパラトルイル酸の濃度が約 8,000 ppmw 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

スラリーを前記酸化反応器から取出すことをさらに含み、前記スラリーが液体母液および前記粗テレフタル酸の固体粒子を含み、前記スラリーの代表試料が、組合された固体および液体のスラリー成分に基づいて、以下の特徴：

(v) 約 1,500 ppmw 未満のイソフタル酸 (IPA) を含む、

(v i) 約 500 ppmw 未満のフタル酸 (PA) を含む、

(v i i) 約 500 ppmw 未満のトリメリット酸 (TMA) を含む、

50

(v i i i) 約 2, 0 0 0 p p m w 未満の安息香酸 (B A) を含む、
のうち 1 つ以上を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記酸化反応器からの乾燥オフガス中の前記二酸化炭素の量が約 0. 1 から約 1. 5 モルパーセントの範囲であり、前記酸化反応器からの乾燥オフガス中の前記一酸化炭素の量が約 0. 0 5 から約 0. 6 モルパーセントの範囲であり、前記酸化反応器からの乾燥オフガス中の前記分子酸素の量が約 0. 1 から約 6 モルパーセントの範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記反応媒体を経由した芳香族化合物のモル残存比率が、約 9 8 から約 9 9. 9 パーセントの範囲である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 2 6】

前記酸化を、コバルトを含む触媒系の存在下で行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記触媒系が、臭素およびマンガンを含み、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記粗テレフタル酸の実質的部分が固体粒子として存在し、前記粗テレフタル酸粒子の代表試料が、以下の特徴：

(i x) 約 1 2 p p m w 未満の 4, 4 - ジカルボキシスチルベン (4, 4 - D C S) を含む、

20

(x) 約 8 0 0 p p m w 未満のイソフタル酸 (I P A) を含む、

(x i) 約 1 0 0 p p m w 未満の 2, 6 - ジカルボキシフルオレノン (2, 6 - D C F) を含む、

(x i i) 3 4 0 ナノメートルでの透過率パーセント (% T₃₄₀) が約 2 5 を超える、
のうち 1 つ以上を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記粗テレフタル酸の実質的部分が固体粒子として存在し、前記粗テレフタル酸粒子の代表試料が、本明細書で定義する時限溶解試験を受けた際に、1 分間で T H F 中に少なくとも約 5 0 0 p p m の濃度に溶解する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 0】

30

前記粗テレフタル酸の実質的部分が固体粒子として存在し、前記粗テレフタル酸の代表試料の、本明細書で定義する時限溶解モデルにより決定される時間定数 “C” が約 0. 5 逆数分を超える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記粗テレフタル酸の少なくとも一部を二次酸化反応器において酸化させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 2】

(a) 芳香族化合物を酸化反応器に供給すること、

(b) 前記芳香族化合物の少なくとも一部を、前記酸化反応器に含まれる多相反応媒体の液相において酸化させることによって粗テレフタル酸を生成させること、ならびに

40

(c) 前記酸化の間、前記芳香族化合物のモル残存比率を約 9 8 パーセント超に維持すること、
を含む方法。

【請求項 3 3】

前記モル残存比率を約 9 8. 5 から約 9 9. 8 パーセントの範囲に維持する、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記モル残存比率を約 9 9 から約 9 9. 7 パーセントの範囲に維持する、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 5】

50

前記芳香族化合物が、パラキシレン、メタキシレン、パラトルアルデヒド、メタトルアルデヒド、パラトルイル酸、メタトルイル酸、アセトアルデヒド、およびこれらの２種以上の組合せからなる群から選択される、請求項３２に記載の方法。

【請求項３６】

前記酸化によって前記芳香族化合物の少なくとも約５０モルパーセントをテレフタル酸に変換させる、請求項３２に記載の方法。

【請求項３７】

前記酸化によって前記芳香族化合物の少なくとも約１０質量パーセントが前記反応媒体中で固体を形成する、請求項３２に記載の方法。

【請求項３８】

前記酸化が熱を発生させ、前記酸化によって発生した熱の約５０パーセント未満を熱交換面により前記反応媒体から除去する、請求項３２に記載の方法。

【請求項３９】

酸化剤流を前記酸化反応器に供給することを含み、前記酸化剤流が約５０モルパーセント未満の分子酸素を含む、請求項３２に記載の方法。

【請求項４０】

前記モル残存比率を少なくとも１２時間維持する、請求項３２に記載の方法。

【請求項４１】

前記酸化反応器が気泡塔反応器である、請求項３２に記載の方法。

【請求項４２】

前記反応媒体が固相、液相および気相を含む、請求項３２に記載の方法。

【請求項４３】

前記芳香族化合物がパラキシレンであり、前記酸化によって前記パラキシレンの少なくとも約９０モルパーセントをテレフタル酸に変換させ、前記酸化によって前記パラキシレンの少なくとも約５０質量パーセントが前記反応媒体中に固体テレフタル酸を形成し、前記酸化によって熱が発生し、前記酸化によって発生した熱の約３０パーセント未満を熱交換面により前記反応媒体から除去し、前記方法が、酸化剤流を前記反応器に供給することを含み、前記酸化剤流が約１５から約３０モルパーセントの分子酸素を含み、前記モル残存比率を少なくとも３６時間維持する、請求項３２に記載の方法。

【請求項４４】

前記反応媒体の液相中のパラトルイル酸の濃度が約８，０００ppmw未満である、請求項３２に記載の方法。

【請求項４５】

前記酸化を、コバルト、臭素およびマンガンを含む触媒系の存在下で行う、請求項３２に記載の方法。

【請求項４６】

前記粗テレフタル酸の少なくとも一部を二次酸化反応器において酸化させることをさらに含む、請求項３２に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、一般的には芳香族化合物の液相の触媒酸化のための方法に関する。本発明の一側面は、ジアルキル芳香族化合物（例えばパラキシレン）の部分酸化で粗芳香族ジカルボン酸（例えば粗テレフタル酸）を生成させ、その後精製および分離を行うことに関する。本発明の他の側面は、より効率的かつ経済的な液相酸化方法を与える改善された気泡塔反応器に関する。

【背景技術】

【０００２】

液相酸化反応は、多様な既存の工業プロセスにおいて採用されている。例えば、液相酸化は、アルデヒドから酸へ（例えば、プロピオンアルデヒドからプロピオン酸へ）の酸化

10

20

30

40

50

、シクロヘキサンからアジピン酸への酸化、およびアルキル芳香族からアルコール、酸、または二塩基酸への酸化のために現在用いられている。後者の範疇（アルキル芳香族の酸化）での特に重要な工業酸化プロセスは、パラキシレンからテレフタル酸への液相接触部分酸化である。テレフタル酸は種々の用途で重要な化合物である。テレフタル酸の主な用途はポリエチレンテレフタレート（PET）の製造における原料としての用途である。PETは、ボトル、繊維およびパッケージ等の製品を製造するために世界中で大量に用いられる周知のプラスチックである。

【0003】

パラキシレンからテレフタル酸への部分酸化等の典型的な液相酸化方法において、液相供給物流および気相酸化剤流は、反応器内に導入されて反応器内で多相反応媒体を形成する。反応器内に導入される液相供給物流は、少なくとも1種の易酸化性有機化合物（例えばパラキシレン）を含み、一方、気相酸化剤流は分子酸素を含む。分子酸素の少なくとも一部は、反応媒体の液相中への気体溶解物として反応器内に導入され、酸素は液相反応に対して使用可能になる。多相反応媒体の液相が含む分子酸素の濃度が不十分である場合（すなわち、反応媒体のある部分が「酸素欠乏状態」である場合）、望ましくない副反応によって、不純物が生じる可能性があり、および／または目的の反応の速度が遅くなる可能性がある。反応媒体の液相が含む易酸化性化合物が少なすぎる場合、反応の速度が望ましくなく遅くなる場合がある。さらに、反応媒体の液相が易酸化性化合物を過剰の濃度で含む場合、さらなる望ましくない副反応が不純物を生じさせる可能性がある。

【0004】

従来の液相酸化反応器は、これに含まれる多相反応媒体を混合するための攪拌手段を備える。反応媒体の攪拌は、反応媒体の液相への分子酸素の溶解を促進するために与えられ、反応媒体の液相中の溶解した酸素の比較的均一な濃度を維持し、そして反応媒体の液相中の易酸化性有機化合物の比較的均一な濃度を維持する。

【0005】

液相酸化を受ける反応媒体の攪拌は、しばしば例えば連続攪拌タンク反応器（CSTRs）等の容器内の機械的攪拌手段により与えられる。CSTRsは反応媒体の徹底的な混合を与えることができるが、CSTRsは多くの欠点を有する。例えば、CSTRsの原価コストは、これらが高価なモータ、流体シールベアリングおよび駆動軸、ならびに／または複雑な攪拌機構を必要とするために比較的高い。さらに、従来のCSTRsの回転および／または振動している機械部品は定期的な整備を必要とする。このような整備に係る労力および操業停止時間がCSTRsの操業コストに上乗せされる。しかし定期的な整備によっても、CSTRsにおいて採用される機械的攪拌系は機械的な故障をしがちであり、比較的短期間での交換が必要な場合がある。

【0006】

気泡塔（バブルカラム）反応器は、CSTRsおよび他の機械的攪拌される酸化反応器の魅力的な代替物を提供する。気泡塔反応器は、高価で信頼性が低い機械設備を必要とせずに反応媒体の攪拌を与える。気泡塔反応器は典型的には細長い直立の反応ゾーンを含み、この中に反応媒体が含まれている。反応ゾーン内の反応媒体の攪拌は、主に反応媒体の液相を経て上がる気泡の元々の浮力により与えられる。気泡塔反応器において与えられるこの元々の浮力の攪拌により、原価コストおよび整備コストは、機械的に攪拌される反応器と比べて低減される。さらに、気泡塔反応器に関係した、駆動機械部品が実質的に存在しないことによって、機械的に故障する傾向が機械的に攪拌される反応器よりも小さい酸化系が与えられる。

【0007】

パラキシレンの液相部分酸化は従来の酸化反応器（CSTRまたは気泡塔）内で行われ、反応器から回収される製品は、典型的には粗テレフタル酸（CTA）および母液を含むスラリーである。CTAは、これをPETの製造のための原料として不適にする不純物（例えば、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、フルオレノン、および他の着色体）を比較的高いレベルで含む。よって従来の酸化反応器で製造されたCTAは、典

10

20

30

40

50

型的には、C T AをP E Tの製造に好適な精製テレフタル酸（P T A）に変換する精製工程に送られる。

【0008】

C T AをP T Aに変換するための一つの典型的な精製工程としては、以下のステップ、（１）C T A含有スラリーの母液を水に置換するステップ、（２）C T A／水スラリーを加熱してC T Aを水中に溶解させるステップ、（３）C T A／水溶液を触媒的に水素化して不純物をより望ましいおよび／または容易に分離できる化合物に変換するステップ、（４）複数の結晶化ステップを経て水素化溶液から得られたP T Aを沈殿させるステップ、および（５）結晶化したP T Aを残存液体から分離するステップ、が挙げられる。効率的ではあるが、この種の従来の精製工程は極めて高価である可能性がある。従来のC T A精製方法のコスト高に作用する個別の要因としては、例えば、C T Aの水中への溶解を促進するために必要な熱エネルギー、水素化のために必要な触媒、水素化のために必要な水素流、ある程度のテレフタル酸の水素化による収率損失、および複数ステップの結晶化のために必要な複数の容器が挙げられる。よって、水中での熱で促進される溶解、水素化、および／または複数ステップの結晶化を必要とせずに精製できるC T A製品を提供することが望ましい。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、より効率的かつ経済的な液相酸化反応器および液相酸化方法を提供することである。

20

【0010】

本発明の他の目的は、パラキシレンのテレフタル酸への液相触媒部分酸化のためのより効率的かつ経済的な反応器および方法を提供することである。本発明のさらに他の目的は、不純物の形成が低減される、改善された液相酸化反応を促進する気泡塔反応器を提供することである。

【0011】

本発明のさらに他の目的は、パラキシレンの液相酸化を経由して粗テレフタル酸（C T A）を生成させ、次いで該C T AをP T Aに精製して純粋なテレフタル酸（P T A）を生成させるための、より効率的かつ経済的な装置を提供することである。

30

【0012】

本発明のさらなる目的は、水中でのC T Aの熱で促進される溶解、溶解したC T Aの水素化、および／または該水素化されたP T Aの複数ステップの結晶化を必要とせずに、パラキシレンを酸化し、そして精製可能なC T A製品を生成させるための気泡塔反応器を提供することである。

【0013】

特許請求の範囲に規定される本発明の範囲は、以上で列挙した全ての目的を実現できる方法または装置に限定されないことに留意すべきである。むしろ、クレームされる本発明の範囲は、以上に列挙した目的の全てまたはいずれかを達成しない多様な系を包含し得る。本発明のさらなる目的および利点は、以下の詳細な説明および関連する図面を検討することにより当業者に容易に明らかとなろう。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一態様は、以下のステップ、

（a）芳香族化合物を酸化反応器に供給すること、

（b）前記酸化反応器に含まれる多相反応媒体の液相における前記芳香族化合物の少なくとも一部の酸化によって、粗テレフタル酸および１種以上の炭素酸化物を生成させること、ならびに

（c）前記酸化の間、生成する前記炭素酸化物のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約0.02：1から約0.24：1の範囲に維持すること、

50

を含む方法に関する。

【0015】

本発明の他の態様は、以下のステップ、

(a) 芳香族化合物を酸化反応器に供給すること、

(b) 前記酸化反応器に含まれる多相反応媒体の液相における前記芳香族化合物の少なくとも一部の酸化によって、粗テレフタル酸および二酸化炭素を生成させること、ならびに

(c) 前記酸化の間、生成する前記二酸化炭素のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約0.01:1から約0.21:1の範囲に維持すること、を含む方法に関する。

10

【0016】

本発明のさらに他の態様は、以下のステップ、

(a) 芳香族化合物を酸化反応器に供給すること、

(b) 前記酸化反応器に含まれる多相反応媒体の液相における前記芳香族化合物の少なくとも一部の酸化によって、粗テレフタル酸および一酸化炭素を生成させること、ならびに

(c) 前記酸化の間、生成する前記一酸化炭素のモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約0.005:1から約0.09:1の範囲に維持すること、を含む方法に関する。

20

【0017】

本発明のさらに他の態様は、以下のステップ、

(a) 芳香族化合物を酸化反応器に供給すること、

(b) 前記酸化反応器に含まれる多相反応媒体の液相における前記芳香族化合物の少なくとも一部の酸化によって、粗テレフタル酸および二酸化炭素を生成させること、ならびに

(c) 前記酸化の間、前記芳香族化合物のモル残存比率を約98パーセント超に維持すること、を含む方法に関する。

【0018】

本発明のさらなる態様は、以下のステップ、

(a) 芳香族化合物を酸化反応器に供給すること、

(b) 前記酸化反応器に含まれる多相反応媒体の液相における前記芳香族化合物の少なくとも一部の酸化によって、粗テレフタル酸および酢酸メチルを生成させること、ならびに

(c) 前記酸化の間、生成する前記酢酸メチルのモル数の、供給される前記芳香族化合物のモル数に対する比を、約0.005:1から約0.09:1の範囲に維持すること、を含む方法に関する。

30

【0019】

本発明の好ましい態様を、添付の図面を参照して、以下に詳細に説明する。

【0020】

図1は、本発明の一態様に従って構築される酸化反応器の側面図であり、詳細には供給物、酸化剤および還流の反応器内への導入、反応器内の多相反応媒体の存在、ならびに反応器の頂部および底部からのガスおよびスラリーの取出をそれぞれ示す。

40

【0021】

図2は、図3中の2-2線に沿った気泡塔反応器の底部の拡大断面図であり、詳細には酸化剤流を反応器内に導入するために用いられる酸化剤スパージャーの位置および構造を示す。

【0022】

図3は、図2の酸化剤スパージャーの上面図であり、詳細には該酸化剤スパージャーの頂部における酸化剤開口を示す。

50

【0023】

図4は、図2の酸化剤スパージャーの下面図であり、詳細には該酸化剤スパージャーの底部における酸化剤開口を示す。

【0024】

図5は、図3中の5-5線に沿った酸化剤スパージャーの側断面図であり、詳細には該酸化剤スパージャーの頂部および底部における酸化剤開口の方向を示す。

【0025】

図6は、気泡塔反応器の底部分の拡大側面図であり、詳細には垂直方向に間隔を空けた複数の位置で供給物流を反応器内に導入するための系を示す。

【0026】

図7は、図6中の7-7線に沿った上断面図であり、詳細には図6中に示す供給物導入系が供給物流を好ましい放射状の供給ゾーン(FZ)内で1より多い方位角四分円(Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4)内にどのように分配するかを示す。

【0027】

図8は、図7と同様の上断面図であるが、各々が複数の小さい供給物開口を有するものである差込チューブを用いて供給物流を反応器内に放出するための代替手段を示す。

【0028】

図9は、複数の容器の貫通を必要とせずに、垂直方向に間隔を空けた複数の位置で供給物流を反応ゾーン内に導入するための代替装置の等角図であり、詳細には供給物分配装置を酸化剤スパージャー上に少なくとも部分的に支持できることを示す。

【0029】

図10は、図9中に示す単一貫通供給物分配装置および酸化剤スパージャーの側面図である。

【0030】

図11は、図10中の11-11線に沿った上断面図であり、そしてさらに、酸化剤スパージャー上に支持された単一貫通供給物分配装置を示す。

【0031】

図12は、リング部材の底部に位置した全ての酸化剤開口を有する代替の酸化剤スパージャーの等角図である。

【0032】

図13は、図12の代替の酸化剤スパージャーの上面図である。

【0033】

図14は、図12の代替の酸化剤スパージャーの下面図であり、詳細には酸化剤流を反応ゾーン内に導入するための底部開口の位置を示す。

【0034】

図15は、図13中の15-15線に沿った酸化剤スパージャーの側断面図であり、詳細には下部酸化剤口の方向を示す。

【0035】

図16は、反応器の底部出口近傍に内部脱気容器を備えた気泡塔反応器の側面図である。

【0036】

図17は、図16の気泡塔反応器の図18中の17-17線に沿った下側部分の拡大側断面図であり、詳細には気泡塔反応器の底部出口に配置された内部脱気容器の構造を示す。

【0037】

図18は、図16中の18-18線に沿った上断面図であり、詳細には脱気容器内に配置された渦防止装置(vortex breaker)を示す。

【0038】

図19は、外部脱気容器を備えた気泡塔反応器の側面図であり、脱気容器の底部を出る脱気されたスラリーの一部を用いて、反応器の底部に連結する、内容物をなくさせるため

10

20

30

40

50

のライン (de-inventorying line) を洗い流すことができる様式を示す。

【0039】

図20は、反応器内の高い側の位置から取出された反応媒体の気相を解放するための複合型内部／外部脱気容器を備える気泡塔反応器の側面図である。

【0040】

図21は、反応器の底部近傍に代替の複合型脱気容器を備える気泡塔反応器の側面図である。

【0041】

図22は、図21の気泡塔反応器の下側部分の拡大側断面図であり、詳細には反応器の底端部を経て酸化剤流を受入れる入口管路を採用した代替の酸化剤スパージャーの使用を示す。

10

【0042】

図23は、図22と同様の拡大側断面図であり、詳細には反応器の下端部の複数の開口を経て酸化剤流を反応器内に導入するための代替手段であって、反応器内の酸化剤流をより均等に分配するための緩衝板を任意に採用するものを示す。

【0043】

図24は、反応器の上側部分から反応器の下側部分へ反応媒体の一部を再循環させることによって易酸化性化合物の分散の改善を助けるための内部流管路を採用する気泡塔反応器の側面図である。

【0044】

20

図25は、反応器の上側部分から反応器の下側部分へ反応媒体の一部を再循環させることによって易酸化性化合物の分散の改善を助けるための外部流管路を採用する気泡塔反応器の側面図である。

【0045】

図26は、酸化反応器内の易酸化性化合物の分散を改善するために使用できる水平エダクターの側断面図であり、詳細には流入液体供給物を使用して反応媒体をエダクター内に引込み供給物と反応媒体との混合物を反応ゾーン内に高速で放出するエダクターを示す。

【0046】

図27は、酸化反応器内の易酸化性化合物の分散を改善するために使用できる垂直エダクターの側断面図であり、詳細には液体供給物と入口ガスとを組合せ、かつ組合された2相流体を用いて反応媒体をエダクター内に引込み、液体供給物、入口ガスおよび反応媒体の混合物を反応ゾーン内に高速で放出するエダクターを示す。

30

【0047】

図28は、多相反応媒体を収容する気泡塔反応器の側面図であり、詳細には、反応媒体における特定の勾配を定量するために等体積の30の水平方向スライスに理論的に分割される反応媒体を示す。

【0048】

図29は、多相反応媒体を収容する気泡塔反応器の側面図であり、詳細には、実質的に異なる酸素濃度および／または酸素消費割合を有する、反応媒体の第1および第2の区別される20パーセント連続体積を示す。

40

【0049】

図30は、任意の機械的攪拌を伴うかまたは伴わず、多相反応媒体を収容する、2つ積み重なった反応容器の側面図であり、詳細には該容器が実質的に異なる酸素濃度および／または酸素消費割合を有する反応媒体の区別される20パーセント連続体積を含むことを示す。

【0050】

図31は、任意の機械的攪拌を伴うかまたは伴わず、多相反応媒体を収容する、3つ並列の反応容器の側面図であり、詳細には該容器が実質的に異なる酸素濃度および／または酸素消費割合を有する反応媒体の区別される20パーセント連続体積を含むことを示す。

【0051】

50

図 3 2 A および 3 2 B は、本発明のある態様に関して生成した粗テレフタル酸（C T A）粒子の拡大図であり、詳細には、各 C T A 粒子が複数の緩く固着した C T A サブ粒子で構成される低密度、高表面積の粒子であることを示す。

【0052】

図 3 3 A および 3 3 B は、従来生成する C T A の拡大図であり、詳細には従来の C T A 粒子が図 3 2 A および 3 2 B の本発明の C T A 粒子と比べてより大きい粒子サイズ、より低い密度、およびより低い表面積を有することを示す。

【0053】

図 3 4 は、精製テレフタル酸（P T A）を製造するための先行技術の工程の単純化された工程フロー図である。

【0054】

そして図 3 5 は、本発明のある態様に関して P T A を製造するための工程の単純化された工程フロー図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0055】

本発明のある態様は易酸化性化合物（oxidizable compound）の液相部分酸化に関する。このような酸化は、好ましくは、1 つ以上の攪拌された反応器内に含まれる多相反応媒体の液相中で行われる。好適な攪拌された反応器としては、例えば、気泡攪拌反応器（例えば気泡塔反応器）、機械的攪拌反応器（例えば連続攪拌タンク反応器）および流動攪拌反応器（例えばジェット反応器）が挙げられる。本発明のある態様において、液相酸化は、単一の気泡塔反応器内で行われる。

【0056】

本明細書で使用する用語「気泡塔反応器」は、多相反応媒体中での化学反応を促進するための反応器を意味するものとし、ここで反応媒体の攪拌は、主として反応媒体を経る気泡の上方移動により与えられる。本明細書で使用する用語「攪拌」は、反応媒体中に放散させることにより流体を流しおよび／または混合する作業を意味するものとする。ここで使用する用語「主要部」「主として」および「主に」は 50 パーセント超を意味するものとする。ここで使用する用語「機械的攪拌」は、反応媒体に逆らったまたは反応媒体中での硬いまたは柔らかい 1 つまたは複数の要素の物理的な移動による反応媒体の攪拌を意味するものとする。例えば機械的攪拌は、反応媒体中に位置する内部スターラー、パドル、バイブレーター、または音響振動板による回転、オシレーションおよび／またはバイブレーションによって与えられることができる。本明細書で使用する用語「流動攪拌（flow agitation）」は、反応媒体中の 1 種以上の流体の高速の注入および／または再循環による反応媒体の攪拌を意味するものとする。例えば、流動攪拌は、ノズル、エジェクター（ejector）および／またはエダクター（eductor）によって与えられることができる。

【0057】

本発明の好ましい態様において、酸化の間における気泡塔反応器内の反応媒体の攪拌の約 40 パーセント未満が機械的攪拌および／または流動攪拌によって与えられ、より好ましくは攪拌の約 20 パーセント未満が機械的攪拌および／または流動攪拌によって与えられ、そして最も好ましくは攪拌の 5 パーセント未満が機械的攪拌および／または流動攪拌によって与えられる。好ましくは、酸化の間に多相反応媒体に与えられる機械的攪拌および／または流動攪拌の量は、反応媒体 1 立方メートル当たり約 3 キロワット未満、より好ましくは 1 立方メートル当たり約 2 キロワット未満、および最も好ましくは 1 立方メートル当たり約 1 キロワット未満である。

【0058】

ここで図 1 を参照し、好ましい気泡塔反応器 20 が、反応区画 24 および解放区画（disengagement section）26 を有する容器シェル 22 を含むように示される。反応区画 24 は内部の反応ゾーン 28 を規定し、一方解放区画 26 は内部の解放ゾーン 30 を規定する。主に液相の供給物流は供給物入口 32 a, b, c, d を経由して反応ゾーン 28 内に導入する。主に気相の酸化剤流は反応ゾーン 28 の下側部分に位置する酸化剤スパージャ

10

20

30

40

50

ー 3 4 を経由して反応ゾーン 2 8 内に導入する。液相供給物流および気相酸化剤流は共同して反応ゾーン 2 8 内に多相反応媒体 3 6 を形成する。多相反応媒体 3 6 は液相および気相を含む。より好ましくは、多相反応媒体 3 6 は固相、液相および気相の成分を有する 3 相媒体を含む。反応媒体 3 6 の固相成分は、反応媒体 3 6 の液相中で起こる酸化反応の結果として好ましくは反応ゾーン 2 8 内に沈殿する。気泡塔反応器 2 0 は、反応ゾーン 2 8 の底部近傍に位置するスラリー出口 3 8 および解放ゾーン 3 0 の頂部近傍に位置するガス出口 4 0 を含む。反応媒体 3 6 の液相および固相の成分を含むスラリー流出物は、反応ゾーン 2 8 からスラリー出口 3 8 経由で取出し、一方、主に気体状の流出物は、解放ゾーン 3 0 からガス出口 4 0 経由で取出す。

【 0 0 5 9 】

供給物入口 3 2 a, b, c, d を経由して気泡塔反応器 2 0 に導入される液相供給物流は、好ましくは易酸化性化合物、溶媒および触媒系を含む。

【 0 0 6 0 】

液相供給物流中に存在する易酸化性化合物は、好ましくは少なくとも 1 つのヒドロカルビル基を含む。より好ましくは、易酸化性化合物は芳香族化合物である。さらにより好ましくは、易酸化性化合物は、少なくとも 1 つの付加ヒドロカルビル基または少なくとも 1 つの付加置換ヒドロカルビル基または少なくとも 1 つの付加ヘテロ原子または少なくとも 1 つの付加カルボン酸官能基 ($-COOH$) を有する芳香族化合物である。さらにより好ましくは、易酸化性化合物は、少なくとも 1 つの付加ヒドロカルビル基または少なくとも 1 つの付加置換ヒドロカルビル基であって各付加基が 1 から 5 の炭素原子を含むもの、を有する芳香族化合物である。さらにより好ましくは、易酸化性化合物は、正に 2 つの付加基であって、各付加基が正に 1 の炭素原子を含みかつメチル基および／または置換メチル基および／または高々 1 つのカルボン酸基からなるものを有する芳香族化合物である。さらにより好ましくは、易酸化性化合物は、パラキシレン、メタキシレン、パラトルアルデヒド、メタトルアルデヒド、パラトルイル酸、メタトルイル酸および／またはアセトアルデヒドである。最も好ましくは、易酸化性化合物はパラキシレンである。

【 0 0 6 1 】

ここで規定される「ヒドロカルビル基」は、水素原子または他の炭素原子のみに結合した少なくとも 1 の炭素原子である。ここで規定される「置換ヒドロカルビル基」は、少なくとも 1 のヘテロ原子および少なくとも 1 の水素原子に結合した少なくとも 1 の炭素原子である。ここで規定される「ヘテロ原子」は、炭素原子および水素原子を除く全ての原子である。ここで規定される芳香族化合物は、好ましくは少なくとも 6 の炭素原子を有し、さらにより好ましくは環の部分として炭素原子のみを有する芳香環を含む。このような芳香環の好適な例としては、これらに限定するものではないが、ベンゼン、ビフェニル、テルフェニル、ナフタレン、および他の炭素系融合芳香環が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

易酸化性化合物の好適な例としては、脂肪族炭化水素（例えば、アルカン、分岐アルカン、環状アルカン、脂肪族アルケン、分岐アルケンおよび環状アルケン）；脂肪族アルデヒド（例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、および n -ブチルアルデヒド）；脂肪族アルコール（例えば、エタノール、イソプロパノール、 n -プロパノール、 n -ブタノール、およびイソブタノール）；脂肪族ケトン（例えば、ジメチルケトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、およびイソプロピルメチルケトン）；脂肪族エステル（例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル）；脂肪族ペルオキシド、過酸およびヒドロペルオキシド（例えば、 t -ブチルヒドロペルオキシド、過酢酸、およびジ- t -ブチルヒドロペルオキシド）；上記の脂肪族種プラス他のヘテロ原子の組合せである基を有する脂肪族化合物（例えば、ナトリウム、臭素、コバルト、マンガンおよびジルコニウムと組合せた、炭化水素、アルデヒド、アルコール、ケトン、エステル、ペルオキシド、過酸および／またはヒドロペルオキシドの 1 以上の分子セグメントを含む脂肪族化合物）；1 つ以上の付加ヒドロカルビル基を有する種々のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル、テルフェニルおよび他の芳香族基（例えば、トルエン、エチル

10

20

30

40

50

ベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、ネオペンチルベンゼン、パラキシレン、メタキシレン、オルトキシレン、トリメチルベンゼンの全ての異性体、テトラメチルベンゼンの全ての異性体、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、エチルメチルベンゼンの全ての異性体、ジエチルベンゼンの全ての異性体、エチルジメチルベンゼンの全ての異性体、ジメチルナフタレンの全ての異性体、エチルメチルナフタレンの全ての異性体、ジエチルナフタレンの全ての異性体、ジメチルビフェニルの全ての異性体、エチルメチルビフェニルの全ての異性体、およびジエチルビフェニルの全ての異性体、スチルベンで1つ以上の付加ヒドロカルビル基を有するもの、フルオレンで1つ以上の付加ヒドロカルビル基を有するもの、アントラセンで1つ以上の付加ヒドロカルビル基を有するもの、ならびにジフェニルエタンで1つ以上の付加ヒドロカルビル基を有するもの）；
1つ以上の付加ヒドロカルビル基および／または1つ以上の付加ヘテロ原子を有する種々のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル、テルフェニルおよび他の芳香族基であって、他の複数原子または複数原子の複数基に接続し得るもの（例えば、フェノール、メチルフェノールの全ての異性体、ジメチルフェノールの全ての異性体、ナフトールの全ての異性体、ベンジルメチルエーテル、ブロモフェノールの全ての異性体、ブロモベンゼン、アルファプロモトルエン等のプロモトルエンの全ての異性体、ジブロモベンゼン、ナフテン酸コバルト、およびブロモビフェニルの全ての異性体）；1つ以上の付加ヒドロカルビル基および／または1つ以上の付加ヘテロ原子および／または1つ以上の付加置換ヒドロカルビル基を有する種々のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル、テルフェニルおよび他の芳香族基（例えば、ベンズアルデヒド、ブロモベンズアルデヒドの全ての異性体、アルファプロモトルアルデヒドの全ての異性体等の臭素化トルアルデヒドの全ての異性体、ヒドロキシベンズアルデヒドの全ての異性体、ブロモヒドロキシベンズアルデヒドの全ての異性体、ベンゼンジカルボキシアルデヒドの全ての異性体、ベンゼントリカルボキシアルデヒドの全ての異性体、パラトルアルデヒド、メタトルアルデヒド、オルトトルアルデヒド、トルエンジカルボキシアルデヒドの全ての異性体、トルエントリカルボキシアルデヒドの全ての異性体、トルエンテトラカルボキシアルデヒドの全ての異性体、ジメチルベンゼンジカルボキシアルデヒドの全ての異性体、ジメチルベンゼントリカルボキシアルデヒドの全ての異性体、トリメチルベンゼントリカルボキシアルデヒドの全ての異性体、エチルトルアルデヒドの全ての異性体、トリメチルベンゼンジカルボキシアルデヒドの全ての異性体、テトラメチルベンゼンジカルボキシアルデヒド、ヒドロキシメチルベンゼン、ヒドロキシメチルトルエンの全ての異性体、ヒドロキシメチルプロモトルエンの全ての異性体、ヒドロキシメチルトルアルデヒドの全ての異性体、ヒドロキシメチルプロモトルアルデヒドの全ての異性体、ベンジルヒドロペルオキシド、ベンゾイルヒドロペルオキシド、トリルメチルヒドロペルオキシドの全ての異性体、およびメチルフェノールメチルヒドロペルオキシドの全ての異性体）；1つ以上の付加選択基であって、選択基とはヒドロカルビル基および／または付加ヘテロ原子および／または置換ヒドロカルビル基および／またはカルボン酸基および／またはペルオキシ酸基を意味するものを有する種々のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル、テルフェニルおよび他の芳香族基（例えば、安息香酸、パラトルイル酸、メタトルイル酸、オルトトルイル酸、エチル安息香酸の全ての異性体、プロピル安息香酸の全ての異性体、ブチル安息香酸の全ての異性体、ペンチル安息香酸の全ての異性体、ジメチル安息香酸の全ての異性体、エチルメチル安息香酸の全ての異性体、トリメチル安息香酸の全ての異性体、テトラメチル安息香酸の全ての異性体、ペンタメチル安息香酸の全ての異性体、ジエチル安息香酸の全ての異性体、ベンゼンジカルボン酸の全ての異性体、ベンゼントリカルボン酸の全ての異性体、メチルベンゼンジカルボン酸の全ての異性体、ジメチルベンゼンジカルボン酸の全ての異性体、メチルベンゼントリカルボン酸の全ての異性体、プロモ安息香酸の全ての異性体、ジプロモ安息香酸の全ての異性体、アルファプロモトルイル酸等のプロモトルイル酸の全ての異性体、トリル酢酸、ヒドロキシ安息香酸の全ての異性体、ヒドロキシメチル安息香酸の全ての異性体、ヒドロキシトルイル酸の全ての異性体、ヒドロキシメチルトルイル酸の全ての異性体、ヒドロキシメチルベンゼンジカ

10

20

30

40

50

ルボン酸の全ての異性体、ヒドロキシプロモ安息香酸の全ての異性体、ヒドロキシプロモトルイル酸の全ての異性体、ヒドロキシメチルプロモ安息香酸の全ての異性体、カルボキシベンズアルデヒドの全ての異性体、ジカルボキシベンズアルデヒドの全ての異性体、過安息香酸、ヒドロペルオキシメチル安息香酸の全ての異性体、ヒドロペルオキシメチルヒドロキシ安息香酸の全ての異性体、ヒドロペルオキシカルボニル安息香酸の全ての異性体、ヒドロペルオキシカルボニルトルエンの全ての異性体、メチルビフェニルカルボン酸の全ての異性体、ジメチルビフェニルカルボン酸の全ての異性体、メチルビフェニルジカルボン酸の全ての異性体、ビフェニルトリカルボン酸の全ての異性体、1つ以上の付加選択基を有するスチルベン全ての異性体、1つ以上の付加選択基を有するフルオレノンの全ての異性体、1つ以上の付加選択基を有するナフタレンの全ての異性体、ベンジル、1つ以上の付加選択基を有するベンジルの全ての異性体、ベンゾフェノン、1つ以上の付加選択基を有するベンゾフェノンの全ての異性体、アントラキノン、1つ以上の付加選択基を有するアントラキノンの全ての異性体、1つ以上の付加選択基を有するジフェニルエタンの全ての異性体、ベンゾクマリン、および1つ以上の付加選択基を有するベンゾクマリンの全ての異性体)が挙げられる。

10

【0063】

液相供給物流中に存在する易酸化性化合物が通常、の固体化合物(すなわち、標準温度および標準圧力において固体)である場合、易酸化性化合物は反応ゾーン28内に導入される際に溶媒中に実質的に溶解していることが好ましい。大気圧での易酸化性化合物の沸点は、約50℃以上であることが好ましい。より好ましくは、易酸化性化合物の沸点は約80から約400℃の範囲であり、そして最も好ましくは、125から155℃の範囲である。液相供給物中に存在する易酸化性化合物の量は、好ましくは約2から約40質量パーセントの範囲であり、より好ましくは約4から約20質量パーセントの範囲であり、そして最も好ましくは6から15質量パーセントの範囲である。

20

【0064】

ここで、液相供給物中に存在する易酸化性化合物は2種以上の異なる易酸化性化学物質の組合せを含んでも良いことを確認しておく。これらの2種以上の異なる化学物質は、液相供給物流中に入り混じって供給でき、または複数の供給物流中で別個に供給されても良い。例えば、パラキシレン、メタキシレン、パラトルアルデヒド、パラトルイル酸およびアセトアルデヒドを含む易酸化性化合物は、単一の入口または複数の別個の入口を経由して反応器に供給されても良い。

30

【0065】

液相供給物流中に存在する溶媒は、好ましくは酸成分および水成分を含む。溶媒は好ましくは液相供給物流中に約60から約98質量パーセントの範囲、より好ましくは約80から約96質量パーセントの範囲、そして最も好ましくは85から94質量パーセントの範囲の濃度で存在する。溶媒の酸成分は、好ましくは、主として、1~6の炭素原子、より好ましくは2の炭素原子を有する有機低分子量モノカルボン酸である。最も好ましくは、溶媒の酸成分は主として酢酸である。好ましくは、酸成分は、溶媒の約75質量パーセント以上、より好ましくは溶媒の約80質量パーセント以上、そして最も好ましくは溶媒の85から98質量パーセントを構成し、残りは主として水である。気泡塔反応器20内に導入される溶媒は、例えばパラトルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)、安息香酸、パラトルイル酸、パラトルイルアルデヒド、アルファ-プロモパラトルイル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、多環芳香族化合物および/または浮遊粒状物等の少量の不純物を含むことができる。気泡塔反応器20内に導入される溶媒中の不純物の全量は約3質量パーセント未満であることが好ましい。

40

【0066】

液相供給物流中に存在する触媒系は、好ましくは、均一で、易酸化性化合物の(部分酸化等の)酸化を促進することが可能な液相触媒系である。より好ましくは、触媒系は、少なくとも1種の多官能遷移金属を含む。さらにより好ましくは、多官能遷移金属はコバル

50

トを含む。さらにより好ましくは、触媒系はコバルトおよび臭素を含む。最も好ましくは、触媒系はコバルト、臭素およびマンガンを含む。

【0067】

触媒系中にコバルトが存在する場合、液相供給物流中に存在するコバルトの量は、反応媒体36の液相中のコバルト濃度が100万分の約300から約6,000質量部(ppmw)の範囲、より好ましくは約700から約4,200ppmwの範囲、および最も好ましくは1,200から3,000ppmwの範囲に維持することが好ましい。触媒系中に臭素が存在する場合、液相供給物流中に存在する臭素の量は、反応媒体36の液相中の臭素濃度が約300から約5,000ppmwの範囲、より好ましくは約600から約4,000ppmwの範囲、および最も好ましくは900から3,000ppmwの範囲に維持することが好ましい。触媒系中にマンガンが存在する場合、液相供給物流中に存在するマンガンの量は、反応媒体36の液相中のマンガン濃度が約20から約1,000ppmwの範囲、より好ましくは約40から約500ppmwの範囲、最も好ましくは50から200ppmwの範囲に維持することが好ましい。

【0068】

上に示した、反応媒体36の液相中のコバルト、臭素および／またはマンガンの濃度は、時間平均および体積平均基準で表されている。ここで用いる用語「時間平均」は、少なくとも100秒間の連続した時間にわたって様に行った少なくとも10測定の平均を意味するものとする。ここで用いる用語「体積平均」は、所定体積にわたり均一な3次元間隔で行った少なくとも10測定の平均を意味するものとする。

【0069】

反応ゾーン28内に導入される触媒系中のコバルトの臭素に対する質量比(Co:Br)は、好ましくは約0.25:1から約4:1の範囲、より好ましくは約0.5:1から約3:1の範囲、および最も好ましくは0.75:1から2:1の範囲である。反応ゾーン28内に導入される触媒系中のコバルトのマンガンの質量比(Co:Mn)は、好ましくは約0.3:1から約40:1の範囲、より好ましくは、約5:1から約30:1の範囲、および最も好ましくは10:1から25:1の範囲である。

【0070】

気泡塔反応器20内に導入される液相供給物流は、例えばトルエン、エチルベンゼン、パラトルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)、安息香酸、パラトルイル酸、パラトルイルアルデヒド、アルファブロモパラトルイル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、多環芳香族化合物および／または浮遊粒状物等の少量の不純物を含むことができる。気泡塔反応器20がテレフタル酸の生成のために採用される場合、メタキシレンおよびオルトキシレンもまた考えられる不純物である。気泡塔反応器20内に導入される液相供給物流中の不純物の全量は、約3質量パーセント未満であることが好ましい。

【0071】

図1は、易酸化性化合物、溶媒および触媒系と一緒に混合し、単一の供給物流として気泡塔反応器20内に導入する態様を示すが、本発明のこれに代わる態様では、易酸化性化合物、溶媒および触媒を別個に気泡塔反応器20内に導入することができる。例えば、溶媒および触媒の1または2以上の入口から離れた入口を経由して、純粋なパラキシレン流を気泡塔反応器20内に供給することが可能である。

【0072】

酸化剤スパージャー34を経由して気泡塔反応器20内に導入される主に気相の酸化剤流は、分子酸素(O₂)を含む。好ましくは、該酸化剤流は約5から約40モルパーセントの範囲の分子酸素、より好ましくは約15から約30モルパーセントの範囲の分子酸素、および最も好ましくは18から24モルパーセントの範囲の分子酸素を含む。酸化剤流の残部は、窒素等、酸化に対して不活性である1種または複数種の気体を主に含むことが好ましい。より好ましくは、酸化剤流は本質的に分子酸素と窒素とからなる。最も好ましくは、酸化剤流は約21モルパーセントの分子酸素と約78から約81モルパーセントの

窒素とを含む乾燥空気である。本発明のこれに代わる態様では、酸化剤流は、実質的に純粋な酸素を含むことができる。

【0073】

重ねて図1を参照するに、気泡塔反応器20は、好ましくは、反応媒体36の上面44の上に配置された還流分配器42を備える。還流分配器42を操作して、主に液相の還流の液滴を当該分野で公知の任意の液滴形成の手段により解放ゾーン30内に導入できる。より好ましくは、還流分配器42は、反応媒体36の上面44に向かって下方に方向付けられた液滴のスプレーを生成させる。好ましくは、液滴のこの下方スプレーは、解放ゾーン30の最大水平断面積の少なくとも約50パーセントに作用（すなわち関与および影響）する。より好ましくは、液滴のスプレーは解放ゾーン30の最大水平断面積の少なくとも約75パーセントに作用する。最も好ましくは、液滴のスプレーは解放ゾーン30の最大水平断面積の少なくとも90パーセントに作用する。この下方液体還流スプレーは、反応媒体36の上面44におけるまたは上面44の上での発泡の防止の助けとすることができ、かつ、ガス出口40に向かって流れる、上方に移動する気体中に同伴された任意の液体またはスラリーの液滴を解放する助けとすることもできる。さらに液体還流は、ガス出口40を経由して解放ゾーン30から取出された気体状の流出物中に存在する粒状物および潜在的に沈殿する化合物（例えば、溶解した安息香酸、パラトルイル酸、4-CBA、テレフタル酸、および触媒金属塩）の量を低減するように働いても良い。加えて、還流液滴の解放ゾーン30内への導入は、蒸留作用により、ガス出口40を経由して取出される気体状の流出物の組成を調整するために用いることができる。

【0074】

還流分配器42を経由して気泡塔反応器20内に導入される液体還流は、好ましくは、供給物入口32a, b, c, dを経由して気泡塔反応器20内に導入される液相供給物流の溶媒成分とほぼ同じ組成を有する。よって、液体還流は、酸成分および水を含むことが好ましい。還流の酸成分は、好ましくは1-6の炭素原子、より好ましくは2の炭素原子を有する低分子量の有機モノカルボン酸である。最も好ましくは、還流の酸成分は酢酸である。好ましくは、酸成分は、還流の少なくとも約75質量パーセント、より好ましくは還流の少なくとも約80質量パーセント、および最も好ましくは還流の85から98質量パーセントを構成し、残部は水である。還流は典型的には液相供給物流中の溶媒と実質的に同じ組成を有するため、この記載が反応器内に導入される「全溶媒」に関する場合、このような「全溶媒」は、還流および供給物流の溶媒部分の両者を含むものとする。

【0075】

気泡塔反応器20内での液相酸化の間、供給物、酸化剤および還流が実質的に連続的に反応ゾーン28内に導入する一方、気体およびスラリーの流出物流が実質的に連続的に反応ゾーン28から取出すことが好ましい。ここで用いる用語「実質的に連続的に」は、中断が10分未満である少なくとも10時間の間を意味するものとする。酸化の間、易酸化性化合物（例えばパラキシレン）は実質的に連続的に、少なくとも毎時約8,000キログラムの速度、より好ましくは毎時約13,000から約80,000キログラムの範囲の速度、さらにより好ましくは毎時約18,000から約50,000キログラムの範囲の速度、および最も好ましくは毎時22,000から30,000キログラムの範囲の速度で反応ゾーン28内に導入することが好ましい。通常、流入する供給物、酸化剤および還流の流速は実質的に不変であることが好ましいが、本発明のある態様は、混合および物質移動を改善するために、流入する供給物、酸化剤および／または還流をパルス状にすることを意図することをここで注記する。流入する供給物、酸化剤および／または還流をパルス状の様式で導入する場合、これらの流速は、ここに列挙される定常状態の流速の約0から約500パーセントの範囲、より好ましくはここに列挙される定常状態の流速の約30から約200パーセントの範囲、および最も好ましくはここに列挙される定常状態の流速の80から120パーセントの範囲で変化することが好ましい。

【0076】

気泡塔酸化反応器20内での反応の平均空時速度（space-time rate）（STR）は、

単位時間当たりの反応媒体 36 の単位体積当たりの供給される易酸化性化合物の質量（例えば、時間当たり、立方メートル当たりの供給されるパラキシレンのキログラム）として規定される。従来の用法では、製品に変換されない易酸化性化合物の量は、典型的には、S T R を算出する前に供給物流中の易酸化性化合物の量から差し引かれることになる。しかし、ここで好適なものとされる易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の多くについて変換および収率は典型的には高く、そしてここでの用語を上述のように規定することが便宜的である。特に資源コストおよび操業在庫という理由で、通常、反応は高 S T R で実施することが好ましい。しかし、反応を次第に高くなる S T R で実施すると、部分酸化の質または収率に影響する場合がある。易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の S T R が、時間当たり立方メートル当たり約 25 キログラムから時間当たり立方メートル当たり約 400 キログラムの範囲、より好ましくは時間当たり立方メートル当たり約 30 キログラムから時間当たり立方メートル当たり約 250 キログラムの範囲、さらにより好ましくは時間当たり立方メートル当たり約 35 キログラムから時間当たり立方メートル当たり約 150 キログラムの範囲、および最も好ましくは時間当たり立方メートル当たり 40 キログラムから時間当たり立方メートル当たり 100 キログラムの範囲である場合、気泡塔反応器 20 は特に有用である。

10

【0077】

気泡塔酸化反応器 20 内の酸素 S T R は、単位時間当たりに反応媒体 36 の単位体積当たりで消費される分子酸素の質量（例えば時間当たり立方メートル当たりで消費される分子酸素のキログラム）として規定される。特に資源コストおよび溶媒の酸化消費という理由で、通常、反応は高い酸素 S T R で実施することが好ましい。しかし、反応を次第に高くなる酸素 S T R で実施すると、部分酸化の質または収率が場合により低下する。理論に拘束するつもりはないが、このことは場合によっては界面領域における気相から液体中への、従ってバルク液体中への、分子酸素の移動速度に関係すると考えられる。過度に高い酸素 S T R は、場合によっては、反応媒体のバルク液相中に溶解した酸素の量が過度に低くなることにつながる。

20

【0078】

包括 (global) 平均酸素 S T R は、反応媒体 36 の全体積で単位時間当たりに消費される全ての酸素の質量（例えば、時間当たりに立方メートル当たりで消費される分子酸素のキログラム）としてここで規定する。気泡塔反応器 20 は、包括平均酸素 S T R が、時間当たり立方メートル当たり約 25 キログラムから時間当たり立方メートル当たり約 400 キログラムの範囲、より好ましくは時間当たり立方メートル当たり約 30 キログラムから時間当たり立方メートル当たり約 250 キログラムの範囲、さらにより好ましくは時間当たり立方メートル当たり約 35 キログラムから時間当たり立方メートル当たり約 150 キログラムの範囲、および最も好ましくは時間当たり立方メートル当たり 40 キログラムから時間当たり立方メートル当たり 100 キログラムの範囲である場合に特に有用である。

30

【0079】

気泡塔反応器 20 内での酸化の間、（供給物および還流の両者による）全溶媒の質量流量の、反応ゾーン 28 に入る易酸化性化合物の質量流量に対する比は、約 2 : 1 から約 50 : 1 の範囲、より好ましくは約 5 : 1 から約 40 : 1 の範囲、および最も好ましくは 7 . 5 : 1 から 25 : 1 の範囲に維持することが好ましい。好ましくは、供給物流の部分として導入される溶媒の質量流量の、還流の部分として導入される溶媒の質量流量に対する比は、約 0 . 5 : 1 から還流の流れが全くないという範囲、より好ましくは約 0 . 5 : 1 から約 4 : 1 の範囲、さらにより好ましくは約 1 : 1 から約 2 : 1 の範囲、および最も好ましくは 1 . 25 : 1 から 1 . 5 : 1 の範囲に維持することが好ましい。

40

【0080】

気泡塔反応器 20 内での液相酸化の間、酸化剤流は、ストイキオメトリー下で要求される酸素よりも幾分過剰の分子酸素を与える量で気泡塔反応器 20 内に導入することが好ましい。具体的な易酸化性化合物での最良の結果のために必要な過剰の分子酸素の量は、液相酸化の全体的な経済性に作用する。気泡塔反応器 20 内での液相酸化の間、酸化剤流の

50

質量流量の、反応器 20 に入る易酸化性有機化合物（例えばパラキシレン）の質量流量に対する比は、約 0.5 : 1 から約 20 : 1、より好ましくは約 1 : 1 から約 10 : 1 の範囲、および最も好ましくは 2 : 1 から 6 : 1 の範囲に維持することが好ましい。

【0081】

重ねて図 1 を参照するに、気泡塔反応器 20 内に導入される供給物、酸化剤、および還流は共同して多相反応媒体 36 の少なくとも一部を形成する。反応媒体 36 は、好ましくは、固相、液相および気相を含む 3 相媒体である。上記のように、易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の酸化は主に反応媒体 36 の液相で起こる。よって、反応媒体 36 の液相は、溶解した酸素および易酸化性化合物を含む。気泡塔反応器 20 内で起こる酸化反応の発熱性状は、供給物入口 32 a, b, c, d を経由して導入される溶媒（例えば酢酸および水）の一部を沸騰／蒸発させる。よって、反応器 20 内の反応媒体 36 の気相は、主として、蒸発した溶媒、および酸化剤流の溶解しておらず反応していない部分で形成される。先行技術に係る特定の酸化反応器は、反応媒体を加熱または冷却するために熱交換チューブ／フィン（fin）を採用する。しかし、このような熱交換構造は、ここに記載される本発明の反応および方法では望ましくない場合がある。よって、気泡塔反応器 20 は、反応媒体 36 に接しかつ時間平均の熱流速の平方メートル当たり 30,000 ワット超を示すような表面を実質的に含まないことが好ましい。加えて、反応媒体 36 の反応の時間平均の熱の約 50 パーセント未満が熱交換表面により除去されることが好ましく、より好ましくは反応の熱の約 30 パーセント未満が熱交換表面により除去され、そして最も好ましくは反応の熱の約 10 パーセント未満が熱交換表面により除去される。

【0082】

反応媒体 36 の液相中の溶解した酸素の濃度は、気相からの物質移動の速度と液相中での反応消費速度との間の動的平衡（すなわち、供給される気相中の分子酸素の分圧は、溶解した酸素の供給速度における 1 つの要因であり溶解した酸素の上限濃度の制限に作用するのであるが、これによって単純に設定されるのではない）である。溶解した酸素の量は局所的に変化し、気泡界面近傍ではより高い。大局的に、溶解した酸素の量は反応媒体 36 の種々の領域における需給率のバランスに依存する。時間的に、溶解した酸素の量は、化学的消費速度と比べたときの気体と液体との混合の均一性に依存する。反応媒体 36 の液相における溶解した酸素の供給および溶解した酸素に対する需要を適切に合致させるための設計において、反応媒体 36 の液相中の時間平均のおよび体積平均の酸素濃度は、約 1 ppm モル（molar）超、より好ましくは約 4 から約 1,000 ppm モルの範囲、さらにより好ましくは約 8 から約 500 ppm モルの範囲、および最も好ましくは 12 から 120 ppm モルの範囲に維持することが好ましい。

【0083】

気泡塔反応器 20 内で行う液相酸化反応は、好ましくは、固体を生成する沈殿反応である。より好ましくは、気泡塔反応器 20 内で行う液相酸化によって、反応ゾーン 28 内に導入された易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の少なくとも約 10 質量パーセントが反応媒体 36 内で固体化合物（例えば、粗テレフタル酸粒子）を形成する。さらにより好ましくは、液相酸化によって、易酸化性化合物の少なくとも約 50 質量パーセントが反応媒体 36 内で固体化合物を形成する。最も好ましくは、液相酸化によって、易酸化性化合物の少なくとも約 90 質量パーセントが反応媒体 36 内で固体化合物を形成する。反応媒体 36 中の固体の全量は、時間平均のおよび体積平均のベースで約 3 質量パーセント超であることが好ましい。より好ましくは、反応媒体 36 中の固体の全量は、約 5 から約 40 質量パーセントの範囲、さらにより好ましくは約 10 から約 35 質量パーセントの範囲、および最も好ましくは 15 から 30 質量パーセントの範囲に維持されることが好ましい。気泡塔反応器 20 内で生成する酸化生成物（例えばテレフタル酸）の実質的部分は、反応媒体 36 の液相中に溶解したままではなく反応媒体 36 中に固体として存在することが好ましい。反応媒体 36 中に存在する固相の酸化生成物の量は、好ましくは、反応媒体 36 中の全酸化生成物（固相および液相）の少なくとも約 25 質量パーセント、より好ましくは反応媒体 36 中の全酸化生成物の少なくとも約 75 質量パーセント、および最も好ましく

は反応媒体 36 中の全酸化生成物の少なくとも 95 質量パーセントである。反応媒体 36 中の固体の量に対して上記で与えられる数値範囲は、気泡塔反応器 20 の起動の、停止のまたは準最適の操作でなく、実質的に連続的な時間にわたる気泡塔 20 の実質的に定常状態の操作に当てはまる。反応媒体 36 中の固体の量は重量法により測定する。この重量法においては、スラリーのそれぞれの部分を反応媒体から取出して計量する。反応媒体中に存在する全ての気-液分離が十分に維持される条件で、沈降またはろ過により、沈殿した固体の損失なく効率的に、そして固体部分とともに残るのは初期の液体質量の約 10 パーセント未満として、固体部分からフリーの液体を取出す。固体上に残留している液体を、固体の昇華なく効率的に蒸発乾固する。固体の残留部分を計量する。固体部分の質量の、元のスラリー部分の質量に対する比が、固体の留分であり、典型的にはパーセントとして表される。

10

【0084】

気泡塔反応器 20 内で行う沈殿反応は、反応媒体 36 に接する特定の堅固な構造の表面上の汚染（すなわち固体の蓄積）の原因となる可能性がある。よって、本発明のある態様では、気泡塔反応器 20 が内部熱交換構造、攪拌構造またはバッフル構造を反応ゾーン 28 内に実質的に含まないことが好ましい。このような構造は汚染の傾向を有するからである。反応ゾーン 28 内に内部構造が存在する場合、顕著な量の上方に向いた平坦な表面領域を含む外面を内部構造が有さないようにすることが望ましい。このような上方に向いた平坦な表面は、汚染の傾向を高度に有するからである。よって、何らかの内部構造が反応ゾーン 28 内に存在する場合、このような内部構造の上方に向いた露出した外面の面積全体の約 20 パーセント未満が、水平から約 15 度未満に含まれる略平坦の表面で形成されることが好ましい。

20

【0085】

重ねて図 1 を参照するに、気泡塔反応器 20 の物理形態は、不純物の発生を最小限にしつつ易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の最適化された酸化を与えるのに役立つ。容器シェル 22 の細長い反応区画 24 は、略円筒型の主体 46 および下頂部 48 を含むことが好ましい。反応ゾーン 28 の上端部は、円筒型の主体 46 の頂部を横切って伸びた水平面 50 によって規定される。反応ゾーン 28 の下端部 52 は、下部ヘッド 48 の最下内表面によって規定される。典型的には、反応ゾーン 28 の下端部 52 は、スラリー出口 38 のための開口に隣接して位置する。よって、気泡塔反応器 20 内に規定される細長い反応ゾーン 28 は、反応ゾーン 28 の上端部 50 から下端部 52 に、円筒型の主体 46 の伸長軸に沿って測定される最大長さ「L」を有する。反応ゾーン 28 の長さ「L」は、好ましくは、約 10 から約 100 メートルの範囲、より好ましくは約 20 から約 75 メートルの範囲、および最も好ましくは 25 から 50 メートルの範囲である。反応ゾーン 28 は、典型的には円筒型の主体 46 の最大内径と等しい最大直径（幅）「D」を有する。反応ゾーン 28 の最大直径「D」は、好ましくは約 1 から約 12 メートル、より好ましくは約 2 から約 10 メートル、さらにより好ましくは約 3.1 から約 9 メートルであり、そして最も好ましくは 4 から 8 メートルである。本発明の好ましい態様では、反応ゾーン 28 は、長さ-対-直径の「L : D」比が約 6 : 1 から約 30 : 1 の範囲である。さらにより好ましくは、反応ゾーン 28 の L : D 比は、約 8 : 1 から約 20 : 1 の範囲である。最も好ましくは、反応ゾーン 28 の L : D 比は、9 : 1 から 15 : 1 の範囲である。

30

40

【0086】

上記のように、気泡塔反応器 20 の反応ゾーン 28 は、多相反応媒体 36 を受入れる。反応媒体 36 は、反応ゾーン 28 の下端部 52 と合致する底端部および上面 44 に位置する頂端部を有する。反応媒体 36 の上面 44 は、反応ゾーン 28 の内容物が気相連続状態から液相連続状態に移行する垂直（vertical）位置で反応ゾーン 28 を横断する水平面に沿って規定される。上面 44 は、好ましくは、反応ゾーン 28 の内容物の薄い水平方向スライス of 局所的な時間平均のガスホールドアップが 0.9 である垂直方向位置に配置される。

【0087】

50

反応媒体 36 は、その上端部と下端部との間で測定される最大高さ「H」を有する。反応媒体 36 の最大幅「W」は、典型的には円筒型主体 46 の最大直径「D」と等しい。気泡塔反応器 20 内での液相酸化の間、H は L の約 60 から約 120 パーセント、より好ましくは L の約 80 から約 110 パーセント、および最も好ましくは L の 85 から 100 パーセントに維持されることが好ましい。本発明の好ましい態様では、反応媒体 36 の高さ一対一幅の「H：W」比は約 3：1 超である。より好ましくは、反応媒体 36 の H：W 比は約 7：1 から約 25：1 の範囲である。さらにより好ましくは、反応媒体 36 の H：W 比は約 8：1 から約 20：1 の範囲である。最も好ましくは、反応媒体 36 の H：W 比は 9：1 から 15：1 の範囲である。本発明のある態様では、 $L = H$ および $D = W$ であり、これによりここで L および D に与える種々の寸法または比もまた H および W に該当し、逆もまた同様である。

10

【0088】

本発明の態様に関して与えられる比較的高い L：D 比および H：W 比は、本発明の装置の幾つかの重要な利点に寄与し得る。以下でさらに詳細に述べるように、より高い L：D 比および H：W 比は、以下に述べる特定の他の特徴と同様に、反応媒体 36 中の分子酸素および／または易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の濃度において有利な垂直勾配をもたらすことができることが見出された。全体的に比較的均一な濃度を有する良好に混合された反応媒体を支持する従来の見識に反し、酸素および／または易酸化性化合物の濃度の垂直方向の段階分けが、より効率的かつ経済的な反応を促進することを見出した。反応媒体 36 の頂部近傍の酸素および易酸化性化合物の濃度を最小化することは、未反応酸素および未反応易酸化性化合物が上側のガス出口 40 を経て損失することの回避を助けることができる。しかし、反応媒体 36 全体で易酸化性化合物および未反応酸素の濃度が低い場合には、酸化の割合および／または選択性は低減する。よって、分子酸素および／または易酸化性化合物の濃度は、反応媒体 36 の底部近傍において反応媒体 36 の頂部近傍よりも顕著に高いことが好ましい。

20

【0089】

加えて、高い L：D 比および H：W 比は、反応媒体 36 の底部の圧力が反応媒体 36 の頂部の圧力よりも実質的に大きくなる原因となる。この垂直圧力勾配は、反応媒体 36 の高さおよび密度の結果である。この垂直圧力勾配のある利点は、容器の底部での高い圧力が、浅い反応器において同程度の温度および塔頂圧力で別の実現できるものよりも大きい酸素の溶解性および物質移動をもたらすことである。よって、より浅い容器で必要とされるよりも低温で酸化反応を行うことができる。気泡塔反応器 20 がパラキシレンの粗テレフタル酸（CTA）への部分酸化に用いられる場合、同じかより良好な酸素の物質移動速度でより低い反応温度で操作する能力は、多くの利点を有する。例えば、パラキシレンの低温酸化は、反応中に燃焼する溶媒の量を低減する。以下にさらに詳細に述べるように、低温酸化はまた、小さい、高表面積の、緩く固着した、容易に溶解する CTA 粒子の形成に有利に働き、これにより、従来的高温酸化プロセスにより生成する大きい、低表面積の、密集した CTA 粒子よりも経済的な精製技術を行うことができる。

30

【0090】

反応器 20 内での酸化の間、反応媒体 36 の時間平均のおよび体積平均の温度は、約 125 から約 200 °C の範囲、より好ましくは約 140 から約 180 °C の範囲、および最も好ましくは 150 から 170 °C の範囲に維持することが好ましい。反応媒体 36 の上の塔頂圧力は、好ましくは、約 1 から約 20 バールゲージ（b a r g）の範囲、より好ましくは約 2 から約 12 b a r g の範囲、および最も好ましくは 4 から 8 b a r g の範囲に維持する。好ましくは、反応媒体 36 の頂部と反応媒体 36 の底部との圧力差は、約 0.4 から約 5 b a r の範囲、より好ましくは該圧力差は約 0.7 から約 3 b a r の範囲、および最も好ましくは該圧力差は 1 から 2 b a r の範囲である。通常、反応媒体 36 の上の塔頂圧力は、比較的一定の値に維持することが好ましいが、本発明のある態様は、塔頂圧力をパルス状として、反応媒体 36 中の改善された混合および／または物質移動の実現を意図する。塔頂圧力がパルス状とされる場合、パルス圧力は、ここに列挙される定常状態の塔

40

50

頂圧力の約 60 から約 140 パーセントの間、より好ましくはここに列挙される定常状態の塔頂圧力の約 85 から約 115 パーセントの間、および最も好ましくはここに列挙される定常状態の塔頂圧力の 95 から 105 パーセントの間の範囲であることが好ましい。

【0091】

反応ゾーン 28 の高い L : D 比のさらなる利点は、反応媒体 36 の平均表面速度の増大に寄与することである。反応媒体 36 を参照してここで用いる用語「表面速度 (surface velocity)」および「表面ガス速度」は、反応器内のある高さでの反応媒体 36 の気相の体積流量を該高さでの反応器の水平断面積で除したものを意味するものとする。反応ゾーン 28 の高 L : D 比により与えられる表面速度の増大は、反応媒体 36 の局所的な混合を促進しかつガスホールドアップを増大させることができる。反応媒体 36 の 1 / 4 高さ、1 / 2 高さおよび / または 3 / 4 高さでの反応媒体 36 の時間平均の表面速度は、好ましくは毎秒約 0.3 メートル超、より好ましくは毎秒約 0.8 から約 5 メートルの範囲、さらにより好ましくは毎秒約 0.9 から約 4 メートルの範囲、および最も好ましくは毎秒 1 から 3 メートルの範囲である。

【0092】

重ねて図 1 を参照するに、気泡塔反応器 20 の解放区画 26 は、反応区画 24 直上に位置する容器シェル 22 の単に幅広くなった部分である。解放区画 26 は、気相が反応媒体 36 の上面 44 の上に上がってガス出口 40 に近づくにつれて、気泡塔反応器 20 内を上向きに流れる気相の速度を低減する。気相の上方への速度におけるこの低減は、上方へ流れる気相中の同伴された液体および / または固体の除去の促進の助けとなり、これにより反応媒体 36 の液相中に存在する特定の成分の望ましくない損失を低減する。

【0093】

解放区画 26 は、好ましくは略円錐台形の移行壁 54、略円筒形の幅広の側壁 56、および上部ヘッド 58 を含む。移行壁 54 の幅狭の下端は、反応区画 24 の円筒形の主体 46 の頂部に連結している。移行壁 54 の幅広の上端は、幅広の側壁 56 の底部に連結している。移行壁 54 は、その幅狭の下端から、垂直から約 10 から約 70 度の範囲、より好ましくは垂直から約 15 から約 50 度の範囲、および最も好ましくは垂直から 15 から 45 度の範囲の角度で上方および外方に伸びることが好ましい。幅広の側壁 56 は、通常反応区画 24 の最大直径「D」よりも大きい最大直径「X」を有するが、反応区画 24 の上側部分が反応区画 24 の全体の最大直径よりも小さい直径を有する場合には、X は実際には D よりも小さい場合がある。本発明の好ましい態様では、幅広の側壁 56 の直径の、反応区画 24 の最大直径に対する比「X : D」は、約 0.8 : 1 から約 4 : 1 の範囲、最も好ましくは 1.1 : 1 から 2 : 1 の範囲である。上部ヘッド 58 は幅広の側壁 56 の頂部に連結している。上部ヘッド 58 は、ガス出口 40 を経由して気体を解放ゾーン 30 から脱出させる中心開口を規定する好ましくは略楕円形のヘッド部材である。これに代えて、上部ヘッド 58 は円錐形等の任意の形状であってよい。解放ゾーン 30 は、反応ゾーン 28 の頂部 50 から解放ゾーン 30 の最上部分までで測定される最大高さ「Y」を有する。反応ゾーン 28 の長さの、解放ゾーン 30 の高さに対する比「L : Y」は、好ましくは約 2 : 1 から約 24 : 1 の範囲、より好ましくは約 3 : 1 から約 20 : 1 の範囲、および最も好ましくは 4 : 1 から 16 : 1 の範囲である。

【0094】

ここで図 1 ~ 5 を参照し、酸化剤スパージャー 34 の位置および構造をここでより一層詳細に説明する。図 2 および 3 は、酸化剤スパージャー 34 がリング部材 60、交差部材 62 および 1 組の酸化剤入管路 64 a, b を含むことができることを示す。便宜的に、これらの酸化剤入管路 64 a, b は、図 2 および 3 に示すように、リング部材 60 よりも上の高さで容器に入り、次いで下方に転じることができる。これに代えて、酸化剤入管路 64 a, b は、リング部材 60 よりも下またはリング部材 60 とほぼ同じ水平面上で容器に入ってもよい。各酸化剤入管路 64 a, b は、容器シェル 22 内に形成された各々の酸化剤入口 66 a, b に連結する第 1 の端部およびリング部材 60 に流動的に連結する第 2 の端部を含む。リング部材 60 は、好ましくは管路で形成され、より好ましくは複数の一直

線の管路節で形成され、そして最も好ましくは複数の一直線のパイプ節で形成され、互いに堅固に連結してチューブ状の多角形リングを形成する。好ましくは、リング部材 60 は、少なくとも 3 本の一直線のパイプ節、より好ましくは 6 本から 10 本のパイプ節、および最も好ましくは 8 本のパイプ節で形成される。従って、リング部材 60 が 8 本のパイプ節で形成される場合、これは略八角形構造を有する。交差部材 62 は、好ましくは、リング部材 60 の向かい合ったパイプ節と流動的に連結しかつこれらの間に対角線上に伸びる実質的に一直線のパイプ節で形成される。交差部材 62 に用いられるパイプ節は、好ましくは、リング部材 60 に用いられるパイプ節と実質的に同一の直径を有する。酸化剤入管路 64 a, b、リング部材 60 および交差部材 62 を構成するパイプ節は、約 0.1 メートル超、より好ましくは約 0.2 から約 2 メートルの範囲、および最も好ましくは 0.2 10
5 から 1 メートルの範囲の標準直径を有することが好ましい。おそらく図 3 で最もよく説明されるが、リング部材 60 および交差部材 62 は各々、反応ゾーン 28 内に酸化剤流を上向きに放出するための複数の上側酸化剤開口 68 を与える。おそらく図 4 で最もよく説明されるが、リング部材 60 および／または交差部材 62 は、反応ゾーン内に酸化剤流を下向きに放出するための 1 以上の下側酸化剤開口 70 を与えることができる。下側酸化剤開口 70 はまた、リング部材 60 内および／または交差部材 62 内に入り込む場合がある液体および／または固体を放出するために使用できる。酸化剤スパージャー 34 の内側に固体が蓄積することを防止するために、スパージャー 34 に液体流を連続的または定期的に通過させて、蓄積した固体を全て流し出すことができる。

【0095】

重ねて図 1～4 を参照するに、気泡塔反応器 20 内での酸化の間、酸化剤流は、酸化剤入口 66 a, b に通され酸化剤入管路 64 a, b にそれぞれ入る。次いで、酸化剤流は、酸化剤入管路 64 a, b を経由してリング部材 60 に運ばれる。酸化剤流が一旦リング部材 60 に入ると、酸化剤流はリング部材 60 および交差部材 62 の内部容積全体に分配される。次いで、酸化剤流は酸化剤スパージャー 34 の外に出され、リング部材 60 および交差部材 62 の上側酸化剤開口および下側酸化剤開口 68, 70 を経由して反応ゾーン 28 内に入る。

【0096】

上側酸化剤開口 68 の出口は、互いに横方向に間隔をあけて反応ゾーン 28 内の実質的に同一の高さに配置されている。よって、上側酸化剤開口 68 の出口は、通常、酸化剤スパージャー 34 の頂部により規定される実質的に水平な面に沿って位置する。下側酸化剤開口 70 の出口は、互いに横方向に間隔をあけて反応ゾーン 28 内の実質的に同一の高さに配置されている。よって、下側酸化剤開口 70 の出口は、通常、酸化剤スパージャー 34 の底部により規定される実質的に水平な面に沿って位置する。 30

【0097】

本発明の一態様では、酸化剤スパージャー 34 は、その内部に形成される少なくとも約 20 の上側酸化剤開口 68 を有する。より好ましくは、酸化剤スパージャー 34 は、その内部に形成される約 40 から約 800 の範囲の上側酸化剤開口を有する。最も好ましくは、酸化剤スパージャー 34 は、その内部に形成される 60 から 400 の範囲の上側酸化剤開口 68 を有する。好ましくは、酸化剤スパージャー 34 は、その内部に形成される少なくとも約 1 の下側酸化剤開口 70 を有する。より好ましくは、酸化剤スパージャー 34 は、その内部に形成される約 2 から約 40 の範囲の下側酸化剤開口 70 を有する。最も好ましくは、酸化剤スパージャー 34 は、その内部に形成される 8 から 20 の範囲の下側酸化剤開口 70 を有する。酸化剤スパージャー 34 における上側酸化剤開口 68 の下側酸化剤開口 70 に対する数の比は、好ましくは、約 2 : 1 から約 100 : 1 の範囲、より好ましくは約 5 : 1 から約 25 : 1 の範囲、および最も好ましくは 8 : 1 から 15 : 1 の範囲である。実質的に全ての上側酸化剤開口および下側酸化剤開口 68, 70 の直径は、好ましくは実質的に同一であり、これにより、上側酸化剤開口および下側酸化剤開口 68, 70 から出る酸化剤流の体積流量の比が、上側酸化剤開口および下側酸化剤開口 68, 70 の相対的な数に対して上記で与えられる比と実質的に同一になる。 40
50

【0098】

図5は、上側酸化剤開口および下側酸化剤開口68, 70からの酸化剤の放出方向を示す。上側酸化剤開口68に関し、上側酸化剤開口68の少なくとも一部が、垂直から傾斜した角度「A」で酸化剤流を放出することが好ましい。垂直から角度「A」で傾斜した上側酸化剤開口68のパーセンテージは、約30から約90パーセントの範囲であることが好ましく、より好ましくは約50から約80パーセントの範囲、さらにより好ましくは60から75パーセントの範囲、および最も好ましくは約67パーセントである。角度「A」は、好ましくは約5から約60度の範囲、より好ましくは約10から約45度の範囲、および最も好ましくは15から30度の範囲である。下側酸化剤開口70に対しては、下側酸化剤開口70の実質的に全てがリング部材60および／または交差部材62の最底部近傍に位置していることが好ましい。よって、酸化剤スパージャー34に意図せずに入ったと思われる任意の液体および／または固体は、下側酸化剤開口70を経由して酸化剤スパージャー34から容易に放出される。好ましくは、下側酸化剤開口70は、実質的に垂直な角度で酸化剤流を下方に放出する。この記載の目的のために、上側酸化剤開口は、一般的に上向きの方向（すなわち水平より上の角度）で酸化剤流を放出する任意の開口であることができ、そして下側酸化剤開口は、一般的に下向きの方向（すなわち水平より下の角度）で酸化剤流を放出する任意の開口であることができる。

10

【0099】

多相反応媒体を収容する多くの従来の気泡塔反応器においては、酸化剤スパージャー（または酸化剤流を反応ゾーン内に導入するための他のメカニズム）の下に位置する実質的に全ての反応媒体が、極めて低いガスホールドアップ値を有する。当該分野において公知であるように、「ガスホールドアップ」は、単に、気体状態にある多相媒体の体積分率である。媒体中の低ガスホールドアップのゾーンは「非曝気（unaerated）」ゾーンともいうことができる。多くの従来のスラリー気泡塔反応器において、反応媒体の全体積の相当多くの部分が、酸化剤スパージャー（または酸化剤流を反応ゾーン内に導入するための他のメカニズム）の下に位置する。よって、従来の気泡塔反応器の底部に存在する反応媒体の相当多くの部分が非曝気である。

20

【0100】

気泡塔反応器内で酸化を被る反応媒体中の非曝気ゾーンの量を最小化することにより、特定種類の望ましくない不純物の発生を最小化できることが見出された。反応媒体の非曝気ゾーンは、比較的少ない酸化剤泡を含む。酸化剤泡のこの低い体積により、反応媒体の液相中に溶解可能な分子酸素の量が低減される。よって、反応媒体の非曝気ゾーンにおける液相は、比較的低い分子酸素濃度を有する。反応媒体のこれらの酸素不足の非曝気ゾーンは、望ましい酸化反応よりもむしろ望ましくない副反応を促進する傾向を有する。例えば、パラキシレンが部分酸化されてテレフタル酸を形成する場合、反応媒体の液相における酸素の供給が不十分であることが、望ましくない多量の安息香酸および融合芳香環、とりわけフルオレノンおよびアントラキノンとして知られる極めて望ましくない着色分子等の形成の原因となる可能性がある。

30

【0101】

本発明のある態様に関し、液相酸化は、低いガスホールドアップ値の反応媒体の体積分率が最小化されるような様式で構成および操作する気泡塔反応器内で実施される。非曝気ゾーンのこの最小化は、反応媒体の全体積を均一体積の2, 000の分離した水平方向スライスに理論的に分割することにより定量化できる。最も高いおよび最も低いスライスを除外し、各水平方向スライスは、その側面が反応器の側壁により境界とされ、かつその頂部および底部が仮想水平面により境界とされた分離した体積である。最も高い水平方向スライスは、その底部が仮想水平面により境界とされ、かつその頂部が反応媒体の上面により境界とされる。最も低い水平方向スライスは、その頂部が仮想水平面により境界とされ、かつその底部が容器の下端部により境界とされる。反応媒体を一旦等体積の2, 000の分離した水平方向スライスに理論的に分割すれば、各水平方向スライスの時間平均および体積平均のガスホールドアップを決定できる。非曝気ゾーンの量を定量化する方法

40

50

を採用する場合、時間平均および体積平均のガスホールドアップが0.1未満である水平方向スライス数は、30未満が好ましく、より好ましくは15未満、さらにより好ましくは6未満、さらにより好ましくは4未満、および最も好ましくは2未満である。時間平均および体積平均のガスホールドアップが0.2未満である水平方向スライス数は、80未満が好ましく、より好ましくは40未満、さらにより好ましくは20未満、さらにより好ましくは12未満、および最も好ましくは5未満である。ガスホールドアップが0.3未満である水平方向スライス数は、120未満が好ましく、より好ましくは80未満、さらにより好ましくは40未満、さらにより好ましくは20未満、および最も好ましくは15未満である。

【0102】

重ねて図1および2を参照するに、酸化剤スパージャー34を反応ゾーン28の下側に配置することは、反応媒体36中の非曝気ゾーンの量の低減を含む幾つかの利点を与えることを見出した。反応媒体36の高さ「H」、反応ゾーン28の長さ「L」、および反応ゾーン28の最大直径「D」について考えると、酸化剤流の主要部（すなわち>50質量%）が反応ゾーン28内に、反応ゾーン28の下端部52の約0.025H, 0.022L, および/または0.25D以内で導入することが好ましい。より好ましくは、酸化剤流の主要部が反応ゾーン28内に、反応ゾーン28の下端部52の約0.02H, 0.018L, および/または0.2D以内で導入する。最も好ましくは、酸化剤流の主要部が反応ゾーン28内に、反応ゾーン28の下端部52の0.015H, 0.013L, および/または0.15D以内で導入する。

【0103】

図2に示す態様において、反応ゾーン28の下端部52と酸化剤スパージャー34の上側酸化剤開口68の出口との間の垂直距離「 Y_1 」は、約0.25H, 0.022L, および/または0.25D未満であり、これにより実質的に全ての酸化剤流が反応ゾーン28内に、反応ゾーン28の下端部52の約0.25H, 0.022L, および/または0.25D以内で導入される。より好ましくは、 Y_1 は、約0.02H, 0.018L, および/または0.2D未満である。最も好ましくは、 Y_1 は、0.015H, 0.013L, および/または0.15D未満であるが、0.005H, 0.004L, および/または0.06Dを超える。図2は、容器シェル22の円筒型の主体46の底縁部が容器シェル22の楕円形の下部ヘッド48の頂縁部と重なる場所での接線72を示す。これに代えて、下部ヘッド48は、円錐を含む任意の形状であることができ、そして接線は円筒型の主体46の底縁部としてなお規定される。接線72と酸化剤スパージャー34の頂部との間の垂直距離「 Y_2 」は、好ましくは少なくとも約0.0012H, 0.001L, および/または0.01D; より好ましくは少なくとも約0.005H, 0.004L, および/または0.05D; および最も好ましくは少なくとも0.01H, 0.008L, および/または0.1Dである。反応ゾーン28の下端部52と酸化剤スパージャー34の下側酸化剤開口70の出口との間の垂直距離「 Y_3 」は、好ましくは、約0.015H, 0.013L, および/または0.15D未満; より好ましくは約0.012H, 0.01L, および/または0.1D未満; および最も好ましくは0.01H, 0.008L, および/または0.075D未満であるが、0.003H, 0.002L, および/または0.025Dを超える。

【0104】

本発明の好ましい態様において、酸化剤流および供給物流を反応ゾーン内に放出する開口は、開口から放出される酸化剤または供給物流の量（質量による）が開口の開放面積に直接比例するように構成される。よって例えば、全酸化剤開口により規定される累積開放面積の50パーセントが反応ゾーンの底部の0.15D以内に位置している場合には、酸化剤流の50質量パーセントが反応ゾーンの底部の0.15D以内で反応ゾーン内に入り、逆もまた同様である。

【0105】

反応媒体36中の非曝気ゾーン（すなわちガスホールドアップが低いゾーン）を最小化

することにより与えられる利点に加え、酸化は、反応媒体 36 全体のガスホールドアップを最大化することにより促進できることを見出した。反応媒体 36 は、好ましくは時間平均および体積平均のガスホールドアップを、少なくとも約 0.4、より好ましくは約 0.6 から約 0.9 の範囲、および最も好ましくは 0.65 から 0.85 の範囲で有する。気泡塔反応器 20 の幾つかの物理的および操作上の特質が、上述の高いガスホールドアップに寄与する。例えば、既知の反応器サイズおよび酸化剤流の流れについて、反応ゾーン 28 の高 L : D 比により反応媒体 36 中の表面速度を増大させるより小さい直径がもたらされ、言い換えればガスホールドアップが増大する。加えて、気泡塔の実際の直径および L : D 比は、既知の一定表面速度についても平均ガスホールドアップに影響することが知られている。加えて、特に反応ゾーン 28 の底部における非曝気ゾーンの最小化は、ガスホールドアップ値の増大に寄与する。さらに、気泡塔反応器の塔頂圧力および機械的構成は、ここに記載される高い表面速度およびガスホールドアップ値での操作安定性に影響する可能性がある。

10

【0106】

さらに、発明者らは、最適化された塔頂圧力で操作して増大したガスホールドアップおよび増大した物質移動を得ることの重要性を見出した。Henry の法則の効果に従って分子酸素の安定性を低下させるより低い塔頂圧力で操作することは、気体から液体への分子酸素の物質移動速度を低下させることが分かるであろう。機械的に攪拌された容器では、曝気レベルおよび物質移動速度が攪拌器設計および塔頂圧力によって支配されるという理由で典型的な場合となる。しかし、本発明の好ましい態様に従った気泡塔反応器においては、より低い塔頂圧力をどのように使用することによって既知質量の気相酸化剤流がより大きい体積を占めて反応媒体 36 の表面速度を増大させるようにし、そして言い換えればガスホールドアップおよび分子酸素の移動速度を増大させるかが見出された。

20

【0107】

気泡の合体と分裂との間のバランスは極めて複雑な現象であり、一方では、液相の内部循環速度を低下させ、そして極めて極めて大きい解放ゾーンを必要とする発泡の傾向を招来し、そして他方では、より低いガスホールドアップおよび酸化剤流から液相へのより低い物質移動速度を与える極めて大きい気泡がより少なくなるという傾向を招来する。液相に関し、因子の中でとりわけその組成、密度、粘度および表面張力は、固相の不存在的下でも極めて複雑な様式で相互作用して極めて複雑な結果を生むことが知られている。例えば、ラボ研究員は、単純な水-空気気泡塔についても、観測結果を報告および評価する際に「水」が水道水、蒸留水、または脱イオン水であるか否かの条件を付けることが有用であることを見出した。液相中の複合混合物についておよび固相の添加については複雑さの程度がさらに上昇する。とりわけ、固体の個別の粒子の表面不規則性、固体の平均サイズ、粒子サイズ分布、液相と比較した固体の量、および液体が固体の表面を濡れさせる能力は、気泡挙動および自然発生的な対流パターンがもたらすことの立証における液相および酸化剤流とのこれらの相互作用において全て重要である。

30

【0108】

よって、気泡塔反応器がここに開示される高い表面速度および高いガスホールドアップで有用に機能するための能力は、例えば：(1) 反応媒体の液相の組成；(2) 沈殿する固体の量および種類、これらの両者は反応条件により調整できる；(3) 反応器に供給される酸化剤流の量；(4) 酸化剤流の体積流量、気泡の安定性、およびエネルギーバランスを経た反応温度、に影響する塔頂圧力；(5) 流体特性、沈殿する固体の特性、および酸化剤流の比体積に影響する反応温度自体；並びに(6) L : D 比等の、反応容器の幾何学および機械的な細部、の適切な選択により左右される。

40

【0109】

重ねて図 1 を参照するに、反応媒体 36 中の易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の分配の改善は、垂直方向に間隔をあけた複数の位置で液相供給物流を反応ゾーン 28 内に導入することにより与えられることを見出した。液相供給物流は、好ましくは、少なくとも 3 つの供給物開口、より好ましくは少なくとも 4 つの供給物開口を経由して反応ゾーン

50

28内に導入する。ここで使用する用語「供給物開口 (feed opening)」は、反応媒体36と混合するために液相供給物流が反応ゾーン28内に放出される開口を意味するものとする。供給物開口の少なくとも2つが、少なくとも約0.5Dで互いに垂直方向に間隔をあけていることが好ましく、好ましくは少なくとも約1.5D、および最も好ましくは少なくとも3Dである。しかし、最も高い供給物開口は、最も低い酸化剤開口から、約0.75H, 0.65L, および/または8D以下で垂直方向に間隔をあけていることが好ましく; より好ましくは約0.5H, 0.4L, および/または5D以下; および最も好ましくは0.4H, 0.35L, および/または4D以下である。

【0110】

液相供給物流は垂直方向の複数の位置で導入することが望ましいが、液相供給物流の主要部が反応媒体36および/または反応ゾーン28の下半分に導入される場合には、反応媒体36中の易酸化性化合物の分配の改善が与えられることを見出した。好ましくは、液相供給物流の少なくとも約75質量パーセントが反応媒体36および/または反応ゾーン28の下半分に導入される。最も好ましくは、液相供給物流の少なくとも90質量パーセントが反応媒体36および/または反応ゾーン28の下半分に導入される。加えて、液相供給物流の少なくとも約30質量パーセントが、反応ゾーン28内に酸化剤流が導入される場所である最も低い垂直方向位置の約1.5D以内で、反応ゾーン28内に導入されることが好ましい。反応ゾーン28内に酸化剤流が導入される場所であるこの最も低い垂直方向位置は、典型的には酸化剤スパージャーの底部にある; しかし、酸化剤流を反応ゾーン28内に導入するための種々の代替の構成が本発明の好ましい態様によって意図される。好ましくは、液相供給物の少なくとも約50質量パーセントが、反応ゾーン28内に酸化剤流が導入される場所である最も低い垂直方向位置の約2.5D以内で導入される。好ましくは、液相供給物流の少なくとも約75質量パーセントが、反応ゾーン28内に酸化剤流が導入される場所である最も低い垂直方向位置の約5D以内で導入される。

【0111】

各供給物開口は、供給物が経由して放出される開放面積を規定する。全ての供給物入口の累積開放面積の少なくとも約30パーセントが、反応ゾーン28内に酸化剤流が導入される場所である最も低い垂直方向位置の約1.5D以内に位置していることが好ましい。好ましくは、全ての供給物入口の累積開放面積の少なくとも約50パーセントが、反応ゾーン28内に酸化剤流が導入される場所である最も低い垂直方向位置の約2.5D以内に位置している。好ましくは、全ての供給物入口の累積開放面積の少なくとも約75パーセントが、反応ゾーン28内に酸化剤流が導入される場所である最も低い垂直方向位置の約5D以内に位置している。

【0112】

重ねて図1を参照するに、本発明のある態様において、供給物入口32a, b, c, dは、容器シェル22の1つの側面に沿って単純に垂直方向に配列された一連の開口である。これらの供給物開口は、好ましくは、実質的に同様の直径の約7センチメートル未満、より好ましくは約0.25から約5センチメートルの範囲、および最も好ましくは0.4から2センチメートルの範囲を有する。気泡塔反応器20は、好ましくは、各供給物開口から出る液相供給物流の流速を制御するためのシステムを備える。このような流れ制御システムは、好ましくは、各供給物入口32a, b, c, dそれぞれのための個別の流れ制御バルブ74a, b, c, dを含む。加えて、気泡塔反応器20は、少なくとも毎秒約2メートル、より好ましくは少なくとも毎秒約5メートル、さらにより好ましくは少なくとも毎秒約6メートル、および最も好ましくは毎秒8から20メートルの範囲の高い入口表面速度で液相供給物流の少なくとも一部を反応ゾーン28内に導入できるようにする流れ制御システムを備えることが好ましい。ここで使用する用語「入口表面速度 (inlet superficial velocity)」は、供給物開口を出る供給物流の時間平均の体積流量を供給物開口の面積で除したものを意味する。好ましくは、供給物流の少なくとも約50質量パーセントが高い入口表面速度で反応ゾーン28内に導入される。最も好ましくは、実質的に全ての供給物流が高い入口表面速度で反応ゾーン28内に導入される。

【0113】

ここで図6～7を参照し、液相供給物流を反応ゾーン28内に導入するための代替のシステムを説明する。この態様において、供給物流は4つの異なる高さで反応ゾーン28内に導入する。各高さは、それぞれの供給物分配システム76a, b, c, dを備える。各供給物分配システム76は、主供給管路78および連結管(manifold)80を含む。各連結管80は、容器シェル22の反応ゾーン28内に延びる挿入管路86, 88にそれぞれ連結した少なくとも2つの出口82, 84を備える。各挿入管路86, 88は、供給物流を反応ゾーン28内に放出するためのそれぞれの供給物開口87, 89を与える。供給物開口87, 89は、好ましくは、実質的に同様の直径約7センチメートル未満、より好ましくは約0.25から約5センチメートルの範囲、および最も好ましくは0.4から2センチメートルの範囲を有する。各供給物分配システム76a, b, c, dの供給物開口87, 89は、反対の方向で供給物流を反応ゾーン28内に導入するように直径方向において反対側にあることが好ましい。さらに、隣接する供給物分配システム76の、直径方向において反対側の供給物開口86, 88は、相対的に互いに90度回転させた方向であることが好ましい。操作においては、液相供給物流は、主供給物管路78に充填し、続いて連結管80に入る。連結管80は、供給物流を、反応器20の反対側で供給物開口87, 89を経由して同時に導入するために均等に分配する。

10

【0114】

図8は、各供給物分配システム76が挿入管路86, 88(図7に示す)でなく差込チューブ90, 92を備える代替の構成を説明する。差込チューブ(bayonet tube)90, 92は反応ゾーン28内に突き出ており、そして液相供給物を反応ゾーン28内に放出するための複数の小さい供給物開口94, 96を含む。差込チューブ90, 92の小さい供給物開口94, 96は、実質的に同様の直径約50ミリメートル未満、より好ましくは約2から約25ミリメートルの範囲、および最も好ましくは4から15ミリメートルを有することが好ましい。

20

【0115】

図9～11は、代替の供給物分配システム100を示す。供給物分配システム100は、気泡塔反応器20の側壁の複数の貫通を必要とせず、垂直方向に間隔をあけかつ横方向に間隔をあけた複数の位置で液相供給物流を導入する。供給物導入システム100は、一般的には、単一の入口管路102、ヘッダー104、複数の直立分配チューブ106、横方向支持機構108、および垂直方向支持機構110を含む。入口管路102は、容器シェル22の主体46の側壁を貫通する。入口管路102は、ヘッダー104に流動的に連結している。ヘッダー104は、入口管路102から受入れた供給物流を、直立分配チューブ106の間で均等に分配する。各分配チューブ106は、供給物流を反応ゾーン28内に放出するための、垂直方向に間隔をあけた複数の供給物開口112a, b, c, dを有する。横方向支持機構108は、各分配チューブ106に連結されかつ分配チューブ106の相対的な横方向の動きを阻止する。垂直方向支持機構110は、好ましくは横方向支持機構108および酸化剤スパージャー34の頂部に連結されている。垂直方向支持機構110は、反応ゾーン28における分配チューブ106の垂直方向の動きを実質的に阻止する。供給物開口112は、実質的に同じ直径約50ミリメートル未満を有することが好ましく、より好ましくは約2から約25ミリメートル、および最も好ましくは4から15ミリメートルである。図9～11に示す供給物分配システム100の供給物開口112の垂直方向の間隔は、図1の供給物分配システムに関して上記したのと実質的に同じであることができる。

30

40

【0116】

多くの気泡塔反応器における反応媒体の流れのパターンは、特に易酸化性化合物が主として反応媒体の片側に沿って導入される場合、反応媒体中の易酸化性化合物の不均等な方位角の分配を容認できることを見出した。ここで使用する用語「方位角(azimuthal)」は、反応ゾーンの長さの直立軸の周りの角度または間隔を意味するものとする。ここで使用する「直立(upright)」は、垂直から45度以内を意味するものとする。本発明のあ

50

る態様において、易酸化性化合物（例えばパラキシレン）を含む供給物流は、方位角方向に間隔をあけた複数の供給物開口を経由して反応ゾーン内に導入される。方位角方向に間隔をあけたこれらの供給物開口は、反応媒体中の過度に高いおよび過度に低い易酸化性化合物濃度の領域を防ぐ助けとすることができる。図6～11に示す種々の供給物導入システムは、供給物開口の適切な方位角間隔を与えるシステムの例である。

【0117】

重ねて図7を参照するに、液相供給物流の反応媒体中への方位角方向に間隔をあけた導入を定量化するために、反応媒体を、近似的に等体積である4つの直立方位角四分円「 Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 」に理論的に分割できる。これらの方位角四分円「 Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 」は、反応媒体の最大垂直方向寸法および最大半径方向寸法を越えて延びる1対の仮想交差直角垂直面「 P_1 , P_2 」により規定される。反応媒体が円筒型容器内に収容されている場合、仮想交差垂直面 P_1 , P_2 の交差線は、円筒の垂直方向の中心線と近似的に一致することになり、かつ各方位角四分円 Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 は、反応媒体の高さと等しい高さの略V形（wedge-shaped）の垂直体積になる。易酸化性化合物の実質的な部分は、少なくとも2つの異なる方位角四分円に位置する供給物開口を経由して反応媒体中に放出されることが好ましい。

【0118】

本発明の好ましい態様においては、易酸化性化合物の約80質量パーセント以下を、単一の方位角四分円内に位置できる供給物開口を経て反応媒体中に放出する。より好ましくは、易酸化性化合物の約60質量パーセント以下を、単一の方位角四分円内に位置できる供給物開口を経て反応媒体中に放出する。最も好ましくは、易酸化性化合物の約40質量パーセント以下を、単一の方位角四分円内に位置できる供給物開口を経て反応媒体中に放出する。易酸化性化合物の方位角分配に対するこれらのパラメータは、方位角四分円が方位角で方向付けられることによって易酸化性化合物の最大可能量が方位角四分円の1つの中に放出される場合に、測定する。例えば、4つの方位角四分円における方位角分配を評価する目的で、互いに方位角方向の間隔を89度あけた2つの供給物開口を経由して全供給物流が反応媒体中に放出する場合には、両方の供給物開口が単一の方位角四分円内に位置するような様式で方位角四分円を方位角で方向付けできるため、供給物流の100質量パーセントを単一の方位角四分円内で反応媒体中に放出する。

【0119】

供給物開口の方位角方向の間隔を適切にあけることに関連する有利性に加え、気泡塔反応器内の供給物開口の半径方向の間隔を適切にあけることもまた重要な可能性があることを見出した。反応媒体中に導入される易酸化性化合物の実質的な部分は、容器の側壁から内方へ半径方向に間隔をあけた供給物開口を経由して放出することが好ましい。よって、本発明のある態様においては、易酸化性化合物の実質的な部分が、反応ゾーンを規定する直立側壁から内方に間隔をあけた「好ましい半径方向の供給ゾーン」に位置する供給物開口を経由して反応ゾーンに入る。

【0120】

重ねて図7を参照するに、好ましい半径方向の供給ゾーン「FZ」は、反応ゾーン28を中心に外径「 D_o 」の $0.9D$ （「 D 」は反応ゾーン28の直径である）を有する理論的な直立円筒である形状をとることができる。よって、好ましい半径方向の供給ゾーンFZと、反応ゾーン28を規定する側壁の内側との間に、厚み $0.05D$ の外環「OA」が規定される。易酸化性化合物は、この外環OA内に位置する供給物開口を経由しては反応ゾーン28内にほとんど導入されずまたは全く導入されないことが好ましい。

【0121】

他の態様において、易酸化性化合物は、反応ゾーン28の中心にはほとんど導入されずまたは全く導入されないことが好ましい。よって、図8に示すように、好ましい半径方向の供給ゾーンFZは、反応ゾーン28を中心に、外径 D_o が $0.9D$ で内径 D_i が $0.2D$ である理論的な直立環の形状をとることができる。よって、この態様において、直径 $0.2D$ の内側円筒ICは好ましい半径方向の供給ゾーンFZの中心の「切抜き（cut out）

」である。易酸化性化合物は、この内側円筒 I C 内に位置する供給物開口を経由しては反応ゾーン 28 内にほとんど導入されずまたは全く導入されないことが好ましい。

【0122】

本発明の好ましい態様において、易酸化性化合物の実質的な部分は、好ましい半径方向の供給ゾーンが上記の円筒形状または環形状を有するか否かにかかわらず、反応媒体 36 中に、好ましい半径方向の供給ゾーンに位置する供給物開口を経由して導入する。より好ましくは、易酸化性化合物の少なくとも約 25 質量パーセントを、好ましい半径方向の供給ゾーンに位置する供給物開口を経て反応媒体 36 中に放出する。さらにより好ましくは、易酸化性化合物の少なくとも約 50 質量パーセントを、好ましい半径方向の供給ゾーンに位置する供給物開口を経て反応媒体 36 中に放出する。最も好ましくは、易酸化性化合物の少なくとも約 75 質量パーセントを、好ましい半径方向の供給ゾーンに位置する供給物開口を経て反応媒体 36 中に放出する。

10

【0123】

図 7 および 8 に示す理論的な方位角四分円および理論的な好ましい半径方向の供給ゾーンは、液相供給物流の分配に関して記載されているが、気相酸化剤流の適切な方位角方向および半径方向の分配はまた特定の利点を与えることができることを見出した。すなわち、本発明のある態様においては、上記で与えられる、液相供給物流の方位角方向および半径方向の分配の記載は、気相酸化剤流が反応媒体 36 中に導入される様式にも当てはまる。

【0124】

ここで図 12～15 を参照するに、代替の酸化剤スパージャー 200 が、一般的にリング部材 202 および 1 対の酸化剤入管路 204, 206 を含むものとして示されている。図 12～15 の酸化剤スパージャー 200 は図 1～11 の酸化剤スパージャー 34 と同様であるが以下の 3 つの主たる相違点を有する：(1) 酸化剤スパージャー 200 は対角線の交差部材を含まない；(2) リング部材 202 の上側部分は、酸化剤を上向きの方

20

【0125】

図 14 および 15 でおそらく最もよく示されるが、酸化剤スパージャーリング 202 の底部分は複数の酸化剤開口 208 を与える。酸化剤開口 208 は、好ましくは、酸化剤開口 208 によって規定される全開放面積の少なくとも約 1 パーセントがリング部材 202 の中心線 210 (図 15) (中心線 210 は、リング部材 202 の体積重心の高さに位置する) より下に位置するように構成される。より好ましくは、全ての酸化剤開口 208 によって規定される全開放面積の少なくとも約 5 パーセントが中心線 210 より下に位置するとともに、全開放面積の少なくとも約 2 パーセントが、垂直から約 30 度以内の一般的には下向きの方向で酸化剤流を放出する開口 208 によって規定される。さらにより好ましくは、全ての酸化剤開口 208 によって規定される全開放面積の少なくとも約 20 パーセントが中心線 210 より下に位置するとともに、全開放面積の少なくとも約 10 パーセントが、垂直から 30 度以内の一般的には下向きの方向で酸化剤流を放出する開口 208 によって規定される。最も好ましくは、全ての酸化剤開口 208 によって規定される全開放面積の少なくとも約 75 パーセントが中心線 210 より下に位置するとともに、全開放面積の少なくとも約 40 パーセントが、垂直から 30 度以内の一般的には下向きの方向で酸化剤流を放出する開口 208 によって規定される。中心線 210 より上に位置する全ての酸化剤開口 208 によって規定される全開放面積の分率は、好ましくは約 75 パーセント未満、より好ましくは約 50 パーセント未満、さらにより好ましくは約 25 パーセント未満、および最も好ましくは 5 パーセント未満である。

30

40

【0126】

図 14 および 15 に示すように、酸化剤開口 208 は、下向きの開口 208 a および傾斜した開口 208 b を含む。下向きの開口 208 a は、垂直から約 30 度以内、より好ましくは垂直から約 15 度以内、および最も好ましくは垂直から 5 度以内の角度で一般的に

50

下向きに酸化剤流を放出するように構成される。傾斜した開口208bは、垂直から約15～約75度である角度「A」で一般的に外向きおよび下向きに酸化剤流を放出するように構成され、より好ましくは角度Aは垂直から約30～約60度の範囲であり、そして最も好ましくは角度Aは垂直から40～50度の範囲である。

【0127】

実質的に全ての酸化剤開口208が、近似的に同じ直径を有することが好ましい。酸化剤開口208の直径は、好ましくは約2から約300ミリメートルの範囲、より好ましくは約4から約120ミリメートルの範囲、および最も好ましくは8から60ミリメートルの範囲である。リング部材202における酸化剤開口208の全数は、以下に詳述する低い圧力降下基準に合致するように選択される。好ましくは、リング部材202内に形成される酸化剤開口208の全数は少なくとも約10、より好ましくは、酸化剤開口208の全数は約20から約200の範囲、および最も好ましくは、酸化剤開口208の全数は40から100の範囲である。

【0128】

図12～15は、酸化剤スパージャー200の極めて具体的な構成を示すが、ここに記載される利点を実現するために種々の酸化剤スパージャー構成を採用できることがここで注目される。例えば、酸化剤スパージャーは、図12～13に示す八角形リング部材構成を有することを必須には必要としない。むしろ、酸化剤スパージャーは、酸化剤流を放出するための間隔をあけた複数の開口を採用する1つまたは複数の流管路の任意の構成で形成されることが可能である。流管路における酸化剤開口のサイズ、数および放出方向は、好ましくは上述の範囲内である。さらに、酸化剤スパージャーは、好ましくは、上記の分子酸素の方位角方向および半径方向の分配を与えるように構成される。

【0129】

酸化剤スパージャーの具体的な構成にかかわらず、酸化剤スパージャーは、1つまたは複数の流管路から出る酸化剤流の、酸化剤開口を経由した反応ゾーン内への放出に関連する圧力降下を最小化する様式で、物理的に構成および操作することが好ましい。このような圧力降下は、酸化剤スパージャーの酸化剤入口66a、bでの流管路の内側の酸化剤流の時間平均の静圧、マイナス、酸化剤流の半分がその垂直方向位置より上で導入されかつ酸化剤流の半分がその垂直方向位置より下で導入されるような高さでの反応ゾーン内の時間平均の静圧、として算出される。本発明の好ましい態様において、酸化剤スパージャーからの酸化剤流の放出に関連する時間平均の圧力降下は、約0.3メガパスカル(MPa)未満であり、より好ましくは約0.2MPa未満、さらにより好ましくは約0.1MPa未満、および最も好ましくは0.05MPa未満である。ここで記載する気泡塔反応器の好ましい操作条件下で、酸化剤スパージャーの1つまたは複数の流管路の内側の酸化剤流の圧力は、好ましくは約0.35から約1MPaの範囲、より好ましくは約0.45から約0.85MPaの範囲、および最も好ましくは0.5から0.7MPaの範囲である。

【0130】

図2～5に示す酸化剤スパージャー構成に関して前に触れたように、連続的または所定時間毎に酸化剤スパージャーを液体（例えば、酢酸、水および／またはパラキシレン）で洗い流して固体による酸化剤スパージャーの汚れを防ぐことが好ましい場合がある。このような液体の洗い流しを採用する場合、毎日1分より長い少なくとも1周期で、有効量の液体（すなわち、酸化剤流中に元々存在すると思われる少量の液滴だけではない）に、酸化剤スパージャーを通過させて酸化剤開口から出すことが好ましい。液体が連続的または所定時間毎に酸化剤スパージャーから放出される場合、酸化剤スパージャーを通る液体の質量流量の、酸化剤スパージャーを通る分子酸素の質量流量に対する時間平均の比は、約0.05：1から約30：1、または約0.1：1から約2：1、またはさらに0.2：1から1：1の範囲であることが好ましい。

【0131】

本発明のある態様においては、易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の相当多くの部

分を反応ゾーン内に酸化剤スパージャー経由で導入できる。このような構成においては、易酸化性化合物および分子酸素は、酸化剤スパージャーから、酸化剤スパージャー内の同じ開口を経て放出することが好ましい。上記で注記したように、易酸化性化合物は典型的にはS T Pでの液体である。従ってこの態様では、易酸化性化合物を含む液相と分子酸素を含む気相とを有する2相流を酸化剤スパージャーから放出できる。しかし、易酸化性化合物の少なくとも一部は酸化剤スパージャーから放出される際に気体状態であってもよいことを理解すべきである。ある態様において、酸化剤スパージャーから放出される液相は主に易酸化性化合物で形成される。他の態様において、酸化剤スパージャーから放出される液相は、上記のように供給物流と実質的に同じ組成を有する。酸化剤スパージャーから放出される液相が供給物流と実質的に同じ組成を有する場合、このような液相は、供給物流の組成に関して上記したような量および比で溶媒および／または触媒系を含んでもよい。

10

【0132】

本発明のある態様において、反応ゾーン内に導入される全易酸化性化合物の少なくとも約10質量パーセントを酸化剤スパージャー経由で導入することが好ましく、より好ましくは易酸化性化合物の少なくとも約40質量パーセントを反応ゾーン内に酸化剤スパージャー経由で導入し、そして最も好ましくは易酸化性化合物の少なくとも80質量パーセントを反応ゾーン内に酸化剤スパージャー経由で導入する。易酸化性化合物の全部または一部を反応ゾーン内に酸化剤スパージャー経由で導入する場合、反応ゾーン内に導入される全分子酸素の少なくとも約10質量パーセントを同じ酸化剤スパージャー経由で導入することが好ましく、より好ましくは、易酸化性化合物の少なくとも約40質量パーセントを同じ酸化剤スパージャー経由で導入し、そして最も好ましくは易酸化性化合物の少なくとも80質量パーセントを同じ酸化剤スパージャー経由で導入する。易酸化性化合物の相当多くの部分が反応ゾーン内に酸化剤スパージャー経由で導入される場合、1つ以上の温度感知装置（例えば熱電対）を酸化剤スパージャー内に配置することが好ましい。このような温度検知器を採用して、酸化剤スパージャー内の温度が危険な程に高くないことを確認する助けとすることができる。

20

【0133】

ここで図16～18を参照するに、気泡塔反応器20は、反応ゾーン28の底部のスラリー出口38近傍に配置された内部脱気容器300を含むものとして示される。反応媒体36の脱気中には不純物を形成する副反応が比較的高程度で起こることが見出された。ここで使用する用語「脱気（deaeration）」は、多相反応媒体からの気相の解放を意味するものとする。反応媒体36が高度に曝気（aerated）（ > 0.3 ガスホールドアップ）している場合、不純物形成はごく少ない。反応媒体36が高度に脱気（ < 0.01 ガスホールドアップ）されている場合もまた不純物形成はごく少ない。しかし、反応媒体が一部曝気（ $0.01 \sim 0.3$ ガスホールドアップ）している場合、望ましくない副反応が促進され、そして不純物の発生が増大する。脱気容器300は、一部曝気した状態にある反応媒体36の体積を最小化することによって、および反応媒体36を脱気するのにかかる時間を最小化することによって、このおよび他の問題に対処する。実質的に脱気されたスラリーは、脱気容器300の底部から生成し、そしてスラリー出口38経由で反応器20を出る。実質的に脱気されたスラリーは、好ましくは約5体積パーセント未満の気相、より好ましくは約2体積パーセント未満の気相、および最も好ましくは1体積パーセント未満の気相を含む。

30

40

【0134】

図16において、気泡塔反応器20は、レベル制御器302および流れ制御バルブ304を含むものとして示される。レベル制御器302および流れ制御バルブ304は協働して反応媒体36を反応ゾーン28内で実質的に一定の高さに維持する。レベル制御器302を操作し、反応媒体36の上面44の高さを検知（例えば、差圧レベル検知により、または核レベル検知により）して反応媒体36の高さに応答する制御信号306を発生させることが可能である。流れ制御バルブ304は、制御信号306を受けてスラリー出口管

50

路 308 を経るスラリーの流速を調整する。よって、スラリー出口 38 を出るスラリーの流速は、反応媒体 36 の高さが高過ぎる場合の最大スラリー体積流量 ($F_{\max}$) と反応媒体 36 の高さが低過ぎる場合の最小スラリー体積流量 ($F_{\min}$) との間で変動できる。

【0135】

固相酸化生成物を反応ゾーン 28 から除去するために、一部は最初に脱気容器 300 を通過しなければならない。脱気容器 300 は、反応媒体 36 の液相および固相がスラリー出口 38 に向かって下方に流れるのにつれて反応媒体 36 の気相が該液相および該固相から自然に出て上昇することを可能にする低乱流内部容積を与える。液相および固相から気相が出て上昇することは、液相中および気相中の気相の元々の上方への浮力に起因する。脱気容器 300 が採用される場合、完全に曝気した 3 相媒体から完全に脱気された 2 相スラリーへの反応媒体 36 の移行は迅速かつ効率的である。

10

【0136】

ここで図 17 および 18 を参照するに、脱気容器 300 は略直立の側壁 308 を含み、該側壁 308 はその間に脱気ゾーン 312 を規定する。好ましくは、側壁 308 は垂直から約 30 度以内で上方に延び、より好ましくは垂直から約 10 度以内である。最も好ましくは、側壁 308 は実質的に垂直である。脱気ゾーン 312 は、反応ゾーン 28 からは分離されており高さ「h」および直径「d」を有する。側壁 308 の上端部 310 は、反応ゾーン 28 から内部容積 312 内に反応媒体を受入れるように開口している。側壁 308 の下端部は、移行区画 314 を経由してスラリー出口 38 に流動的に連結されている。特定の場合、例えばスラリー出口 38 の開口が大きい場合または側壁 308 の直径「d」が小さい場合、移行区画 314 は排除できる。おそらく図 18 で最もよく示されるが、脱気容器 300 は、脱気ゾーン 312 内に配置される渦防止装置 (vortex breaker) 316 も含むことができる。渦防止装置 316 は、固相および液相がスラリー出口 38 に向かって下方に流れることによる渦の形成を阻害するために操作可能な任意の構造であることができる。

20

【0137】

脱気容器 300 内の固相および液相からの気相の適切な解放を可能にするために、内部の脱気ゾーン 312 の高さ「h」および水平断面積は注意深く選択される。内部の脱気ゾーン 312 の高さ「h」および水平断面積は、最大量のスラリーが取出される場合（すなわちスラリーが $F_{\max}$ で取出される場合）にも、脱気容器 300 の底部出口に気体泡が到達する前に気体泡の実質的に全てが固相および液相から出て上昇できるような十分な距離および時間を与えるのがよい。よって、脱気ゾーン 312 の断面積は、脱気ゾーン 312 を経る液相および固相の最大下向速度 ($V_{\max}$) が、実質的に、液相および固相を経る気体泡の自然上昇速度 (V_u) 未満であるものであることが好ましい。脱気ゾーン 312 を経る液相および固相の最大下向速度 ($V_{\max}$) は、上述の最大スラリー体積流量 ($F_{\max}$) で生じる。液相および固相を経る気体泡の自然上昇速度 (V_u) は気泡のサイズに応じて変動するが、初期に反応媒体 36 中にある気体泡の実質的に全てが 0.5 センチメートルより大きいと考えられるため、液相および固相を経る直径 0.5 センチメートルの気体泡の自然上昇速度 ($V_{u0.5}$) をカットオフ値として使用できる。好ましくは、脱気ゾーン 312 の断面積は、 $V_{\max}$ が $V_{u0.5}$ の約 75 パーセント未満となるもの、より好ましくは $V_{\max}$ が $V_{u0.5}$ の約 40 パーセント未満となるもの、最も好ましくは $V_{\max}$ が $V_{u0.5}$ の 20 パーセント未満となるものである。

30

40

【0138】

脱気容器 300 の脱気ゾーン 312 における液相および固相の下向速度は、スラリー出口 38 を経る脱気スラリーの体積流量を脱気ゾーン 312 の最小断面積で除したものと算出される。脱気容器 300 の脱気ゾーン 312 における液相および固相の下向速度は、好ましくは毎秒約 50 センチメートル未満、より好ましくは毎秒約 30 センチメートル未満、および最も好ましくは毎秒 10 センチメートル未満である。

【0139】

ここで、脱気容器 300 の直立の側壁 308 は円筒型の構成を有するものとして示され

50

るが、側壁 308 は、壁が、適切な体積、断面積、幅「d」および高さ「h」を有する内部容積を規定する限り種々の構成（例えば三角形、四角形または楕円）を形成する複数の側壁を含んでもよいことを注記しておく。本発明の好ましい態様において、「d」は約 0.2 から約 2 メートルの範囲、より好ましくは約 0.3 から約 1.5 メートルの範囲、および最も好ましくは 0.4 から 1.2 メートルの範囲である。本発明の好ましい態様において、「h」は約 0.3 メートルから約 5 メートルの範囲、より好ましくは約 0.5 から約 3 メートルの範囲、および最も好ましくは 0.75 から 2 メートルの範囲である。

【0140】

本発明の好ましい態様において、側壁 308 は実質的に垂直であり、これにより脱気ゾーン 312 の水平断面積は、脱気ゾーン 312 の全高さ「h」に沿って実質的に一定である。好ましくは、脱気ゾーン 312 の最大水平断面積は、反応ゾーン 28 の最大水平断面積の約 25 パーセント未満である。より好ましくは、脱気ゾーン 312 の最大水平断面積は、反応ゾーン 28 の最大水平断面積の約 0.1 から約 10 パーセントの範囲である。最も好ましくは、脱気ゾーン 312 の最大水平断面積は、反応ゾーン 28 の最大水平断面積の 0.25 から 4 パーセントの範囲である。好ましくは、脱気ゾーン 312 の最大水平断面積は、約 0.02 から約 3 平方メートルの範囲、より好ましくは約 0.05 から約 2 平方メートルの範囲、および最も好ましくは 0.1 から 1.2 平方メートルの範囲である。脱気ゾーン 312 の体積は、好ましくは、反応媒体 36 または反応ゾーン 28 の全体積の約 5 パーセント未満である。より好ましくは、脱気ゾーン 312 の体積は、反応媒体 36 または反応ゾーン 28 の全体積の約 0.01 から約 2 パーセントの範囲である。最も好ましくは、脱気ゾーン 312 の体積は、反応媒体 36 または反応ゾーン 28 の全体積の 0.05 から約 1 パーセントの範囲である。脱気ゾーン 312 の体積は、好ましくは約 2 立方メートル未満、より好ましくは約 0.01 から約 1 立方メートルの範囲、および最も好ましくは 0.05 から 0.5 立方メートルの範囲である。

【0141】

ここで図 19 に転じ、気泡塔反応器 20 は、外部の脱気容器 400 を含むものとして示される。この構成では、曝気した反応媒体 36 が反応ゾーン 28 から容器シェル 22 の側面の高い位置の開口を経て取出される。取出された曝気媒体は、固相および液相から気相を解放するために出口管路 402 を経由して外部の脱気容器 400 に移送する。解放された気相が管路 404 経由で脱気容器 400 を出る一方、実質的に脱気されたスラリーが管路 406 経由で脱気容器 400 を出る。

【0142】

図 19 において、出口管路 402 は近似的に一直線で水平でかつ容器シェル 22 に対して直角であるものとして示される。これは単に 1 つの便宜的な構成であり、そして出口管路 402 は、気泡塔反応器 20 と外部の脱気容器 400 とを有用に接続するならば他のあらゆるものであってよい。管路 404 に転じ、易酸化性化合物および酸化剤を収容する滞留気体ポケットに関係する安全性の問題を制御するために、この管路は脱気容器 400 頂部でまたはその近傍で接続することが有用である。さらに、管路 402 および 404 は、バルブ等の流れ分離手段を有用に含むことができる。

【0143】

反応媒体 36 を図 19 に示すような高い位置の出口を経由して反応器 20 から取出す場合、気泡塔反応器 20 は、反応ゾーン 28 の底部 52 近傍に下側出口 408 を備えることが好ましい。下側出口 408 およびこれに連結する下側管路 410 は、操業停止中反応器 20 の内容物をなくさせる（de-inventory）（すなわち空にする）ために使用できる。好ましくは、1 つ以上の下側出口 408 は、反応媒体 36 の高さの下 3 分の 1、より好ましくは反応媒体 36 の下 4 分の 1、および最も好ましくは反応ゾーン 28 の最下点に与えられる。

【0144】

図 19 に示す、高い位置のスラリー取出しおよび脱気のシステムでは、下側管路 410 および出口 408 は酸化の間にスラリーを反応ゾーン 28 から取出すために使用しない。

固体は、滞留した流管路内等、スラリーの非曝気およびさもなければ非攪拌の部分で重力によって沈降する傾向があることが当該分野で公知である。さらに、沈降した固体（例えばテレフタル酸）は連続的な沈殿および／または再結晶化により滞留して大きな凝集体に固化する傾向がある可能性がある。よって、下側流管路 410 の閉塞を回避するために、脱気容器 400 の底部からの脱気されたスラリーの一部を使用して、反応器 20 の通常操作中に連続的または間欠的に下側管路 410 を洗い流すことができる。このようなスラリーの洗い流しを管路 410 に与える好ましい手段は、管路 410 内のバルブ 412 を所定時間毎に開けて、脱気されたスラリーの一部を管路 410 を経てかつ反応ゾーン 28 内に下側開口 408 経由で流すことである。バルブ 412 が完全にまたは一部開いている場合でも、脱気されたスラリーの一部のみが下側管路 410 を経て流れて反応ゾーン 28 内に戻る。下側管路 410 を洗い流すためには使用しない、脱気されたスラリーの残りの部分は、さらなる下流の工程（例えば精製）のために管路 414 経由で反応器 20 から運び去られる。

10

【0145】

気泡塔反応器 20 の実質的な長さの時間（例えば > 100 時間）にわたる通常操作中、下側管路 410 を洗い流すために使用される脱気スラリーの量は、脱気容器 400 の底部から生成された、脱気されたスラリー全体の 50 質量パーセント未満であることが好ましく、より好ましくは約 20 質量パーセント未満、および最も好ましくは 5 質量パーセント未満である。さらに、実質的な長さの時間にわたり、下側管路 410 を洗い流すために使用する脱気されたスラリーの平均質量流量は、易酸化性化合物の反応ゾーン 28 内への平均質量流量の約 4 倍未満であることが好ましく、より好ましくは易酸化性化合物の反応ゾーン 28 内への平均質量流量の約 2 倍未満、さらにより好ましくは易酸化性化合物の反応ゾーン 28 内への平均質量流量の 0.5 倍未満である。

20

【0146】

重ねて図 19 を参照するに、脱気容器 400 は、脱気ゾーン 418 を規定する実質的に直立で好ましくは円筒型の側壁 416 を含む。脱気ゾーン 418 は、直径「d」および高さ「h」を有する。高さ「h」は、曝気反応媒体が脱気容器 400 に入る位置と側壁 416 の底部との間の垂直距離として測定される。脱気ゾーン 418 の高さ「h」、直径「d」、面積、および体積は、好ましくは、図 16～18 に示す脱気容器 300 の脱気ゾーン 312 に関して上記したのと実質的に同じである。加えて、脱気容器 400 は、側壁 416 を脱気ゾーン 418 の上に延ばすことにより形成される上側区画 420 を含む。脱気容器 400 の上側区画 420 は任意の高さであってよいが、好ましくは反応ゾーン 28 内の反応媒体 36 の上方にまたは該反応媒体 36 のレベルよりも上に延びる。上側区画 420 は、気相が、管路 404 経由で脱気容器 400 を出る前に液相および固相から適切に解放されるための空間を確実に有するようにする。管路 404 は解放された気相を反応器 20 の解放ゾーンに戻すように示されるが、管路 404 はこれに代わり、出口管路 402 よりも上の任意の高さで容器シェル 22 に連結することができることをここで注記しておく。任意に、管路 404 を気体出口管路 40 に連結することで、脱気容器 400 から解放された気相を管路 40 内の取出された塔頂蒸気流と組合せ、さらなる工程のために下流に送ることができる。

30

40

【0147】

ここで図 20 に転じ、気泡塔反応器 20 は、複合型内部－外部脱気容器 500 を含むように示される。この構成においては、反応媒体 36 の一部は、容器シェル 22 の側壁における比較的大きい高い位置の開口 502 を経て反応ゾーン 28 から取出す。次いで、取出された反応媒体 36 は、比較的大きい直径の肘管路 (elbow conduit) 504 を経て移送し、そして脱気容器 500 の頂部に入る。図 20 において、肘管路 504 は、容器シェル 22 の側壁に対して直角に接続するように、そして角度約 90 度を経る滑らかな曲がり角を含むように示される。これは単に 1 つの便宜的な構成であり、そして肘管路 504 は、記載されるように気泡塔反応器 20 と外部の脱気容器 500 とを有用に接続するならば他

50

のあらゆるものであってよい。さらに、肘管路 504 は、バルブ等の流れ分離手段を有用に含んでもよい。

【0148】

脱気容器 500 において、気相は上方に移動し、一方固相および液相は下方に移動する。上方に移動する気相は肘管路 504 に再び入り、そして次いで開口 502 を経て脱出して反応ゾーン 28 内に戻ることができる。よって、入る反応媒体 36 と出る解放された気体との、対抗して流れる流れが開口 502 で生じることができる。脱気されたスラリーは脱気容器 500 を管路 506 経由で出る。脱気容器 500 は、脱気ゾーン 510 を規定する実質的に直立で好ましくは円筒型の側壁 508 を含む。脱気ゾーン 510 は、高さ「h」および直径「d」を有する。高い位置の開口 502 および肘管路 504 は、脱気ゾーン 510 の直径「d」と同じかまたはこれを超える直径を有することが好ましい。脱気ゾーン 510 の高さ「h」、直径「d」、面積、および体積は、好ましくは、図 16～18 に示す脱気容器 300 の脱気ゾーン 312 に関して上記したのと実質的に同じである。

【0149】

図 19 および 20 は、反応ゾーン 28 内で生成される固体生成物（例えば粗テレフタル酸）が反応ゾーン 28 から高い位置の出口を経由して取出される気泡塔反応器 20 の態様を示す。気泡塔反応器 20 の底部の上の高い位置から曝気反応媒体 36 を取出すことは、曝気の乏しい反応媒体 36 が反応ゾーン 28 の底部 52 で蓄積および滞留することを回避する助けとなる。本発明の他の側面に従い、反応媒体 36 の頂部近傍における反応媒体 36 中の酸素および易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の濃度は、好ましくは底部近傍よりも低い。よって、高い位置で反応媒体 36 を取出すことで、反応器 20 から取出される未反応反応物質の量の低減により収率を増大させることができる。また、反応媒体 36 の温度は、気泡塔反応器 20 を、ここに記載する高 S T R および化学組成の勾配で操作する場合、垂直方向において顕著に変動する。このような条件下では、反応媒体 36 の温度は、典型的には、反応ゾーン 28 の下端部および上端部の近傍で局所的な最小値を有することになる。下端部近傍では、最小値は、酸化剤の全部または一部が収容されている場所の近傍での溶媒の蒸発に関係する。上端部近傍では、最小値はやはり溶媒の蒸発に起因するが、ここでは反応媒体中の降下する圧力に起因する。加えて、他の局所的な最小値が、上端部と下端部との間で、追加の供給物または酸化剤を反応媒体に入れることができるどの場所でも生じる場合がある。よって、酸化反応の発熱によりもたらされる 1 つ以上の温度最大値が反応ゾーン 28 の下端部と上端部との間に存在する。より高温の高い位置で反応媒体 36 を取出すことは、下流の工程のために取出された媒体の加熱に関連するエネルギーコストが低減されるという理由で、下流の工程がより高温で起こる場合に特に有利である可能性がある。

【0150】

よって、本発明の好ましい態様において、および特に下流の工程がより高温で起こる場合、反応媒体 36 は、気泡塔反応器 20 から、液相供給物流および／または気相酸化剤流の少なくとも 50 質量パーセントが反応ゾーン 28 に入る 1 つまたは複数の位置よりも上に配置された高い位置の 1 つまたは複数の出口を経由して取出される。より好ましくは、反応媒体 36 は、気泡塔反応器 20 から、液相供給物流および／または気相酸化剤流の実質的に全てを、反応ゾーン 28 に入る 1 つまたは複数の位置よりも上に配置された高い位置の 1 つまたは複数の出口を経由して取出す。好ましくは、気泡塔反応器 20 から取出される固相および液相の成分の少なくとも 50 質量パーセントを、高い位置の 1 つまたは複数の出口を経由して取出す。より好ましくは、気泡塔反応器 20 から取出される固相および液相の成分の実質的に全てを、高い位置の 1 つまたは複数の出口を経由して取出す。好ましくは、高い位置の 1 つまたは複数の出口は、反応ゾーン 28 の下端部 52 よりも少なくとも約 1 D 上に位置する。より好ましくは、高い位置の 1 つまたは複数の出口は、反応ゾーン 28 の下端部 52 よりも少なくとも約 2 D 上に位置する。最も好ましくは、高い位置の 1 つまたは複数の出口は、反応ゾーン 28 の下端部 52 よりも少なくとも約 3 D 上に位置する。反応媒体 36 の高さ「H」について考えると、高い位置の 1 つまたは複数の出口

は、約 0.2 H から約 0.8 H の間で垂直に位置していることが好ましく、より好ましくは約 0.3 H から約 0.7 H の間、および最も好ましくは 0.4 H から 0.6 H の間である。さらに、反応ゾーン 28 からの高い位置の出口での反応媒体 36 の温度は、反応ゾーン 28 の下端部 52 での反応媒体 36 の温度よりも少なくとも 1℃ 高いことが好ましい。より好ましくは、反応ゾーン 28 の高い位置の出口での反応媒体 36 の温度は、反応ゾーン 28 の下端部 52 での反応媒体 36 の温度よりも約 1.5 から約 1.6℃ の範囲で高い。最も好ましくは、反応ゾーン 28 の高い位置の出口での反応媒体 36 の温度は、反応ゾーン 28 の下端部 52 での反応媒体 36 の温度よりも 2 から 12℃ の範囲で高い。

【0151】

ここで図 21 を参照するに、気泡塔反応器 20 は、反応器 20 の底部に配置される代替の複合型脱気容器 600 を含むように示される。この構成において、曝気反応媒体 36 は、反応ゾーン 28 から、容器シェル 22 の下端部 52 の比較的大きい開口 602 を経て取出す。開口 602 は、脱気容器 600 の開放された上端部を規定する。脱気容器 600 において、気相は上方に移動し、一方固相および液相は下方に移動する。上方に移動する気相は、開口 602 を経て反応ゾーン 28 に再び入ることができる。よって、入る反応媒体 36 と出る解放された気体との、対抗して流れる流れが開口 602 で生じることができる。脱気されたスラリーは脱気容器 600 を管路 604 経由で出る。脱気容器 600 は、脱気ゾーン 608 を規定する実質的に直立で好ましくは円筒型の側壁 606 を含む。脱気ゾーン 608 は、高さ「h」および直径「d」を有する。開口 602 は、脱気ゾーン 608 の直径「d」と同じかまたはこれを超える直径を有することが好ましい。脱気ゾーン 608 の高さ「h」、直径「d」、面積、および体積は、好ましくは、図 16～18 に示す脱気容器 300 の脱気ゾーン 312 に関して上記したのと実質的に同じである。

【0152】

図 22 に関し、図 21 の気泡塔反応器 20 は、代替の酸化剤スパージャー 620 を含むように示される。酸化剤スパージャー 620 は、リング部材 622 および 1 対の入口管路 624, 626 を含む。リング部材 622 は、好ましくは、図 12～15 に関して上記されるリング部材 202 と実質的に同じ構成を有する。入口管路 624, 626 は、容器シェル 22 の下部ヘッド 48 における開口を経て上方に延び、そしてリング部材 622 に酸化剤流を与える。

【0153】

ここで図 23 を参照するに、図 21 の気泡塔反応器 20 が、酸化剤流を反応ゾーン 28 内に導入するためのスパージャー無しの手段を含むように示される。図 23 の構成において、酸化剤流は、酸化剤管路 630, 632 経由で反応器 20 に与えられる。酸化剤管路 630, 632 は、容器シェル 22 の下部ヘッド 48 におけるそれぞれの酸化剤開口 634, 636 に連結している。酸化剤流は、酸化剤開口 634, 636 経由で反応ゾーン 28 内に直接導入される。初めに反応ゾーン 28 に入った時点で酸化剤流の流れをそらすために、任意の緩衝板 638, 640 が与えられることができる。

【0154】

上述のように、酸化反応器は、反応媒体中の易酸化性化合物が高濃度であるゾーンを回避するような様式で構成および操作されることが好ましい。このようなゾーンは不純物の形成を招来する可能性があるからである。反応媒体中の易酸化性化合物（例えばパラキシレン）の初期分散を改善する 1 つの方法は、易酸化性化合物を液体で希釈することによるものである。易酸化性化合物を希釈するために使用する液体は、易酸化性化合物が反応ゾーンに供給される 1 つまたは複数の位置から相当大きな距離に位置する反応媒体の一部に由来することができる。反応媒体の離れた部分からのこの液体は、主反応容器の内部および／または外部に配置される流管路経由で易酸化性化合物が入る位置に隣接する位置に循環できる。

【0155】

図 24 および 25 は、反応媒体の離れた部分から易酸化性化合物の入口近傍の位置まで、内部（図 24）管路または外部（図 25）管路を用いて液体を循環させる 2 つの好まし

い方法を示す。好ましくは、流管路のその入口（すなわち液体が管路に入る1つまたは複数の開口）からその出口（すなわち液体が管路から放出される1つまたは複数の開口）までの長さは、約1メートル超であり、より好ましくは約3メートル超、さらにより好ましくは約6メートル超、および最も好ましくは9メートル超である。しかし、管路の実際の長さは、液体が、初めに易酸化性化合物供給物を放出する容器のすぐ上または脇におそらく位置する別の容器から得られる場合には意味が少なくなる。反応媒体の少なくとも幾らかかを収容している任意の別の容器からの液体は、易酸化性化合物の初期の希釈のための好ましい起源である。

【0156】

管路を経て流れる液体は、起源が何であっても、管路の少なくとも1つの出口にすぐ隣接する反応媒体よりも低い易酸化性化合物濃度を常に有することが好ましい。さらに、管路を経て流れる液体は、液相中の易酸化性化合物濃度が約100,000ppmw未満であるものが好ましく、より好ましくは約10,000ppmw未満、さらにより好ましくは約1,000ppmw未満、および最も好ましくは100ppmw未満（該濃度は、易酸化性化合物供給物の増分およびいずれかの任意の別の溶媒供給物を管路に添加する前に測定する）である。易酸化性化合物供給物の増分および任意の溶媒供給物を添加した後に測定する場合、反応媒体に入る組合された液体流は、液相中の易酸化性化合物濃度が約300,000ppmw未満であるものが好ましく、より好ましくは約50,000ppmw未満、および最も好ましくは10,000ppmw未満である。

【0157】

管路を経る流れが十分低い速度で流れ続けることによって、循環した液体が反応媒体中の易酸化性化合物を望ましい全体勾配に抑えることが望ましい。この点で、易酸化性化合物の増分が初期に放出される反応ゾーン内の液相の質量の、管路を経て流れる液体の質量流量に対する比は、約0.3分超であることが好ましく、より好ましくは約1分超、さらにより好ましくは約2分から約120分の間、および最も好ましくは3分から60分の間である。

【0158】

管路を経て液体を強制的に流すためには多くの手段がある。好ましい手段としては、重力、気体または液体または両方のいずれかを駆動流体として採用する全ての種類のエダクター、および全ての種類の機械ポンプが挙げられる。エダクターを使用する場合、本発明のある態様は、駆動流体として：易酸化性化合物の供給物（液体または気体）、酸化剤の供給物（気体）、溶媒の供給物（液体）、およびポンプ送りされる反応媒体の起源（スラリー）からなる群から選択される少なくとも1種の流体を使用する。他の態様は、駆動流体として：易酸化性化合物の供給物、酸化剤の供給物、および溶媒の供給物からなる群から選択される少なくとも2種の流体を使用する。さらに他の態様は、駆動流体として、易酸化性化合物の供給物、酸化剤の供給物および溶媒の供給物の組合せを使用する。

【0159】

循環管路の適切な1または複数の直径は、搬送される物質の量および特性、流れの動きを強制するために使用可能なエネルギー、ならびに資源コストの考慮に従って変動してもよい。このような管路についての最小直径は、約0.02メートル超であることが好ましく、より好ましくは約0.06メートルから約2メートルの間、および最も好ましくは0.12から0.8メートルの間である。

【0160】

上記で注記したように、管路を経る流れを特定の好ましい範囲に制御することが望ましい。流管路の構築の間に適切な固定された幾何学的配置を設定することによってこの制御に作用させるための、当該分野で公知の多くの手段がある。他の好ましい態様は、運転中に可変な幾何学的配置、とりわけ、全ての分類および種類のバルブ等、任意の手段による手動操作および動力操作の両者等、検知要素からのフィードバック制御ループ等、またはこれら無しのもの、を使用することである。希釈液体の流れを制御する他の好ましい手段は、エネルギー入力を管路の入口と出口との間で変動させることである。好ましい手段と

しては、エダクターへの1以上の駆動流体の流速を変えること、ポンプ動力源へのエネルギー入力を変えること、および重力を使用する場合に密度差または高さ差を変えることが挙げられる。これらの好ましい手段は、組合せ全てで同様に使用してもよい。

【0161】

液体の反応媒体からの循環のために使用する管路は、当該分野で公知の任意の種類であってよい。ある態様は、全体または一部で従来のパイピング材料を使用して構築される管路を採用する。他の態様は、全体または一部で反応容器壁を管路の一部として使用して構築される管路を採用する。管路は、全体を反応容器の境界の中に入れて構築してもよく（図24）、または全体を反応容器の外側に構築してもよく（図25）、または反応容器の中および外の両方の区画を含んでもよい。

10

【0162】

本発明は、特により大きな反応器において、複数の管路を有しかつ管路を経る液体の移動のために種々設計することが望ましい場合があることを意図する。さらに、管路の1つまたは全ての複数の位置で複数の出口を与えることが望ましい場合がある。設計の詳細は、易酸化性化合物の決まった濃度における望ましい全体勾配と易酸化性化合物供給物の望ましい初期希釈とで、本発明の他の側面に従ってバランスをとることになる。

【0163】

図24および25はともに、管路に連結される脱気容器を採用する設計を示す。この脱気容器によれば、流入する易酸化性化合物を希釈するために使用する反応媒体の部分が実質的に脱気されたスラリーであることが確実になる。しかし、流入する易酸化性化合物を希釈するために使用する液体またはスラリーは曝気形態および脱気状態であってよいことをここで注記しておく。

20

【0164】

易酸化性化合物供給物の希釈を与えるために、管路を経て流れる液体を使用することは、気泡塔反応器において特に有用である。さらに気泡塔反応器においては、易酸化性化合物供給物を管路内に直接添加しなくても、管路の出口が易酸化性化合物の添加位置の十分近くにあるならば、易酸化性化合物供給物の初期希釈についての良好な利点を実現できる。このような態様においては、管路の出口は、易酸化性化合物の最も近い添加位置の約27管路出口直径以内に位置していることが好ましく、より好ましくは約9管路出口直径以内、さらにより好ましくは約3管路出口直径以内、および最も好ましくは1管路出口直径以内である。

30

【0165】

本発明のある態様に従った酸化気泡塔における易酸化性化合物供給物の初期希釈について、反応媒体の離れた部分から希釈液体を得るための管路を使用しなくても、フローエダクターが有用である可能性があることもまた見出した。このような場合において、エダクターは、反応媒体中に位置しており、かつ反応媒体からエダクターのスロート内への開放された通路（ここで近接の反応媒体を低圧により引き込む）を有する。2つの考えられるエダクターの構成の例を図26および27に示す。これらのエダクターの好ましい態様において、易酸化性化合物を供給する最も近い位置は、エダクターのスロートの約4メートル以内、より好ましくは約1メートル以内、および最も好ましくは0.3メートル以内である。他の態様において、易酸化性化合物は、駆動流体としての圧力下で供給する。さらに他の態様において、溶媒または酸化剤のいずれかが、易酸化性化合物とともに追加の駆動流体としての圧力下で供給する。さらに他の態様において、溶媒および酸化剤の両方が、易酸化性化合物とともに追加の駆動流体としての圧力下で供給する。

40

【0166】

発明者らは、特により大きい反応器においては、複数のエダクターを有しかつ反応媒体中の種々の位置に据えられる種々の設計が望ましい場合があることを意図する。設計の詳細は、易酸化性化合物の決まった濃度における望ましい全体勾配と易酸化性化合物供給物の望ましい初期希釈とで、本発明の他の側面に従ってバランスをとることになる。加えて、発明者らは、エダクターからの出口ブルーム流が任意の方向に向けられてもよいことを

50

意図する。複数のエダクターを使用する場合、各エダクターは、繰り返すが別個に任意の方向に向けられてもよい。

【0167】

上述のように、図1～27を参照して上記した気泡塔反応器20の特定の物理的および作業上の特徴は、圧力、温度および反応媒体36の反応物質（すなわち酸素および易酸化性化合物）濃度における垂直勾配を与える。上記で議論したように、これらの垂直勾配は、従来の酸化プロセスと比べてより効率的かつ経済的な酸化プロセスを与えることができ、全体が比較的均一な圧力、温度、および反応物質濃度である良好に混合された反応媒体に有利に働く。本発明の態様に関する酸化系を採用することにより可能となった酸素、易酸化性化合物（例えばパラキシレン）および温度についての垂直勾配をここでさらにより詳細に議論する。

10

【0168】

ここで図28を参照し、気泡塔反応器20内での酸化の間に反応媒体36において存在する反応物質濃度勾配を定量化するために、反応媒体36の全体積を、等体積の30の離散水平方向スライスに理論的に分割することができる。図28は、反応媒体36を等体積の30の離散水平方向スライスに分割する概念を示す。最も高いおよび最も低いスライスを除外し、各水平方向スライスは、その頂部および底部が仮想水平面により境界とされかつその側面が反応器20の壁により境界とされた離散的な体積である。最も高い水平方向スライスは、その底部が仮想水平面により境界とされ、かつその頂部が反応媒体36の上面により境界とされる。最も低い水平方向スライスは、その頂部が仮想水平面により境界とされ、かつその底部が容器シェルの底部により境界とされる。反応媒体36を等体積の30の離散水平方向スライスに理論的に一旦分割すれば、各水平方向スライスの時間平均および体積平均の濃度を決定できる。30の水平方向スライス全てのうちで最大濃度を有する個別の水平方向スライスは、「C-max水平方向スライス」と特定できる。C-max水平方向スライスより上に位置し、C-max水平方向スライスよりも上に位置する水平方向スライス全てのうちで最小濃度を有する個別の水平方向スライスは、「C-min水平方向スライス」と特定できる。次に、垂直濃度勾配は、C-max水平方向スライスにおける濃度の、C-min水平方向スライスにおける濃度に対する比として算出できる。

20

【0169】

酸素濃度勾配の定量化に関し、反応媒体36が等体積の30の離散水平方向スライスに理論的に分割される場合、 O_2 -max水平方向スライスは30の水平方向スライス全てのうちで最大酸素濃度を有するものとして特定され、そして O_2 -min水平方向スライスは O_2 -max水平方向スライスより上に位置する水平方向スライスのうちで最小酸素濃度を有するものとして特定される。水平方向スライスの酸素濃度は、反応媒体36の気相において、時間平均および体積平均のモラー湿潤ベースで測定される。 O_2 -max水平方向スライスの酸素濃度の、 O_2 -min水平方向スライスの酸素濃度に対する比は、約2:1から約25:1の範囲であることが好ましく、より好ましくは約3:1から約15:1の範囲、および最も好ましくは4:1から10:1の範囲である。

30

【0170】

典型的には、 O_2 -max水平方向スライスは、反応媒体36の底部近傍に位置することになり、一方、 O_2 -min水平方向スライスは、反応媒体36の頂部近傍に位置することになる。好ましくは、 O_2 -min水平方向スライスは、30の離散水平方向スライスのうち最上の5つの水平スライスの1つである。最も好ましくは、 O_2 -min水平方向スライスは、図28に示すように、30の離散水平方向スライスのうち最上の1つである。好ましくは、 O_2 -max水平方向スライスは、30の離散水平方向スライスのうち最下の10の水平スライスの1つである。最も好ましくは、 O_2 -max水平方向スライスは、図28に示すように、30の離散水平方向スライスのうち最下の5つの水平スライスの1つである。例えば、図28は、 O_2 -max水平方向スライスを反応器20の底部から3番目の水平方向スライスとして示している。 O_2 -min水平方向スライスと O_2 -

40

50

max 水平方向スライスとの間の垂直方向の間隔は、少なくとも約 2 W であることが好ましく、より好ましくは少なくとも約 4 W、および最も好ましくは少なくとも約 6 W である。
O₂-min 水平方向スライスと O₂-max 水平方向スライスとの間の垂直方向の間隔は、少なくとも約 0.2 H であることが好ましく、より好ましくは少なくとも約 0.4 H、および最も好ましくは少なくとも約 0.6 H である。

【0171】

O₂-min 水平方向スライスの時間平均および体積平均の酸素濃度は、湿潤ベースで、好ましくは約 0.1 から約 3 モルパーセントの範囲、より好ましくは約 0.3 から約 2 モルパーセントの範囲、および最も好ましくは 0.5 から 1.5 モルパーセントの範囲である。O₂-max 水平方向スライスの時間平均および体積平均の酸素濃度は、好ましくは約 4 から約 20 モルパーセントの範囲、より好ましくは約 5 から約 15 モルパーセントの範囲、および最も好ましくは 6 から 12 モルパーセントの範囲である。酸素の時間平均の濃度は、乾燥ベースで、ガス出口 40 経由で反応器 20 から放出される気体状流出物中、好ましくは約 0.5 から約 9 モルパーセントの範囲、より好ましくは約 1 から約 7 モルパーセントの範囲、および最も好ましくは 1.5 から 5 モルパーセントの範囲である。

【0172】

酸素濃度は反応媒体 36 の頂部に向かって極めて顕著に減衰するため、酸素の需要を反応媒体 36 の頂部において低減することが望ましい。反応媒体 36 の頂部近傍のこの低減された酸素の需要は、易酸化性化合物（例えばパラキシレン）濃度における垂直勾配（易酸化性化合物の最小濃度が反応媒体 36 の頂部近傍に位置する）の生成により達成できる。

【0173】

易酸化性化合物（例えばパラキシレン）濃度勾配の定量化に関し、反応媒体 36 が等体積の 30 の離散水平方向スライスに理論的に分割される場合には、OC-max 水平方向スライスは、30 の水平方向スライス全てのうちで最大の易酸化性化合物濃度を有するものとして特定され、OC-min 水平方向スライスは、OC-max 水平方向スライスより上に位置する水平方向スライスのうちで最小の易酸化性化合物濃度を有するものとして特定される。水平方向スライスの易酸化性化合物濃度は、液相において時間平均および体積平均の質量分率ベースで測定される。OC-max 水平方向スライスの易酸化性化合物濃度の、OC-min 水平方向スライスの易酸化性化合物濃度に対する比は、約 5 : 1 超であることが好ましく、より好ましくは約 10 : 1 超、さらにより好ましくは約 20 : 1 超、および最も好ましくは 40 : 1 から 1000 : 1 の範囲である。

【0174】

典型的には、OC-max 水平方向スライスは反応媒体 36 の底部近傍に位置することになり、一方 OC-min 水平方向スライスは反応媒体 36 の頂部近傍に位置することになる。好ましくは、OC-min 水平方向スライスは、30 の離散水平方向スライスのうち最上の 5 つの水平スライスの 1 つである。最も好ましくは、OC-min 水平方向スライスは、図 28 に示すように、30 の離散水平方向スライスのうち最上の 1 つである。好ましくは、OC-max 水平方向スライスは、30 の離散水平方向スライスのうち最下の 10 の水平スライスの 1 つである。最も好ましくは、OC-max 水平方向スライスは、30 の離散水平方向スライスのうち最下の 5 つの水平スライスの 1 つである。例えば、図 28 は、OC-max 水平方向スライスを反応器 20 の底部から 5 番目の水平方向スライスとして示している。OC-min 水平方向スライスと OC-max 水平方向スライスとの間の垂直方向の間隔は、少なくとも約 2 W であることが好ましい（「W」は反応媒体 36 の最大幅である）。より好ましくは、OC-min 水平方向スライスと OC-max 水平方向スライスとの間の垂直方向の間隔は、少なくとも約 4 W であり、そして最も好ましくは少なくとも約 6 W である。反応媒体 36 の高さ「H」について考えると、OC-min 水平方向スライスと OC-max 水平方向スライスとの間の垂直方向の間隔は、少なくとも約 0.2 H であることが好ましく、より好ましくは少なくとも約 0.4 H、および最も好ましくは少なくとも約 0.6 H である。

【0175】

OC-min 水平方向スライスの液相中の時間平均および体積平均の易酸化性化合物（例えばパラキシレン）濃度は、好ましくは約 5,000 ppmw 未満、より好ましくは約 2,000 ppmw 未満、さらにより好ましくは約 400 ppmw 未満、および最も好ましくは 1 ppmw から 100 ppmw の範囲である。OC-max 水平方向スライスの液相中の時間平均および体積平均の易酸化性化合物濃度は、好ましくは約 100 ppmw から約 10,000 ppmw の範囲、より好ましくは約 200 ppmw から約 5,000 ppmw の範囲、および最も好ましくは 500 ppmw から 3,000 ppmw の範囲である。

【0176】

気泡塔反応器 20 は、易酸化性化合物の濃度における垂直勾配を与えることが好ましいが、液相中の易酸化性化合物濃度が 1,000 ppmw 超である反応媒体 36 の体積パーセントを最小化することもまた好ましい。好ましくは、液相中の易酸化性化合物濃度が 1,000 ppmw 超である反応媒体 36 の時間平均の体積パーセントが約 9 パーセント未満、より好ましくは約 6 パーセント未満、および最も好ましくは 3 パーセント未満である。好ましくは、液相中の易酸化性化合物濃度が 2,500 ppmw 超である反応媒体 36 の時間平均の体積パーセントが約 1.5 パーセント未満、より好ましくは約 1 パーセント未満、および最も好ましくは 0.5 パーセント未満である。好ましくは、液相中の易酸化性化合物濃度が 10,000 ppmw 超である反応媒体 36 の時間平均の体積パーセントが約 0.3 パーセント未満、より好ましくは約 0.1 パーセント未満、および最も好ましくは 0.03 パーセント未満である。好ましくは、液相中の易酸化性化合物濃度が 25,000 ppmw 超である反応媒体 36 の時間平均の体積パーセントが約 0.03 パーセント未満、より好ましくは約 0.015 パーセント未満、および最も好ましくは 0.007 パーセント未満である。発明者らは、高レベルの易酸化性化合物を有する反応媒体 36 の体積が単一の切れ目のない体積の状態である必要はないことに注目する。多数回、気泡塔反応容器内の無秩序な流れのパターンが、高レベルの易酸化性化合物を有する、反応媒体 36 の連続はしているが分離された 2 以上の部分を同時に生成する。時間平均において使用される各回で、このような連続はしているが分離された、全反応媒体の 0.0001 体積パーセントより大きい体積全てがともに添加されて、液相中に高レベルの易酸化性化合物濃度を有する全体積が決定される。

【0177】

上述の酸素および易酸化性化合物の濃度勾配に加えて、温度勾配が反応媒体 36 中に存在することが好ましい。重ねて図 28 を参照するに、この温度勾配は、反応媒体 36 を等体積の 30 の離散水平方向スライスに理論的に分割して各スライスの時間平均および体積平均の温度を測定することにより、濃度勾配と同様の様式で定量化できる。次に、最下の 15 の水平方向スライスのうち最低温度を有する水平方向スライスを、T-min 水平方向スライスとして特定でき、そして次に、T-min 水平方向スライスより上に位置し、T-min 水平方向スライスより上のスライス全てのうちで最高温度を有する水平方向スライスを、「T-max 水平方向スライス」として特定できる。T-max 水平方向スライスの温度は、T-min 水平方向スライスの温度よりも少なくとも約 1℃ 高いことが好ましい。より好ましくは、T-max 水平方向スライスの温度は、T-min 水平方向スライスの温度よりも約 1.25 から約 12℃ の範囲で高い。最も好ましくは、T-max 水平方向スライスの温度は、T-min 水平方向スライスの温度よりも 2 から 8℃ の範囲で高い。T-max 水平方向スライスの温度は、好ましくは約 125 から約 200℃ の範囲、より好ましくは約 140 から約 180℃ の範囲、および最も好ましくは 150 から 170℃ の範囲である。

【0178】

典型的には、T-max 水平方向スライスは、反応媒体 36 の中心近傍に位置することになり、一方 T-min 水平方向スライスは、反応媒体 36 の底部近傍に位置することになる。好ましくは、T-min 水平方向スライスは、15 の最も下の水平方向スライスの

うち最下の10の水平方向スライスの1つである。最も好ましくは、T-min水平方向スライス、15の最も下の水平方向スライスのうち最下の5の水平方向スライスの1つである。例えば、図28は、T-min水平方向スライスを、反応器20の底部から2番目の水平方向スライスとして示す。好ましくは、T-max水平方向スライスは、30の離散水平方向スライスのうち中央の20の水平方向スライスの1つである。最も好ましくは、T-min水平方向スライスは、30の離散水平方向スライスのうち中央の14の水平方向スライスの1つである。例えば、図28は、T-max水平方向スライスを、反応器20の底部から20番目の水平方向スライス（すなわち中央の10の水平方向スライスの1つ）として示す。T-min水平方向スライスとT-max水平方向スライスとの間の垂直方向の間隔は、少なくとも約2Wであることが好ましく、より好ましくは少なくとも約4W、および最も好ましくは少なくとも6Wである。T-min水平方向スライスとT-max水平方向スライスとの間の垂直方向の間隔は、少なくとも約0.2Hであることが好ましく、より好ましくは少なくとも約0.4H、および最も好ましくは少なくとも0.6Hである。

【0179】

上述のように、垂直方向の温度勾配が反応媒体36中に存在する場合、特に取出される生成物がより高温でさらなる下流の工程に供される場合、反応媒体の温度が最高である高い位置で反応媒体36を取出すことが有利である可能性がある。よって、反応媒体36が、図19および20に示すように1つ以上の高い位置の出口を経由して反応ゾーン28から取出される場合、高い位置の1つまたは複数の出口は、T-max水平方向スライス近傍に位置することが好ましい。好ましくは、高い位置の出口は、T-max水平方向スライスから10水平方向スライス以内に位置し、より好ましくはT-max水平方向スライスから5水平方向スライス以内、および最も好ましくはT-max水平方向スライスから2水平方向スライス以内である。

【0180】

ここに記載される本発明の特徴の多くが、単一の酸化反応器を採用する系のみならず複数酸化反応器系において採用可能であることをここで注記しておく。加えて、ここに記載される特定の本発明の特徴は、気泡攪拌される反応器（すなわち気泡塔反応器）のみならず、機械的攪拌および／または流動攪拌される酸化反応器において採用可能である。例えば、発明者らは、反応媒体全体での酸素濃度および／または酸素消費割合の段階分け／変動に関連する特定の利点を見出した。反応媒体中の酸素濃度／消費量の段階分けにより実現される利点は、反応媒体の全体積が単一容器内に収容されているか複数容器内に収容されているかにかかわらず実現できる。さらに、反応媒体中の酸素濃度／消費量の段階分けにより実現される利点は、1つまたは複数の反応容器が機械的攪拌されるか、流動攪拌されるか、および／または気泡攪拌されるかにかかわらず実現できる。

【0181】

反応媒体中の酸素の濃度および／または消費割合の段階分けの程度を定量化する1つの方法は、反応媒体の2以上の区別される20パーセント連続体積を比較することである。これらの20パーセント連続体積は、いずれの特定形状によって規定されることも必要としない。しかし、各20パーセント連続体積は、反応媒体の切れ目のない（contiguous）体積（すなわち各体積が「連続（continuous）」である）で形成することが必要であり、20パーセント連続体積は互いに重複しない（すなわち体積が「区別される（distinct）」）ことが必要である。図29～31は、これらの区別される20パーセント連続体積が、同じ反応器内（図29）または複数の反応器内（図30および31）に位置できることを示す。図29～31に示す反応器は、機械的攪拌、流動攪拌、および／または気泡攪拌される反応器であることができることを注記しておく。ある態様において、図29～31に示す反応器は、気泡攪拌される反応器（すなわち気泡塔反応器）であることが好ましい。

【0182】

ここで図29を参照するに、反応器20は反応媒体36を収容するものとして示される

。反応媒体 36 は、第 1 の区別される 20 パーセント連続体積 37 および第 2 の区別される 20 パーセント連続体積 39 を含む。

【0183】

ここで図 30 を参照するに、複数反応器系は、第 1 の反応器 720 a および第 2 の反応器 720 b を含むものとして示される。反応器 720 a, b は共同に全体積の反応媒体 736 を収容する。第 1 の反応器 720 a は第 1 の反応媒体部分 736 a を収容し、一方第 2 の反応器 720 b は第 2 の反応媒体部分 736 b を収容する。反応媒体 736 の第 1 の区別される 20 パーセント連続体積 737 は、第 1 の反応器 720 a 内に規定されるものとして示され、一方反応媒体 736 の第 2 の区別される 20 パーセント連続体積 739 は、第 2 の反応器 720 b 内に規定されるものとして示される。

10

【0184】

ここで図 31 を参照するに、複数反応器系は、第 1 の反応器 820 a、第 2 の反応器 820 b、および第 3 の反応器 820 c を含むものとして示される。反応器 820 a, b, c は共同に全体積の反応媒体 836 を収容する。第 1 の反応器 820 a は第 1 の反応媒体部分 836 a を収容し；第 2 の反応器 820 b は第 2 の反応媒体部分 836 b を収容し；そして第 3 の反応器 820 c は第 3 の反応媒体部分 836 c を収容する。反応媒体 836 の第 1 の区別される 20 パーセント連続体積 837 は、第 1 の反応器 820 a 内に規定されるものとして示され；反応媒体 836 の第 2 の区別される 20 パーセント連続体積 839 は、第 2 の反応器 820 b 内に規定されるものとして示され；そして反応媒体 836 の第 3 の区別される 20 パーセント連続体積 841 は、第 3 の反応器 820 c 内に規定されるものとして示される。

20

【0185】

反応媒体中の酸素の利用可能性の段階分けは、最も富むモル分率の酸素を気相中に有する反応媒体の 20 パーセント連続体積に注目することによって、および最も乏しいモル分率の酸素を気相中に有する反応媒体の 20 パーセント連続体積に注目することによって、定量化できる。最高濃度の酸素を気相中に含む反応媒体の区別される 20 パーセント連続体積の気相において、時間平均および体積平均の酸素濃度は、湿潤ベースで、好ましくは約 3 から約 18 モルパーセントの範囲、より好ましくは約 3.5 から約 14 モルパーセントの範囲、および最も好ましくは 4 から 10 モルパーセントの範囲である。最低濃度の酸素を気相中に含む反応媒体の区別される 20 パーセント連続体積の気相において、時間平均および体積平均の酸素濃度は、湿潤ベースで、好ましくは約 0.3 から約 5 モルパーセントの範囲、より好ましくは約 0.6 から約 4 モルパーセントの範囲、および最も好ましくは 0.9 から 3 モルパーセントの範囲である。さらに、時間平均および体積平均の酸素濃度の比は、湿潤ベースで、反応媒体の最も乏しい 20 パーセント連続体積と比較したときの反応媒体の最も富む 20 パーセント連続体積において、好ましくは約 1.5 : 1 から約 20 : 1 の範囲、より好ましくは約 2 : 1 から約 12 : 1 の範囲、および最も好ましくは 3 : 1 から 9 : 1 の範囲である。

30

【0186】

反応媒体中の酸素消費割合の段階分けは、初めに上記したように酸素 S T R によって定量化できる。酸素 S T R は、大局的な見方で（すなわち、全反応媒体の平均の酸素 S T R の観点から）前に記載されたが、反応媒体全体での酸素消費割合の段階分けを定量化するために、酸素 S T R を局所的な見方（すなわち反応媒体の一部）で考えてもよい。

40

【0187】

発明者らは、酸素 S T R を、反応媒体中の圧力と反応媒体の気相中の分子酸素のモル分率とに関してここに記載される望ましい勾配と概略一致させて反応媒体全体で変動させることが極めて有用であることを見出した。よって、反応媒体の第 1 の区別される 20 パーセント連続体積の酸素 S T R を、反応媒体の第 2 の区別される 20 パーセント連続体積の酸素 S T R と比較したときの比は、約 1.5 : 1 から約 20 : 1 の範囲であることが好ましく、より好ましくは約 2 : 1 から約 12 : 1 の範囲、および最も好ましくは 3 : 1 から 9 : 1 の範囲である。ある態様において、「第 1 の区別される 20 パーセント連続体積」

50

は、「第2の区別される20パーセント連続体積」よりも、分子酸素が反応媒体中に初期に導入される位置の近くに位置する。酸素STRにおけるこれらの大きい勾配は、部分酸化反応媒体が気泡塔酸化反応器内に収容されているか、または反応媒体の気相中の分子酸素の圧力および／もしくはモル分率の勾配が作られる任意の他の型の反応器内（例えば、強い半径方向の流れを有する複数のインペラー（impeller）を用いて実現される、複数の垂直方向に配置された攪拌ゾーンを有する機械的攪拌された容器内（該インペラーは略水平のバッフルアセンブリによって場合により増加され、垂直方向に配置された各攪拌ゾーン内で酸化剤流の無視できない逆混合が生じる場合があり、かつ酸化剤流の幾らかかの逆混合が、近接する垂直方向に配置された攪拌ゾーン間で生じる場合があるにもかかわらず、一般的には反応容器の下側部分近傍の供給物から上方へ上昇する酸化剤流を有する））に収容されているかにかかわらず望ましい。すなわち、反応媒体の気相中の分子酸素の圧力および／またはモル分率において勾配が存在する場合、発明者らは、溶解した酸素についての化学的需要量において、ここに記載する手段によって同様の勾配を作ることが望ましいことを見出した。

10

【0188】

局所的な酸素STRを変動させる好ましい手段は、易酸化性化合物を供給する位置を制御することによるもの、および、本発明の他の開示に従って反応媒体の液相の混合を制御して易酸化性化合物の濃度の勾配を制御することによるものである。局所的な酸素STRを変動させる他の有用な手段としては、局所的な温度変動をさせること、ならびに触媒および溶媒成分の局所的な混合を変えること（例えば、追加の気体を導入して反応媒体の特定部分で蒸発冷却させることによって、およびより高量の水を含む溶媒流を添加して反応媒体の特定部分における活性を低下させることによって）によって反応活性を変動させることが挙げられる。

20

【0189】

図30および31を参照して上述したように、部分酸化反応は複数の反応容器内で有用に実施でき、ここで第1の反応容器から出る分子酸素の少なくとも一部、好ましくは少なくとも25パーセント、より好ましくは少なくとも50パーセント、および最も好ましくは少なくとも75パーセントが、追加の増分、好ましくは第1／上流の反応容器を出る分子酸素の10パーセント超、より好ましくは20パーセント超、および最も好ましくは40パーセント超の消費のために、1つ以上の後続の反応容器に導かれる。ある反応器から他の反応器への分子酸素のこのような直列流れを使用する場合、第1の反応容器が後続の反応容器の少なくとも1つよりも高い反応強度で、好ましくは、第1の反応容器内の容器平均酸素STRの、後続の反応容器内の容器平均酸素STRに対する比が、約1.5：1から約20：1の範囲、より好ましくは約2：1から約12：1の範囲、および最も好ましくは3：1から9：1の範囲で、操作することが望ましい。

30

【0190】

上述のように、全ての型の第1の反応容器（例えば、気泡塔、機械的攪拌のもの、逆混合のもの、内部が段階分けされているもの、栓流のもの、等）および全ての型の後続の反応容器（第1の反応容器と異なる型であってもそうでなくてもよい）が、本発明に従う後続の反応容器への分子酸素の直列流れに対して有用である。容器平均酸素STRを後続の反応容器以内に下降させる手段としては、温度の低減、易酸化性化合物濃度の低減、ならびに触媒成分と溶媒との特定の混合物の反応活性の低減（例えばコバルト濃度の低減、水濃度の増大、および少量の銅イオン等の触媒遅延剤の添加）が有用に挙げられる。

40

【0191】

第1の反応容器から後続の反応容器への流れにおいて、酸化剤流は、圧縮または減圧、冷却または加熱、ならびに任意の量および種類の物質除去または物質添加等、当該分野で公知の任意の手段で処理してもよい。しかし、後続の反応容器における容器平均酸素STRの下降を用いることは、第1の反応容器の上側部分における絶対圧力が約2.0メガパスカル未満、より好ましくは約1.6メガパスカル未満、および最も好ましくは1.2メガパスカル未満である場合に特に有用である。さらに、後続の反応容器の容器平均酸素S

50

TRの下降を用いることは、第1の反応容器の上側部分における絶対圧力を、少なくとも1つの後続の反応容器の上側部分における絶対圧力と比較したときの比が、約0.5:1から6:1の範囲、より好ましくは約0.6:1から約4:1の範囲、および最も好ましくは0.7:1から2:1の範囲である場合に特に有用である。後続容器内の圧力がこれらの下限未満に低下すると、分子酸素の利用可能性が大きく低下し、そして圧力がこれらの上限を超えて増大すると、酸化剤の新品供給品を使用するのと比べてさらにコスト高になる。

【0192】

下降した容器平均酸素STRを有する後続の反応容器への分子酸素の直列流れを使用する場合、易酸化性化合物、溶媒および酸化剤の新品供給物流は、後続の反応容器内および／または第1の反応容器内に流すことができる。反応媒体の液相および固相の流れ（存在する場合）は反応容器間で任意の方向に流すことができる。第1の反応容器を出て後続の反応容器に入る気相の全部または一部は、第1の反応容器からの反応媒体の液相または固相の部分（存在する場合）とは別にまたはこれと入り混じって流れてもよい。液相および固相（存在する場合）を含む生成物流の流れは、系中のいずれの反応容器内の反応媒体から取出してもよい。

【0193】

重ねて図1～29を参照するに、酸化は、好ましくは気泡塔反応器20内で、ここに記載される好ましい態様に従い従来の酸化反応器とは顕著に異なる条件下で行われる。気泡塔反応器20が、ここに記載される好ましい態様に従ったパラキシレンの粗テレフタル酸（CTA）への液相部分酸化を行うために使用される場合、反応媒体中での液体流パターンおよび好ましい比較的低い酸化温度と組合される、局所的な反応強度、局所的な蒸発強度、および局所的な温度の空間プロファイルは、特異で有利な特性を有するCTA粒子の形成に寄与する。

【0194】

図32Aおよび32Bは、本発明のある態様に関して生成されるベースCTA粒子を示す。図32Aは、ベースCTA粒子を倍率500倍で示し、一方図32Bは、ベースCTA粒子のうち1つに拡大し、その粒子を倍率2,000倍で示す。おそらく図32Bで最もよく示されるが、各ベースCTA粒子は、典型的には多数の小さい凝集したCTAサブ粒子で形成され、これによりベースCTA粒子に比較的高表面積、高空隙率、低密度、および良好な溶解可能性が与えられている。特記しない限り、以下に記載される本発明のCTAの種々の特性は、質量が少なくとも1グラムの、および／または少なくとも10,000の個別CTA粒子で形成された、CTAの代表試料を用いて測定したものである。ベースCTA粒子は、典型的には平均（mean）粒子サイズが約20から約150ミクロンの範囲、より好ましくは約30から約120ミクロンの範囲、および最も好ましくは40から90ミクロンの範囲である。CATサブ粒子は、典型的には平均粒子サイズが約0.5から約30ミクロンの範囲、より好ましくは約1から約15ミクロンの範囲、および最も好ましくは2から5ミクロンの範囲である。図32Aおよび32Bにおいて示されるベースCTA粒子の比較的高い表面積は、Braunauer-Emmett-Teller（BET）表面積測定法を用いて定量化できる。好ましくは、ベースCTA粒子の平均BET表面積が少なくともグラム当たり約0.6平方メートル（ m^2/g ）である。より好ましくは、ベースCTA粒子の平均BET表面積が約0.8から約4 m^2/g の範囲である。最も好ましくは、ベースCTA粒子の平均BET表面積が0.9から2 m^2/g の範囲である。本発明の好ましい態様の最適化された酸化プロセスにより形成されるベースCTA粒子の物理特性（例えば、粒子サイズ、BET表面積、空隙率、および溶解性）により、図35を参照して以下でさらに詳細に記載されるより効率的および／または経済的な方法によるCTA粒子の精製が可能になる。

【0195】

以上で与えられる平均粒子サイズ値は、偏光顕微鏡および画像解析を用いて決定した。粒子サイズ分析で採用された設備は、4x Plan Flour N. A. 0.13

10

20

30

40

50

対物, Spot RT (商標) デジタルカメラ, およびパーソナルコンピュータ運転 Image Pro Plus (商標) V4. 5. 0. 19 画像分析ソフトウェアを備える Nikon E800 光学顕微鏡を含んだ。粒子サイズ分析法は、以下の主ステップ: (1) CTA 粉末をミネラルオイル中に分散させること; (2) 分散体の顕微鏡スライド/カバー片を作製すること; (3) 偏光顕微鏡 (交差偏光条件—黒いバックグラウンド上に粒子が明るい目的物として現れる) を用いて該片を試験すること; (4) 各試料標本に対して種々の画像を撮ること (視野サイズ = $3 \times 2.25 \text{ mm}$; ピクセルサイズ = 1.84 ミクロン/ピクセル); (5) Image Pro Plus (商標) ソフトウェアで画像解析を行うこと; (6) 粒子測定を表計算にエクスポートすること; および (7) 表計算で統計的な特性解析を行うこと、を含んだ。「Image Pro Plus (商標) ソフトウェアで画像解析を行う」ステップ (5) は、副ステップ: (a) 画像の閾値を設定して白い粒子を暗いバックグラウンド上に検出すること; (b) 二値画像を生成すること; (c) シングルパスオープンフィルターを作動させてピクセルノイズを除去すること; (d) 画像中の全粒子を測定すること; および (e) 各粒子について測定された平均直径を記録すること、を含んだ。Image Pro Plus (商標) ソフトウェアは、2 度間隔で測定される粒子の、粒子の重心を通る直径の数平均長さとして個別粒子の平均直径を規定する。「表計算で統計的な特性解析を行う」ステップ 7 は、体積加重された平均粒子サイズを以下のように算出することを含む。試料中の n の粒子の各々の体積を、これらが球であったと仮定して、 $\pi/6 \cdot d_i^3$ を用いて算出する; 各粒子の体積にその直径を掛けて、 $\pi/6 \cdot d_i^4$ を得る; $\pi/6 \cdot d_i^4$ の値を試料中の全粒子について合計する; 試料中の全粒子の体積を合計する; および、 $(\pi/6 \cdot d_i^4)$ の試料中の全 n 粒子についての和を $(\pi/6 \cdot d_i^3)$ の試料中の全 n 粒子についての和で除したものと、体積加重された粒子直径を算出する。ここで使用する「平均粒子サイズ」は、上記試験方法に従って決定される体積加重された平均粒子サイズを意味し; これはまた $D(4, 3)$ ともいわれる。

【0196】

【数 1】

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

【0197】

加えて、ステップ 7 は、全試料体積のうちの種々の分率がより小さいものである粒子サイズを見出すことを含む。例えば、 $D(v, 0.1)$ は、全試料体積の 10 パーセントがより小さくかつ 90 パーセントがより大きい粒子サイズであり; $D(v, 0.5)$ は、試料体積の 2 分の 1 がより大きくかつ 2 分の 1 がより小さい粒子サイズであり; $D(v, 0.9)$ は、全試料体積の 90 パーセントがより小さい粒子サイズである; 等である。加えて、ステップ 7 は、 $D(v, 0.9)$ マイナス $D(v, 0.1)$ の値 (これはここで「粒子サイズスプレッド」と定義する) を算出することを含み; そしてステップ 7 は、粒子サイズスプレッドを $D(4, 3)$ で除した値 (これはここで「粒子サイズ相対スプレッド」と定義する) を算出することを含む。

【0198】

さらに、上記で測定される場合の CTA 粒子の $D(v, 0.1)$ は、約 5 から約 65 ミクロンの範囲であることが好ましく、より好ましくは約 15 から約 55 ミクロンの範囲、および最も好ましくは 25 から 45 ミクロンの範囲である。上記で測定される場合の CTA 粒子の $D(v, 0.5)$ は、約 10 から約 90 ミクロンの範囲であることが好ましく、

より好ましくは約 20 から約 80 ミクロンの範囲、および最も好ましくは 30 から 70 ミクロンの範囲である。上記で測定される場合の C T A 粒子の D (v, 0.9) は、約 30 から約 150 ミクロンの範囲であることが好ましく、より好ましくは約 40 から約 130 ミクロンの範囲、および最も好ましくは 50 から 110 ミクロンの範囲である。粒子サイズ相対スプレッドは、約 0.5 から約 2.0 の範囲であることが好ましく、より好ましくは約 0.6 から約 1.5 の範囲、および最も好ましくは 0.7 から 1.3 の範囲である。

【0199】

上記で与えられる B E T 表面積値は、Micromeritics ASAP2000 (Norcross, GA の、Micromeritics Instrument Corporation から入手可能) で測定された。測定プロセスの第 1 のステップにおいて、2 から 4 グラムの粒子の試料を計量し、減圧下 50 °C で乾燥させた。次いで分析ガス多岐管上に試料を配置して 77 °K まで冷却した。試料を既知体積の窒素ガスに暴露して圧力降下を測定することにより、5 の平衡圧の最小で窒素吸着等温線を測定した。平衡圧は、およそ $P/P_0 = 0.01 \sim 0.20$ (P は平衡圧、かつ P_0 は液体窒素の 77 °K での蒸気圧である) の範囲であった。次いで、得られた等温線を、以下の B E T 等式、

【0200】

【数 2】

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

10

20

【0201】

(V_a は、 P で試料により吸着された気体の体積、 V_m は試料の全表面を気体の単層で覆うのに必要な気体の体積、および C は定数である) に従ってプロットした。このプロットから、 V_m および C を決定した。次いで V_m を、

【0202】

【数 3】

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

30

【0203】

(σ は 77 °K での窒素の断面積、 T は 77 °K、および R は気体定数である) により、77 °K での窒素の断面積を用いて表面積に変換した。

40

【0204】

以上で示唆されるように、本発明のある態様に関して形成された C T A は、他のプロセスで形成された従来の C T A に対して優れた溶解特性を示す。この向上された溶解割合により、本発明の C T A をより効率的および／またはより有効な精製プロセスによって精製することが可能になる。以下の記載は、C T A の溶解割合を定量化できる様式を取り扱う。

【0205】

攪拌された混合物における既知量の固体の既知量の溶媒中への溶解の割合は種々のプロトコルにより測定できる。ここで使用される「時限溶解試験 (timed dissolution test)」と呼ばれる測定方法は以下のように規定される。時限溶解試験を通じて環境圧力約 0.

50

1メガパスカルを用いる。時限溶解試験を通じて用いる環境温度は約22℃である。さらに、固体、溶媒、および全ての溶解器具は、試験開始前にこの温度で熱的に完全に平衡とされ、そして溶解時間の間ビーカーまたはその内容物の感知できる程の加熱および冷却はない。溶媒部分の、新品のHPLC分析グレードのテトラヒドロフラン(>99.9パーセント純度)(以後、THF)を250グラム測り、清浄にしたKIMAX背高形状400ミリリットルガラスビーカー(Kimble(登録商標), 品番14020, Kimble/Kontes, Vineland, NJ)(非絶縁、平滑側面および略円筒形の形状である)内に入れる。テフロン(登録商標)コートされたマグネチック攪拌棒(VWR品番58948-230、長さ約1インチで直径3/8インチ、八角形断面、VWR International, West Chester, PA 19380)をビーカー内に配置し、そしてここでこれは自然に底部に沈む。試料は、Variomag(登録商標)マルチポイント15マグネチックスターラー(H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Germany)マグネチックスターラーを用い、毎分800回転の設定で攪拌する。この攪拌は、固体の添加前5分以下で開始し、そして固体の添加後間断なく少なくとも30分間継続させる。250ミリグラムに達する、粗のまたは精製されたTPA粒状物の固体試料は、非固着性の試料計量パン内へ計り入れる。t=0とされる開始時間において、計量された固体を攪拌されたTHF中に1度に注ぎ、タイマーを同時に開始させる。適切になされると、THFは極めて迅速に固体を湿潤させて希薄な良好に攪拌されたスラリーを5秒以内に形成する。続いて、この混合物の試料が、t=0から分単位で測定される以下の時間: 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, および30.00、で得られる。各々の小試料を、希薄な良好に攪拌された混合物から、新品の使い捨てシリンジ(Becton, Dickinson and Co, 5ミリリットル, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417)を用いて取出す。ビーカーから取出して直ちに、およそ2ミリリットルの明澄な液体試料を、新品、未使用のシリンジフィルター(直径25mm, 0.45ミクロン, Gelman GHP Acrodisc GF(登録商標), Pall Corporation, East Hills, NY 11548)を経て、新品のラベルを付したガラス試料バイアル内に迅速に放出する。シリンジ充填、フィルター配置、および試料バイアル内への放出の各々の継続時間は正確に約5秒未満であり、そしてこの間隔は、各目標サンプリング時間のどの側でも約3秒以内で適切に開始および終了される。各充填では約5分以内に試料バイアルの蓋を閉め、以下の化学分析を行うまで大体一定の温度で維持する。t=0から30分経過後の時間で最終試料を採取した後、全16試料を、溶解したTPAの量について、この開示の他の箇所で一般的に記載されるHPLC-DAD法を用いて分析する。しかし、この試験において、報告されるキャリブレーション基準および結果はいずれも、THF溶媒のグラム当たりの溶解したTPAのミリグラム(以後「THF中ppm」)に基づく。例えば、固体250ミリグラムの全てが極めて純粋なTPAであった場合、およびこの全量が特定試料の採取前に250グラムのTHF溶媒中に完全に溶解した場合、正確に測定される濃度はTHF中約1,000ppmとなる。

【0206】

本発明に係るCTAが上記の時限溶解試験に供される場合、t=0から1分で採取される試料は溶解して、濃度がTHF中少なくとも約500ppmとなることが好ましく、より好ましくはTHF中少なくとも600ppmとなる。t=0から2分で採取される試料について、本発明に係るCTAは溶解して、濃度がTHF中少なくとも約700ppmとなることが好ましく、より好ましくはTHF中少なくとも750ppmとなる。t=0から4分で採取される試料について、本発明に係るCTAは溶解して、濃度がTHF中少なくとも約840ppmとなることが好ましく、より好ましくはTHF中少なくとも880ppmとなる。

【0207】

本発明者らは、完全時限溶解試験による全データセットの時間依存を説明するために、粒子状試料および溶解プロセスの複雑性にかかわらず比較的単純な負指数成長モデルが有用であることを見出した。以後「時限溶解モデル」という等式の形式は以下の通りである。

【0208】

【数4】

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

10

【0209】

(t = 分単位での時間；

S = 時間 t での溶解性、THF 中 ppm の単位；

exp = 2 の自然対数を底とする指数関数；

A, B = THF 中 ppm 単位での逆定数 (regressed constant) (ここで、A は、より小さい粒子の極めて短時間での迅速な溶解にほぼ関連し、そして A + B の和は、所定試験時間の終了付近での溶解の全量にほぼ関連する)；および

C = 逆数分の単位での逆時間定数)

20

【0210】

逆定数は、実際のデータ点と対応するモデル値との間の誤差の二乗の和を最小化するために調整され、この方法は一般に「最小二乗」適合と呼ばれる。このデータ回帰を実行するための好ましいソフトウェアパッケージは、JMP Release 5.1.2 (SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC 27513) である。

【0211】

本発明に係る CTA を時限溶解試験で試験して上記の時限溶解モデルに適合させる場合、CTA の時間定数「C」は約 0.5 逆数分超が好ましく、より好ましくは約 0.6 逆数分超、および最も好ましくは 0.7 逆数分超である。

30

【0212】

図 33A および 33B は、連続攪拌タンク反応器 (CSTR) において従来の高温酸化プロセスで製造される従来の CTA 粒子を示す。図 33A は、従来の CTA 粒子を倍率 500 倍で示し、一方図 33B は、CTA 粒子を倍率 2,000 倍に拡大して示す。図 32A および 32B に示される本発明の CTA 粒子と、図 33A および 33B に示される従来の CTA 粒子との視覚的な比較から、従来の CTA 粒子が本発明の CTA 粒子と比べてより高密度、より低表面積、より低空隙率、およびより大きな粒子サイズであることが示される。実際、図 33A および 33B に表される従来の CTA は、平均粒子サイズが約 205 ミクロンであり、かつ BET 表面積が約 0.57 m²/g である。

【0213】

図 34 は、精製されたテレフタル酸 (PTA) を製造するための従来のプロセスを示す。従来の PTA プロセスにおいて、パラキシレンは、機械的攪拌された高温の酸化反応器 700 内で部分酸化される。CTA を含むスラリーは、反応器 700 から取出され、次いで精製装置 702 内で精製される。精製装置 702 の PTA 生成物は、PTA 粒子の分離および乾燥のために分離装置 706 内に導入される。精製装置 702 は、従来法による PTA 粒子の生成に関連するコストの多くの部分を与える。精製装置 702 は、一般的に、水添加／置換装置 708、溶解装置 710、水素化装置 712、および 3 つの別個の結晶化容器 704a, b, c を含む。水添加／置換装置 708 においては、母液の実質的な部分が水で置換される。水添加後、水／CTA スラリーは溶解装置 710 内に導入され、ここでは CTA 粒子が完全に水中に溶解するまで水／CTA 混合物が加熱される。CTA の

40

50

溶解後、水中C T A溶液は、水素化装置7 1 2内で水素化される。次いで、水素化装置7 1 2からの水素化された流出物は、結晶化容器7 0 4 a, b, c内で3つの結晶化ステップに供され、続いて分離装置7 0 6内でのP T A分離に供される。

【0 2 1 4】

図3 5は、本発明のある態様に関して構成された気泡塔酸化反応器8 0 0を採用した、P T Aを生成させるための改善されたプロセスを示す。固体C T A粒子および液体母液を含む初期スラリーが、反応器8 0 0から取出される。典型的には、初期スラリーは、約1 0から約5 0質量パーセントの範囲の固体C T A粒子を含んでもよく、残部は液体母液である。初期スラリー中に存在する固体C T A粒子は、典型的には、少なくとも約4 0 0 p p m wの4-カルボキシベンズアルデヒド(4-C B A)、より典型的には少なくとも約8 0 0 p p m wの4-C B A、および最も典型的には1, 0 0 0から1 5, 0 0 0 p p m wの範囲の4-C B Aを含む。反応器8 0 0から取出された初期スラリーは、精製装置8 0 2内に導入されて、C T A中に存在する4-C B Aおよび他の不純物の濃度が低減される。より純粋な／精製されたスラリーは、精製装置8 0 2から生成され、そして分離装置8 0 4内での分離および乾燥に供され、これにより、約4 0 0 p p m w未満の4-C B A、より好ましくは約2 5 0 p p m w未満の4-C B A、および最も好ましくは1 0から2 0 0 p p m wの範囲の4-C B Aを含む純粋な固体テレフタル酸粒子が生成される。

【0 2 1 5】

図3 5に示すP T A生成系の精製装置8 0 2は、図3 4に示す先行技術の系の精製装置8 0 2からみて多数の利点を与える。好ましくは、精製装置8 0 2は一般的に、液置換装置8 0 6、消化装置8 0 8、および単一結晶化装置8 1 0を含む。液置換装置8 0 6においては、初期スラリー中に存在する母液の少なくとも約5 0質量パーセントが新しい置換溶媒で置換され、これにより、C T A粒子および置換溶媒を含む溶媒置換されたスラリーが与えられる。液置換装置8 0 6を出る溶媒置換されたスラリーは、消化装置(または二次酸化反応器)8 0 8内に導入される。消化装置8 0 8においては、気泡塔反応器8 0 0内で行われる初期／一次酸化反応において使用されたよりも若干高温で二次酸化反応が行われる。上述のように、反応器8 0 0内で生成される高表面積、小粒子サイズ、および低密度のC T A粒子により、C T A粒子中に捕捉された特定の不純物を、消化装置8 0 8内で、C T A粒子の消化装置8 0 8内での完全な溶解を必要とせずに酸化させることが可能になる。よって、消化装置8 0 8内の温度は、多くの同様の先行技術のプロセスよりも低いことができる。消化装置8 0 8内で行われる二次酸化は、C T A中の4-C B A濃度を、好ましくは少なくとも2 0 0 p p m w、より好ましくは少なくとも約4 0 0 p p m w、および最も好ましくは6 0 0から6, 0 0 0 p p m wの範囲、低減する。好ましくは、消化装置8 0 8内の二次酸化温度は、気泡塔反応器8 0 0内の一次酸化温度よりも少なくとも約1 0℃高く、より好ましくは反応器8 0 0内の一次酸化温度よりも約2 0から約8 0℃高く、および最も好ましくは反応器8 0 0内の一次酸化温度よりも3 0から5 0℃高い。二次酸化温度は、好ましくは約1 6 0から約2 4 0℃の範囲、より好ましくは約1 8 0から約2 2 0℃の範囲、および最も好ましくは1 9 0から2 1 0℃の範囲である。消化装置8 0 8からの精製された生成物は、分離装置8 0 4内での分離の前に、結晶化装置8 1 0内での単一の結晶化ステップのみを必要とする。好適な二次酸化／消化技術は、参照によりその全開示を本明細書に明示的に組み入れる米国特許出願公開第2 0 0 5 / 0 0 6 5 3 7 3号にさらに詳細に議論されている。

【0 2 1 6】

図3 5に示す系により生成されるテレフタル酸(例えばP T A)は、好ましくは平均粒子サイズが少なくとも約4 0ミクロン、より好ましくは約5 0から約2, 0 0 0ミクロンの範囲、および最も好ましくは6 0から2 0 0ミクロンの範囲のP T A粒子で形成される。P T A粒子は、好ましくは、平均B E T表面積が約0. 2 5 m²/g未満、より好ましくは約0. 0 0 5から約0. 2 m²/gの範囲、および最も好ましくは0. 0 1から0. 1 8 m²/gの範囲である。図3 5に示す系により生成されるP T Aは、P E Tの製造における原料としての用途に好適である。典型的には、P E Tは、テレフタル酸とエチレン

グリコールとのエステル化、続いて重縮合を経て製造する。好ましくは、本発明のある態様によって生成されるテレフタル酸は、参照によりその全開示を本明細書に組み入れる米国特許出願番号第10/013,318号、2001年12月7日出願、に記載されるパイプ反応器PETプロセスへの供給物として採用される。

【0217】

ここに記載される好ましいモルホロジーを有するCTA粒子は、4-CBA量の低減のための上記の酸化的消化プロセスにおいて特に有用である。加えて、これらの好ましいCTA粒子は、粒子の溶解および／または化学反応等の他の後プロセスの広い範囲で利点を与える。これらの追加の後プロセスとしては、これらに限定するものではないが、少なくとも1種のヒドロキシル含有化合物と反応させてエステル化合物を形成するもの、特に、CTAとメタノールとを反応させてジメチルテレフタレートおよび不純物エステルを形成するもの；少なくとも1種のジオールと反応させてエステルモノマーおよび／またはポリマー化合物を形成するもの、特に、CTAとエチレングリコールとを反応させてポリエチレンテレフタレート（PET）を形成するもの；ならびに、これらに限定するものではないが水、酢酸、およびN-メチル-2-ピロリドン等の溶媒中での全部または一部の溶解、が挙げられ、これらは、より純粋なテレフタル酸の再沈殿および／またはカルボン酸基よりもカルボニル基での選択的な化学的還元等（しかしこれらに限定するものではない）のさらなるプロセスを含んでもよい。とりわけ、アルデヒド、特に4-CBA、フルオレノン、フェノンおよび／またはアントラキノンの量を低減する一部水素化に加えての、水を含む溶媒中でのCTAの実質的な溶解が挙げられる。

10

20

【0218】

発明者らはまた、ここに開示される好ましい特性を有するCTA粒子を、ここに開示される好ましい特性に合格しないCTA粒子（不合格CTA粒子）から、不合格CTA粒子の機械粉碎、および、不合格CTA粒子の全部または一部の溶解、続いて全部または一部の再沈殿、等の手段（しかしこれらに限定されない）で生成できることを意図する。

【0219】

本発明のある態様に関し、易酸化性芳香族化合物を1種以上の芳香族カルボン酸に部分酸化するために与えられるプロセスがあり、該プロセスで、供給物の溶媒部分（すなわち「溶媒供給物」）の純度および供給物の易酸化性化合物部分（すなわち「易酸化性化合物供給物」）の純度は、以下に詳述する特定範囲内に制御する。本発明の他の態様と同様に、これにより、以下に概説するように、反応媒体の液相および（存在する場合には）固相および組合されたスラリー（すなわち固体プラス液体）相の純度を特定の好ましい範囲内に制御することが可能になる。

30

【0220】

溶媒供給物に関し、1種または複数種の易酸化性芳香族化合物を酸化して芳香族カルボン酸を生成させること（反応媒体中に導入される溶媒供給物は、実験室スケールおよびパイロットスケールでしばしば採用されるような分析純度の酢酸および水の混合物である）が知られている。同様に、易酸化性芳香族化合物の芳香族カルボン酸への酸化を行うこと（反応媒体を出る溶媒は、生成された芳香族カルボン酸から分離され、次いで、主として加工コストの理由で、供給物溶媒として反応媒体へ戻して再循環される）が知られている。この溶媒再循環によって特定の供給物不純物およびプロセス副生成物が生じ、これらは再循環された溶媒中に時間と共に蓄積する。再循環された溶媒の反応媒体中への再導入前の精製を助けるための種々の手段が当該分野で知られている。一般的に、再循環された溶媒をより高程度に精製することは、同様の手段によるより低程度の精製よりも顕著に高い加工コストを招来する。本発明のある態様は、全体の加工コストと全体の生成物純度との間の最適なバランスを見出すために、溶媒供給物中の多数の不純物（これらの多くは概して良性であると従来考えられている）の好ましい範囲を理解および規定することに関する。

40

【0221】

「再循環された溶媒供給物」は、部分酸化を受ける1種以上の易酸化性芳香族化合物を

50

含む反応媒体を既に通過した物質を少なくとも約5質量パーセント含む溶媒供給物としてここに定義する。溶媒の在庫および加工ユニットにおける作業時間という理由で、再循環された溶媒の部分は、1作業日に少なくとも1度反応媒体を通過することが好ましく、より好ましくは少なくとも7連続作業日の間日に少なくとも1度、および最も好ましくは少なくとも30連続作業日の間日に少なくとも1度である。経済的な理由で、本発明の反応媒体への溶媒供給物の少なくとも約20質量パーセントが再循環された溶媒であることが好ましく、より好ましくは少なくとも約40質量パーセント、さらにより好ましくは少なくとも約80質量パーセント、および最も好ましくは少なくとも90質量パーセントである。

【0222】

本発明者らは、反応活性の理由および酸化生成物中に残留する金属不純物を考慮するために、再循環された溶媒供給物中の選択された多官能金属の濃度は、好ましくは以下で直ちに特定される範囲であることを見出した。再循環された溶媒中の鉄の濃度は、好ましくは約150ppmw未満、より好ましくは約40ppmw未満、および最も好ましくは0から8ppmwの間である。再循環された溶媒中のニッケルの濃度は、好ましくは約150ppmw未満、より好ましくは約40ppmw未満、および最も好ましくは0から8ppmwの間である。再循環された溶媒中のクロムの濃度は、好ましくは約150ppmw未満、より好ましくは約40ppmw未満、および最も好ましくは0から8ppmwの間である。再循環された溶媒中のモリブデンの濃度は、好ましくは約75ppmw未満、より好ましくは約20ppmw未満、および最も好ましくは0から4ppmwの間である。再循環された溶媒中のチタンの濃度は、好ましくは約75ppmw未満、より好ましくは約20ppmw未満、および最も好ましくは0から4ppmwの間である。再循環された溶媒中の銅の濃度は、好ましくは約20ppmw未満、より好ましくは約4ppmw未満、および最も好ましくは0から1ppmwの間である。他の金属不純物もまた再循環された溶媒中に典型的に存在し、一般的に、以上に列挙した金属の1種以上に比例してより低いレベルで変動する。以上に列挙した金属を好ましい範囲で制御することにより、他の金属不純物が好適なレベルに維持されることになる。

【0223】

これらの金属は、流入プロセス供給物（例えば流入易酸化性化合物、溶媒、酸化剤、および触媒化合物）のいずれかにおける不純物として現れる可能性がある。これに代わり、金属は、反応媒体に接触し、および／または再循環された溶媒に接触するプロセスユニットのいずれかに由来する腐食生成物として現れる可能性がある。開示された濃度範囲に金属を制御するための手段としては、種々の供給物の純度の適切な特定および監視、ならびに、構築物の、これらに限定するものではないが、多くの商業グレードのチタンおよびステンレススチール等（二相ステンレススチールおよび高モリブデンステンレススチールとして公知のグレードを含む）の材料の適切な使用が挙げられる。

【0224】

発明者らはまた、再循環された溶媒中の選択された芳香族化合物についての好ましい範囲を見出した。これらは、再循環した溶媒中に沈殿および溶解した芳香族化合物の両者を含む。

【0225】

驚くべきことに、パラキシレンの部分酸化により沈殿した生成物（例えばTPA）でさえも、再循環された溶媒中で管理されるべき汚染物である。反応媒体中の固体のレベルについては驚くべき好ましい範囲が存在するため、溶媒供給物中のいずれの沈殿生成物も、一斉に供給できる易酸化性化合物の量から直接差し引かれる。さらに、沈殿したTPA固体を再循環された溶媒中に高レベルで供給することは、沈殿している酸化媒体中で形成される粒子の特徴に不利に作用し、下流の操作（例えば、さらなるプロセスのための、生成物ろ別、溶媒洗浄、粗生成物の酸化的消化、粗生成物の溶解等）において望ましくない特徴を招来することを見出した。再循環溶媒供給物中に沈殿した固体の他の望ましくない特徴は、これらがしばしば、TPAスラリー（再循環された溶媒の多くがここから得られる

）中の固体のバルク中の不純物濃度と比べて極めて高レベルの沈殿した不純物を含むことである。場合により、再循環されたる液中に懸濁された固体中に認められる高レベルの不純物は、再循環された溶媒からの特定の不純物の沈殿のための核形成時間および／または、意図的であるかもしくは自然放熱損失によるかの、再循環された溶媒の冷却に係る場合がある。例えば、高度に着色した望ましくない 2, 6-ジカルボキシフルオレノンの濃度は、160℃の再循環された溶媒から分離される TPA 固体中に認められるよりも大幅に高いレベルで、80℃の再循環された溶媒中に存在する固体中に認められている。同様に、イソフタル酸の濃度は、反応媒体からの TPA 固体中に見られるレベルと比べて大幅により高いレベルで、再循環された溶媒中に存在する固体中に認められている。厳密には、再循環された溶媒中に取込まれた特定の沈殿した不純物が反応媒体に再導入される際にどのように振舞うかは変動すると思われる。これはおそらく、反応媒体の液相中での不純物の相対的な溶解性に左右され、おそらく沈殿した不純物が沈殿した固体中でどのように重なるかに左右され、そしておそらく固体が最初に反応媒体に再入する場所での局所的な TPA 沈殿割合に左右される。よって発明者らは、以下に開示するように、再循環された溶媒中の特定の不純物のレベルを制御することは、再循環された溶媒中にこれらの不純物が溶解した状態で存在するかまたはその中に取込まれた粒状物であるかにかかわらず有用であることを見出した。

【0226】

再循環されたる液中に存在する沈殿した固体の量は、以下の重量法により評価される。供給溶媒から反応媒体へ、該溶媒が管路を反応媒体に向かって流れている間に代表試料を取出す。有用な試料サイズは、内容積約 250 ミリリットルのガラス容器中に保存された約 100 グラムである。環境圧力に解放される前であるが試料容器に向かって連続的に流れている間に、再循環されたる液を 100℃未満に冷却する；この冷却は、ガラス容器内に密閉される前の短い間隔の間の溶媒の蒸発を制限するためのものである。試料を環境圧力で保存した後、ガラス容器を直ちに密閉する。次いで、約 20℃の空気に囲まれかつ強制対流がない状態で試料を約 20℃まで冷却させる。約 20℃に到達した後、試料をこの条件で少なくとも約 2 時間保持する。次いで、目視で固体の均一な分布が得られるまで密閉された容器を強く振る。その後直ちに、マグネチックスターラー棒を試料容器に加え、固体の均一な分布を効果的に維持するのに十分な速度で回転する。懸濁した固体と混合された液体の分割量 10 ミリリットルを、ピペットで取出して計量する。次いで、この分割量からの液相のバルクを、なお約 20℃でかつ効果的に固体の損失なしで減圧ろ過により分離する。次いで、この分割量からろ別された湿った固体を効果的に固体の昇華なしで乾燥させ、そしてこれらの乾燥した固体を計量する。乾燥した固体の質量の、スラリーのものと分割量の質量に対する比が、固体の分率であり、典型的にはパーセンテージで表され、ここでは溶媒供給物中の「20℃で沈殿した固体」の量という。

【0227】

発明者らは、反応媒体の液相中に溶解し、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く芳香族カルボン酸（例えばイソフタル酸、安息香酸、フタル酸、2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニル）を含む芳香族化合物が、驚くほど有害な成分であることを見出した。これらの化合物は、非芳香族ヒドロカルビル基を有する易酸化性化合物と比べて主題の反応媒体中での化学活性が大幅に低い、それにもかかわらずこれらの化合物が多く有害な反応を受けることを発明者らは見出した。よって、これらの化合物の含有量を反応媒体の液相中で好ましい範囲に制御することが有利である。これにより、再循環された溶媒供給物中の選択された化合物の好ましい範囲、およびまた易酸化性芳香族化合物供給物中の選択された前駆体の好ましい範囲が導かれる。

【0228】

例えば、パラキシレンのテレフタル酸（TPA）への液相部分酸化において、発明者らは、高度に着色しかつ望ましくない不純物 2, 7-ジカルボキシフルオレノン（2, 7-DCF）は、メタ置換された芳香族化合物が反応媒体中で極めて低レベルである場合には取出される反応媒体および生成物において実際上検出できないことを見出した。発明者ら

は、イソフタル酸不純物が溶媒供給物中に増大したレベルで存在する場合、2, 7-D C Fの形成がほぼ直接的に比例して上昇することを見出した。発明者らはまた、パラキシレンの供給物中にメタキシレン不純物が存在する場合、2, 7-D C Fの形成がこれもほぼ直接的に比例して上昇することを見出した。さらに、溶媒供給物および易酸化性化合物供給物がメタ置換された芳香族化合物を有さない場合でも、特に反応媒体の液相中に安息香酸が存在する場合、極めて純粋なパラキシレンの典型的な部分酸化の間に幾らかかのイソフタル酸が形成されることを発明者らは見出した。この自己生成 (self-generated) イソフタル酸は、酢酸および水を含む溶媒中でのその溶解性がT P Aよりも大きいことにより、再循環された溶媒を採用する工業用ユニットにおいて時間と共に蓄積する場合がある。よって、溶媒供給物中のイソフタル酸の量、易酸化性芳香族化合物供給物中のメタキシレンの量、および反応媒体中でのイソフタル酸の自己生成割合は、互いのバランスおよびイソフタル酸を消費する任意の反応とのバランスにおいて全て適切に考慮される。イソフタル酸は、2, 7-D C Fの形成の他に以下に開示される追加の消費反応を受けることを見出した。加えて、発明者らは、パラキシレンからT P Aへの部分酸化においてメタ置換された芳香族種についての適切な範囲を設定する場合、他の考慮すべき事項があることを見出した。他の高度に着色しかつ望ましくない不純物、例えば2, 6-ジカルボキシフルオレノン (2, 6-D C F) は、溶解したパラ置換された芳香族種 (常に液相酸化へのパラキシレン供給物とともに存在する) に大きく関係すると考えられる。よって、生成される他の着色した不純物のレベルとともに2, 7-D C Fの抑制が大局的に最もよく考慮される。

10

20

【0229】

例えば、パラキシレンのT P Aへの液相部分酸化において、発明者らは、反応媒体中でイソフタル酸およびフタル酸のレベルが上昇するにつれてトリメリット酸の形成が上昇することを見出した。トリメリット酸は、T P AからのP E Tの生成中にポリマー鎖を分岐させる3官能カルボン酸である。多くのP E T用途においては、分岐レベルを低レベルに制御しなければならず、したがってトリメリット酸は、精製されたT P Aにおいて低レベルに制御しなければならない。トリメリット酸を招来する他に、メタ置換およびオルト置換された種が反応媒体中に存在することは、他のトリカルボン酸 (例えば、1, 3, 5-トリカルボキシベンゼン) も上昇させる。さらに、反応媒体中のトリカルボン酸の存在が増大することにより、テトラカルボン酸 (例えば、1, 2, 4, 5-テトラカルボキシベンゼン) の形成が増大する。2つより多いカルボン酸基を有する全ての芳香族カルボン酸の合計の生成量を制御することは、本発明に従った、再循環された溶媒供給物中、易酸化性化合物供給物中、および反応媒体中のメタ置換およびオルト置換された種の好ましいレベルの設定における1つの因子である。

30

【0230】

例えば、パラキシレンからT P Aへの液相部分酸化において、発明者らは、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く幾つかの溶解した芳香族カルボン酸の、反応媒体の液相中でのレベルの増大が、一酸化炭素および二酸化炭素の生成の増大を直接招来することを見出した。炭素酸化物の生成のこの増大は、酸化剤および易酸化性化合物の両者での収率損失、後には多くの副産物の芳香族カルボン酸 (一方では不純物としてみることができ、他方ではまた商業的価値を有する) を意味する。よって、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く比較的可溶性のカルボン酸を再循環溶媒から適切に除去することは、種々のフルオレノンおよびトリメリット酸等の著しく望ましくない不純物の生成の抑制に加え、易酸化性芳香族化合物および溶媒の収率損失の防止において経済的価値を有する。

40

【0231】

例えば、パラキシレンのT P Aへの液相部分酸化において、発明者らは、2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニルの形成は一見回避できないことを見出した。2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニルは、2つの芳香族環のカップリングにより、おそらくは溶解したパラ置換された芳香族種とアリール基 (おそらくはパラ置換された芳香族種の脱カルボキシルまたは脱カルボニルにより形成されるアリール基) とのカップリングにより形成さ

50

れる芳香族トリカルボン酸である。幸い、2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニルは、典型的にはトリメリット酸よりも低レベルで生成し、そして通常はP E Tを生成する間のポリマー分子の分岐の困難性の顕著な増大を招来しない。しかし、発明者らは、本発明の好ましい態様に従ったアルキル芳香族化合物の酸化を含む、反応媒体中の2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニルのレベルの上昇は、高度に着色しかつ望ましくない2, 6-D C Fのレベルの増大を招来することを見出した。増大した2, 6-D C Fは、場合により、2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニルから、水分子の損失を伴う閉環により生じる。しかし実際の反応機構は確実に知られていない。酢酸および水を含む溶媒中でT P Aよりも可溶性である2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニルが、再循環された溶媒中で過度に高度に蓄積する場合、2, 6-D C Fへの変換割合は許容できないほど大きくなる可能性がある。

10

【0232】

例えば、パラキシレンのT P Aへの液相部分酸化において、発明者らは、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く芳香族カルボン酸（例えばイソフタル酸）は、液相中に十分な濃度で存在する場合、一般的に反応媒体の化学活性の緩やかな抑制を招来することを見出した。

【0233】

例えば、パラキシレンのT P Aへの液相部分酸化において、発明者らは、沈殿が多くの場合、種々の化学種の固相中および液相中の相対濃度の観点で非理想的（すなわち非平衡）であることを見出した。おそらくこれは、本発明での好ましい空時反応速度では沈殿速度が極めて速く、不純物の非理想的な共沈殿または閉塞さえもが招来されることに起因する。よって、下流ユニット操作の形態のために粗T P A中の特定の不純物（例えば、トリメリット酸および2, 6-D C F）の濃度を制限することが所望される場合、溶媒供給物中のこれらの濃度および反応媒体中でのこれらの発生速度を制御することが好ましい。

20

【0234】

例えば、発明者らは、ベンゾフェノン化合物自体はT P A中でフルオレノンおよびアントラキノンほど高度には着色しないが、パラキシレンの部分酸化の間に生じたベンゾフェノン化合物（例えば、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノンおよび2, 5, 4'-トリカルボキシベンゾフェノン）は、P E T反応媒体において望ましくない作用を有することを見出した。従って、再循環された溶媒および易酸化性化合物供給物において、ベンゾフェノンの存在を制限することおよび前駆体を選択することが望ましい。さらに発明者らは、高レベルの安息香酸の存在は、再循環された溶媒中に認められるか反応媒体中に形成されるかのいずれでも、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノンの高割合の生成を招来することを見出した。

30

【0235】

検討において、発明者らは、パラキシレンのT P Aへの液相部分酸化において存在する非芳香族ヒドロカルビル基を欠く芳香族化合物についての驚くべき多量の反応を見出しかつ十分に定量化した。安息香酸の1つの場合のみに要約し、発明者らは、本発明の特定の態様の反応媒体中の安息香酸のレベルの増大が、高度に着色しかつ望ましくない9-フルオレノン-2-カルボン酸の生成の顕著な増大、4, 4'-ジカルボキシビフェニルのレベルの顕著な増大、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノンのレベルの増大、パラキシレンの意図した酸化の化学活性の軽度の抑制、ならびに炭素酸化物のレベルの増大および付随する収率損失を招来することを見出した。発明者らは、反応媒体中の安息香酸のレベルの増大が、イソフタル酸およびフタル酸の生成の増大（これらのレベルは望ましくは本発明の同様の側面に従って低い範囲に制御される）も招来することを見出した。ある先般の発明者らは、溶媒の主な成分として酢酸に代えて安息香酸の使用を意図する（例えば米国特許第6, 562, 997号を参照のこと）ため、安息香酸を含む反応の数および重要性は、おそらくさらにより驚くべきものである。加えて、本発明の発明者らは、安息香酸が、パラキシレンの酸化の間に、工業純度のパラキシレンを含む易酸化性化合物供給物中に一般的に見出されるトルエンおよびエチルベンゼン等の不純物からのその形成と比較して極めて重要である割合で自己生成したものであることに着目した。

40

50

【0236】

他方発明者らは、易酸化性芳香族化合物の存在に関して、および、非芳香族ヒドロカルビル基を保持しかつまた再循環された溶媒中で比較的可溶性である芳香族反応中間体に関して、再循環された溶媒組成物の追加の規則からはわずかな価値しか見出さなかった。一般的に、これらの化合物は、再循環された溶媒中のこれらの存在よりも実質的に大きい割合で反応媒体に供給されるか反応媒体中で生じるかのいずれかであり；そしてこれらの化合物の反応媒体中での消費割合は十分に大きく、1つ以上の非芳香族ヒドロカルビル基を保持して、再循環された溶媒中でのこれらの蓄積が適切に制限される。例えば、多相反応媒体中のパラキシレンの部分酸化の間、パラキシレンは、大量の溶媒とともに制限された程度で蒸発する。この蒸発した溶媒が、オフガスの部分として反応器を出て、再循環された溶媒として回収するために凝縮される場合、蒸発したパラキシレンの実質的な部分はその中で同様に凝縮する。再循環された溶媒中のこのパラキシレンの濃度を制限することは必要でない。例えば、パラキシレン酸化反応媒体を出るスラリーの固体から溶媒が分離される場合、この回収された溶媒は、反応媒体からの取出しの時点で存在するのと同様の濃度の溶解したパラトルイル酸を含むことになる。反応媒体の液相中のパラトルイル酸の決まった濃度を限定することは重要である場合があるが、以下に示すように、反応媒体中でのパラトルイル酸の生成と比較したときのその比較的良好な溶解性およびその低い質量流量により、再循環された溶媒のこの部分におけるパラトルイル酸を別個に規定することは必要でない。同様に、発明者らは、メチル置換基を伴う芳香族化合物（例えばトルイル酸）、芳香族アルデヒド（例えばテレフタルアルデヒド）、ヒドロキシメチル置換基を伴う芳香族化合物（例えば4-ヒドロキシメチル安息香酸）、および少なくとも1つの非芳香族ヒドロカルビル基を有する臭素化芳香族化合物（例えばアルファ-ブロモ-パラトルイル酸）といった、以下の本発明の好ましい態様に従ったキシレンの部分酸化において生じる反応媒体から出る液相中に本質的に見出されるものの再循環された溶媒中の濃度を制限する理由は殆ど見出さなかった。驚くべきことに、発明者らはまた、キシレンの部分酸化の間に本来的に生成される選択されたフェノールの濃度は、再循環された溶媒中でのこれらの存在よりも大幅に大きい割合でこれらの化合物が反応媒体中で生成および破壊されるために、再循環された溶媒において規制する必要もないことを見出した。例えば、発明者らは、同様の反応媒体において顕著な有害物として他者によって報告（例えば、W. Partenheimer, Catalysis Today 23 (1995) p. 81を参照のこと）されているにもかかわらず、再循環された溶媒中に自然に存在するよりも大幅に高く、1キログラムのパラキシレン当たり4-ヒドロキシ安息香酸を2グラム超の割合で共供給する場合、本発明の好ましい態様における化学活性に対する4-ヒドロキシ安息香酸の影響は比較的小さいことを見出した。

10

20

30

40

【0237】

よって、ここで開示されるように、溶媒供給物中の種々の芳香族不純物の所望範囲の設定においては多数の反応および多数の考慮事項が存在する。これらの発見は、設定時間、好ましくは1日、より好ましくは1時間、および最も好ましくは1分の時間が経過する間に反応媒体に供給される全溶媒流の集合重量平均組成の観点で示される。例えば、1つの溶媒供給物が、40 ppmwイソフタル酸の組成で流速毎分0.7キログラムで実質的に連続的に流れる場合、第2の溶媒供給物は、2,000 ppmwイソフタル酸の組成で流速毎分10キログラムで実質的に連続的に流れ、そして反応媒体に入る他の溶媒供給物流はなく、次いで、溶媒供給物の集合重量平均組成は、 $(40 \times 7 + 2,000 \times 10) / (7 + 10) = 1,193$ ppmwイソフタル酸、と算出される。おそらく反応媒体に入る前に溶媒供給物と入り混じっている任意の易酸化性化合物供給物または任意の酸化剤供給物の質量は、溶媒供給物の集合重量平均組成の算出において考慮されないことに留意される。

【0238】

以下の表1は、反応媒体中に導入される溶媒供給物中の特定の成分についての好ましい値を列挙する。表1中に列挙される溶媒供給物成分は以下の通りである：4-カルボキシ

50

ベンズアルデヒド（４－ＣＢＡ）、４，４’－ジカルボキシスチルベン（４，４’－ＤＣＳ）、２，６－ジカルボキシアントラキノン（２，６－ＤＣＡ）、２，６－ジカルボキシフルオレノン（２，６－ＤＣＦ）、２，７－ジカルボキシフルオレノン（２，７－ＤＣＦ）、３，５－ジカルボキシフルオレノン（３，５－ＤＣＦ）、９－フルオレノン－２－カルボン酸（９Ｆ－２ＣＡ）、９－フルオレノン－４－カルボン酸（９Ｆ－４ＣＡ）、個々には列挙しない他のフルオレノンを含むフルオレノン全体（全フルオレノン）、４，４’－ジカルボキシビフェニル（４，４’－ＤＣＢ）、２，５，４’－トリカルボキシビフェニル（２，５，４’－ＴＣＢ）、フタル酸（ＰＡ）、イソフタル酸（ＩＰＡ）、安息香酸（ＢＡ）、トリメリット酸（ＴＭＡ）、２，６－ジカルボキシベンゾクマリン（２，６－ＤＣＢＣ）、４，４’－ジカルボキシベンジル（４，４’－ＤＣＢＺ）、４，４’－ジカルボキシベンゾフェノン（４，４’－ＤＣＢＰ）、２，５，４’－トリカルボキシベンゾフェノン（２，５，４’－ＴＣＢＰ）、テレフタル酸（ＴＰＡ）、２０℃での沈殿した固体、および非芳香族ヒドロカルビル基を欠く全芳香族カルボン酸。以下の表１は、本発明のある態様に従って生成されるＣＴＡ中のこれらの不純物の好ましい量を与える。

【０２３９】

【表１】

表１－反応媒体中に導入される溶媒供給物の成分

成分の特定	好ましい量 (ppmw)	より好ましい量 (ppmw)	最も好ましい量 (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
全フルオレノン	<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	14-400	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
20℃で沈殿した 固体	<9, 000	200-6, 000	600-2, 000
非芳香族 ヒドロカルビル基を欠く 全芳香族カルボン酸	<18, 000	300-9, 000	450-3, 000

【０２４０】

多くの他の芳香族不純物はまた、典型的には、再循環された溶媒中に存在し、一般的には、一様なより低いレベルでおよび／または開示される芳香族化合物の１種以上に比例して変動する。開示される芳香族化合物を好ましい範囲で制御するための方法は、典型的には、他の芳香族不純物を好適なレベルに維持することになる。

【０２４１】

反応媒体中に臭素を使用する場合、臭素の多数のイオン形態および有機形態が動的平衡で存在することが知られている。臭素のこれらの種々の形態は、一旦反応媒体を出て、再循環された溶媒に関する種々のユニット操作を通過すると、種々の安定性特性を有する。例えば、アルファープロモパラトルイル酸は、ある条件でそれ自体として存続してもよく、または他の条件で急速に加水分解して４-ヒドロキシメチル安息香酸および臭化水素を形成してもよい。本発明においては、反応媒体への集合溶媒供給物中に存在する臭素の全質量の少なくとも約４０質量パーセント、より好ましくは少なくとも約６０質量パーセント、および最も好ましくは少なくとも約８０質量パーセントが、以下の化学形態：臭素イオン、アルファープロモパラトルイル酸、およびプロモ酢酸、の１つ以上にあることが好ましい。

【０２４２】

溶媒供給物の集合重量平均純度を、開示された本発明の望ましい範囲に制御することの重要性および価値は従来見出されておらず、および／または開示されていないが、溶媒流純度を制御するための好適な手段は、当該分野で既に公知の種々の方法から組立ててもよい。第１に、反応媒体から蒸発する任意の溶媒は、典型的には、反応媒体からの液体または固体が蒸発した溶媒に取込まれない限り好適な純度である。還流溶媒液滴を反応媒体の上のオフガス放出空間内に供給することは、ここに開示されるように、このような取込みを適切に制限し、そして芳香族化合物に関して好適な純度の再循環された溶媒は、このようなオフガスから凝縮されることができる。第２に、再循環された溶媒供給物のより困難かつコスト高の精製は、典型的には、反応媒体から液体形態で採取した溶媒、ならびに続いて反応容器から取出される反応媒体の液相および／または固相に接触する溶媒（例えば、固体が濃縮および／または洗浄されるフィルターから得られる再循環された溶媒、固体が濃縮および／または洗浄される遠心分離機から得られる再循環された溶媒、結晶化操作から採取される再循環された溶媒、等）に関連する。しかし、１つ以上の先行開示を用いてこれらの再循環された溶媒流の必要な精製を達成するための手段も当該分野において公知である。再循環された溶媒中に沈殿した固体を特定範囲内に制御することに関し、好適な制御手段としては、これらに限定するものではないが、重力沈降、回転ベルトフィルター上および回転ドラムフィルター上のろ布を用いる機械的ろ別、圧力容器内の静止フィルター手段を用いる機械的ろ別、ハイドロサイクロ（登録商標）ン、ならびに遠心分離機が挙げられる。再循環された溶媒中に溶解した芳香族種を特定範囲内に制御することに関し、制御手段としては、これらに限定するものではないが、参照により本明細書に組み入れる米国特許第４, ９３９, ２９７号および米国特許出願公開第２００５-００３８２８８号に記載されるものが挙げられる。しかし、これらの先行発明のいずれも、ここに開示されるような集合溶媒供給物における純度の好ましいレベルを発見および開示しなかった。むしろこれらの先行発明は、再循環された溶媒の選択されたおよび部分的な流れを、反応媒体への集合重量平均溶媒供給物の組成の本発明の最適な値を推論することなく精製する手段を与えたのみである。

【０２４３】

ここで易酸化性化合物の供給物の純度に転じ、特定レベルのイソフタル酸、フタル酸、および安息香酸が、ポリマー生成のために使用される精製されたＴＰＡ中に低レベルで存在しかつ許容できることが知られている。さらに、これらの種は多くの溶媒中に比較的より可溶性で、かつ精製されたＴＰＡから結晶化プロセスにより有利に取出せることが知られている。しかしここに開示される本発明の態様から、反応媒体の液相中の幾つかの比較的可溶性な芳香族種、特にイソフタル酸、フタル酸、および安息香酸等、のレベルを制御することは、反応媒体中で生成する多環のおよび着色した芳香族化合物のレベルを制御す

るために、分子当たり 2 個より多いカルボン酸官能基を有する化合物を制御するために、部分酸化反応媒体における反応活性を制御するために、そして酸化剤および芳香族化合物の収率損失を制御するために、驚くほど重要であることがここで知られる。

【0244】

イソフタル酸、フタル酸および安息香酸が反応媒体中で以下のように形成されることは当該分野で公知である。メタキシレン供給物不純物は良好な変換および収率で IPA に酸化する。オルトキシレン供給物不純物は良好な変換および収率でフタル酸に酸化する。エチルベンゼンおよびトルエンの供給物不純物は良好な変換および収率で安息香酸に酸化する。しかし発明者らは、顕著な量のイソフタル酸、フタル酸、および安息香酸がまた、パラキシレンを含む反応媒体中で、メタキシレン、オルトキシレン、エチルベンゼンおよびトルエンの酸化以外によって形成されることを認めた。これらの他の内在的な化学的ルートは、場合により、脱カルボニル、脱カルボキシル、遷移状態の再編成、ならびにメチル基およびカルボニル基の芳香環への付加を含む。

【0245】

易酸化性化合物の供給物中の不純物の好ましい範囲の評価においては、多くの要因が関連している。供給物中の任意の不純物は、酸化された生成物の純度の要求が十分に厳しい場合（例えば、工業用純度で典型的に見出されるパラキシレン、トルエンおよびエチルベンゼンの部分酸化のための反応媒体において、パラキシレンは安息香酸をもたらし、この安息香酸の大部分は殆どの工業用 TPA から除去される）、直接収率損失および生成物精製コストとなりやすい。供給物不純物の部分酸化生成物が追加の反応にあずかる場合、どれだけ多くの供給物精製コストを被るかを考慮する際（例えば、パラキシレンの部分酸化のための反応媒体において、エチルベンゼンは安息香酸をもたらし、そして安息香酸は続いて高度に着色した 9-フルオレノン-2-カルボン酸、イソフタル酸、フタル酸、および増大した炭素酸化物を特にもたらす）、単純な収率損失および除去以外の要因は適切になる。反応媒体が追加量の不純物を化学的機構により供給物不純物とは直接関連せずに自己生成する場合、分析はさらにより複雑になる（例えば、パラキシレンの部分酸化のための反応媒体において、安息香酸もまたパラキシレン自体から自己生成する）。加えて、粗酸化生成物の下流の工程は、好ましい供給物純度の考慮に影響する場合がある。例えば、直接の不純物（安息香酸）およびこれにより生じる不純物（イソフタル酸、フタル酸、9-フルオレノン-2-カルボン酸等）を好適レベルまで除去するコストは 1 種かつ同じである場合があり、互いに異なる場合があり、そして大部分が関係しない不純物（例えば、パラキシレンの TPA への酸化における不完全酸化生成物 4-CBA）の除去の要求から異なる場合がある。

【0246】

以下に開示されるパラキシレンに対する供給物純度範囲は、パラキシレンが溶媒および酸化剤とともに、TPA を生成する部分酸化のための反応媒体に供給する場合に好ましい。これらの範囲は、酸化剤および溶媒以外の不純物（例えば触媒金属）を反応媒体から除去するための後酸化ステップを有する TPA 生成プロセスにおいてより好ましい。これらの範囲は、追加の 4-CBA を CTA から除去する（例えば、CTA をジメチルテレフタレートおよび不純物エステルに変換すること、および続いて 4-CBA のメチルエステルを、蒸留により、4-CBA を TPA に変換するための酸化的消化法により、4-CBA をパラトルイル酸に変換するための水素化法により、分離すること、これは次いで一部結晶化法により分離される）TPA 生成プロセスにおいてさらにより好ましい。これらの範囲は、4-CBA を TPA に変換するための酸化的消化法によって追加の 4-CBA を CTA から除去する TPA 生成プロセスにおいて最も好ましい。

【0247】

再循環する芳香族化合物の好ましい範囲と供給物不純物の酸化から直接形成される芳香族化合物の相対量とを、他の内在的な化学的ルートと比較した新たな知見を用い、TPA 生成のための部分酸化プロセスに供給される不純パラキシレンについて不純物の改善された範囲が見出された。以下の表 2 は、パラキシレンの 100 万分の 1 質量部で表される、

パラキシレン供給物中のメタキシレン、オルトキシレン、およびエチルベンゼン+トルエンの量についての好ましい値を与える。

【0248】

【表2】

表2－不純パラキシレン供給物の成分

成分の特定	好ましい量 (ppmw)	より好ましい量 (ppmw)	最も好ましい量 (ppmw)
メタキシレン	20-800	50-600	100-400
オルトキシレン	10-300	20-200	30-100
エチルベンゼン+ トルエン [*]	20-700	50-500	100-300
計	50-900	100-800	200-700
[*] エチルベンゼン+トルエンについての詳細は各々別個および合計である			

10

【0249】

当業者は、不純パラキシレン中の上記の不純物が、再循環された溶媒中にこれらの部分酸化生成物が蓄積された後に反応媒体に対してこれらの最大の作用を有してもよいことをここで理解することになる。例えば、最も好ましい範囲の上側量、400ppmw、のメタキシレン、を供給することは、反応媒体中の約33質量パーセントの固体と操作する場合、直ちに約200ppmwのイソフタル酸を反応媒体の液相中に生成することとなる。これを、再循環された溶媒中のイソフタル酸の最も好ましい範囲の上側量400ppmw（典型的な溶媒蒸発をさせて反応媒体を冷却した後の反応媒体の液相中約1, 200ppmwのイソフタル酸に等しい）からの投入と比較する。よって、再循環された溶媒中の部分酸化生成物が時間と共に蓄積することは、不純パラキシレンの供給物中のメタキシレン、オルトキシレン、エチルベンゼン、およびトルエンの不純物の最大の問題な影響を示す。従って、不純パラキシレン供給物中の不純物の上記範囲は、特定の加工ユニットにおける任意の部分酸化反応媒体の操作の各日の少なくとも2分の1に維持することが好ましく、より好ましくは少なくとも7連続作業日の各日の少なくとも4分の3であり、そして最も好ましいのは、不純パラキシレン供給物組成物の質量計量平均が、少なくとも30連続作業日で好ましい範囲内となる場合である。

20

30

【0250】

好ましい純度の不純パラキシレンを得るための手段は当該分野で既に公知であり、これらに限定するものではないが、蒸留、準環境温度での一部結晶化法、および選択的空隙サイズ吸着を用いる分子篩法が挙げられる。しかしここで特定される純度の好ましい範囲は、これらの上端では、パラキシレンの市販業者によって特徴的に行われるよりも要求が厳しく高価であり；そしてさらに下端では、好ましい範囲では、パラキシレン自体からの不純物自己生成および反応媒体中での不純物消費反応の組合された効果が不純パラキシレン中での不純物の供給割合よりも重要になる場所の発見および開示により、部分酸化反応媒体に供給するためのパラキシレンの過度にコスト高の精製が回避される。

40

【0251】

キシレン含有供給物流が選択された不純物、例えばエチルベンゼンおよび／またはトルエンを含有する場合、これらの不純物の酸化は安息香酸を生成させる可能性がある。ここで使用する用語「不純物生成（impurity-generated）安息香酸」は、キシレン酸化におけるのキシレン以外の任意の起源に由来する安息香酸を意味するものとする。

【0252】

ここに開示するように、キシレン酸化の間に生成する安息香酸の一部はキシレン自体に由来する。キシレンからの安息香酸のこの生成は、不純物生成安息香酸であると思われる

50

安息香酸生成の任意の部分に加えて際立ったものである。理論に拘束するつもりはないが、安息香酸は、キシレンの種々の中間酸化生成物が自然発生的に脱カルボニル（一酸化炭素損失）または脱カルボキシル（二酸化炭素損失）してこれによりアリール基を生成する際の反応媒体中のキシレンに由来すると考えられる。次いで、これらのアリール基は、反応媒体中の多くの使用可能な起源の1つから水素原子を取出して自己生成安息香酸を生成できる。化学的機構にかかわらず、ここで使用する用語「自己生成安息香酸」は、キシレン酸化の間のキシレンに由来する安息香酸を意味するものとする。

【0253】

ここでまた開示するように、パラキシレンが酸化されてテレフタル酸（TPA）を生成する場合、自己生成安息香酸の生成はパラキシレン収率損失および酸化剤収率損失の原因となる。加えて、反応媒体の液相中に自己生成安息香酸が存在することは、多くの望ましくない副反応、特にモノカルボキシフルオレノンと呼ばれる高度に着色した化合物の発生等の増大と相互関連する。自己生成安息香酸はまた、反応媒体の液相中の安息香酸の濃度がさらに高い再循環されたる液中の安息香酸の望ましくない蓄積の原因となる。よって、自己生成安息香酸の形成は望ましく最小化されるが、これはまた不純物生成安息香酸、安息香酸の消費に作用する要因、反応選択性の他の事項に付随する要因、および全体的な経済性と同時に適切に考慮される。

【0254】

発明者らは、安息香酸の自己生成を、例えば温度、キシレン分布、および酸化の間の反応媒体中での酸素利用可能性、の適切な選択により低レベルに制御できることを見出した。理論に拘束されることを望まないが、より低い温度および改善された酸素利用可能性により、脱カルボニル割合および／または脱カルボキシル割合を抑制し、従って自己生成安息香酸の収率損失が回避され则认为られる。十分な酸素利用可能性は、アリール基を他のより良性の生成物、特にヒドロキシ安息香酸に向けるものと考えられる。反応媒体中のキシレンの分布はまた、アリール基の安息香酸またはヒドロキシ安息香酸への変換の間のバランスに作用する場合がある。化学的機構にかかわらず、発明者らは、反応条件が、安息香酸の生成を低減するのに十分に緩やかであるが高割合のヒドロキシ安息香酸生成物を一酸化炭素および／または二酸化炭素（これらは酸化生成物から容易に除去される）に酸化させるのに十分に厳しいことを見出した。

【0255】

本発明の好ましい態様において、酸化反応器は、自己生成安息香酸の形成が最小化されかつヒドロキシ安息香酸の一酸化炭素および／または二酸化炭素への酸化が最大化されるような様式で構成および操作される。パラキシレンをテレフタル酸に酸化するために酸化反応器が採用される場合、パラキシレンが、反応器内に導入される供給物流中の全キシレンの少なくとも約50質量パーセントを構成することが好ましい。より好ましくは、パラキシレンが、供給物流中の全キシレンの少なくとも約75質量パーセントを構成する。さらにより好ましくは、パラキシレンが、供給物流中の全キシレンの少なくとも約95質量パーセントを構成する。最も好ましくは、パラキシレンが、供給物流中の全キシレンの実質的に全てを構成する。

【0256】

パラキシレンをテレフタル酸に酸化するために反応器を採用する場合、テレフタル酸の生成割合が最大化される一方、自己生成安息香酸の生成割合が最小化されることが好ましい。好ましくは、テレフタル酸の（質量による）生成割合の、自己生成安息香酸の（質量による）生成割合に対する比は、少なくとも約500:1であり、より好ましくは少なくとも約1,000:1、および最も好ましくは少なくとも1,500:1である。以下で分かるように、自己生成安息香酸の生成割合は、好ましくは、反応媒体の液相中の安息香酸の濃度が2,000 ppmw未満、より好ましくは1,000 ppmw未満、および最も好ましくは500 ppmw未満の場合で測定される。これらの低い濃度により安息香酸を他の化合物に変換する反応が好適に低割合に抑えられるからである。

【0257】

自己生成安息香酸と不純物生成安息香酸との組合せで、テレフタル酸の（質量による）生成割合の、全（自己生成および不純物生成）安息香酸の（質量による）生成割合に対する比は、好ましくは少なくとも約400:1であり、より好ましくは少なくとも約700:1、および最も好ましくは少なくとも1,100:1である。以下で分かるように、自己生成安息香酸プラス不純物生成安息香酸の合計生成割合は、好ましくは、反応媒体の液相中の安息香酸の濃度が500ppmw未満の場合で測定される。これらの低い濃度により安息香酸を他の化合物に変換する反応が好適に低割合に抑えられるからである。

【0258】

ここに開示するように、反応媒体の液相中の高濃度の安息香酸は、多くの他の芳香族化合物（これらのうち幾つかはTPA中の有害な不純物である）の形成の増大を招来し、そしてここに開示するように、反応媒体の液相中の高濃度の安息香酸は、炭素酸化物ガスの形成の増大（その形成は酸化剤ならび芳香族化合物および／または溶媒の収率損失を意味する）を招来する。さらに、安息香酸が自身は消費されることなく他の反応を触媒するのと対照的に、他の芳香族化合物および炭素酸化物のこの増大した形成の無視できない部分が、安息香酸分子自身の幾らかかを変換する反応に由来することを発明者らが見出したことがここで開示される。従って、「安息香酸の正味の生成量」は、反応媒体を出る全ての安息香酸の時間平均の質量、マイナス、同じ時間内に反応媒体に入る全ての安息香酸の時間平均の質量、とここで定義する。安息香酸のこの正味の生成量は、しばしば正であり、不純物生成安息香酸および自己生成安息香酸の形成割合によりもたらされる。しかし発明者らは、安息香酸から炭素酸化物および幾つかの他の化合物への変換割合が、温度、酸素利用可能性、STRおよび反応活性を含む他の反応条件を適切に一定に維持して測定した場合に、安息香酸の濃度が反応媒体の液相中で増大するにつれて近似的に線形的に増大すると考えられることを見出した。よって、反応媒体の液相中の安息香酸の濃度が十分大きい場合には、おそらく再循環された溶媒中の高濃度の安息香酸によって、安息香酸分子の、炭素酸化物等の他の化合物への変換は、新たな安息香酸分子の化学的生成と等しくまたはこれより大きくなることができる。この場合、安息香酸の正味の生成量は、差し引きゼロ近傍またはさらに負になることができる。発明者らは、安息香酸の正味の生成量が正の場合には、反応媒体中のテレフタル酸の（質量による）生成割合を、反応媒体中の安息香酸の正味の生成割合と比べた比が、好ましくは約700:1超であり、より好ましくは約1,100:1超であり、および最も好ましくは4,000:1超であることを見出した。発明者らは、安息香酸の正味の生成量が負の場合には、反応媒体中のテレフタル酸の（質量による）生成割合を、反応媒体中の安息香酸の正味の生成割合と比べた比が、好ましくは約200:(-1)超であり、より好ましくは約1,000:(-1)超であり、および最も好ましくは5,000:(-1)超であることを見出した。

【0259】

発明者らは、反応媒体から取出されるスラリー（液体+固体）およびスラリーの固体CTA部分の組成の好ましい範囲も見出した。好ましいスラリー組成および好ましいCTA組成は、驚くほど優れかつ有用である。例えば、この好ましいCTAから酸化的消化により生成される精製されたTPAは、十分に低レベルの全不純物および着色した不純物を有するために、精製されたTPAは、追加の4-CBAおよび／または着色した不純物の水素化なしで、PET繊維およびPET包装の用途における広範囲の用途に対して好適である。例えば、好ましいスラリー組成は、重大な不純物の濃度が比較的低くかつこれがここで開示されるような他のさらにより望ましくない不純物の生成を大きく低減するような反応媒体の液相を与える。加えて、好ましいスラリー組成は、本発明の他の態様に従って、スラリーからの液体が好適に純粋な再循環された溶媒になる後続の工程の大きな助けとなる。

【0260】

本発明の一態様に従って生成されるCTAは、選択された種の不純物を、従来のプロセスおよび装置、とりわけ再循環された溶媒を用いるもの、により生成されるCTAよりも少なく含む。CTA中に存在する場合がある不純物としては、以下が挙げられる：4-カ

10

20

30

40

50

ルボキシベンズアルデヒド（4-CBA）、4, 4'-ジカルボキシスチルベン（4, 4'-DCS）、2, 6-ジカルボキシアントラキノン（2, 6-DCA）、2, 6-ジカルボキシフルオレノン（2, 6-DCF）、2, 7-ジカルボキシフルオレノン（2, 7-DCF）、3, 5-ジカルボキシフルオレノン（3, 5-DCF）、9-フルオレノン-2-カルボン酸（9F-2CA）、9-フルオレノン-4-カルボン酸（9F-4CA）、個々には列挙しない他のフルオレノンを含むフルオレノン全体（全フルオレノン）、4, 4'-ジカルボキシビフェニル（4, 4'-DCB）、2, 5, 4'-トリカルボキシビフェニル（2, 5, 4'-TCB）、フタル酸（PA）、イソフタル酸（IPA）、安息香酸（BA）、トリメリット酸（TMA）、パラトルイル酸（PTAC）、2, 6-ジカルボキシベンゾクマリン（2, 6-DCBC）、4, 4'-ジカルボキシベンジル（4, 4'-DCBZ）、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン（4, 4'-DCBP）、2, 5, 4'-トリカルボキシベンゾフェノン（2, 5, 4'-TCBP）。以下の表3は、本発明の一態様に従って生成するCTA中のこれらの不純物の好ましい量を与える。

【0261】

【表3】

表3-CTA不純物

不純物の特定	好ましい量 (ppmw)	より好ましい量 (ppmw)	最も好ましい量 (ppmw)
4-CBA	<15,000	10-8,000	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
全フルオレノン	<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

【0262】

加えて、本発明の態様に従って生成するCTAは、従来のプロセスおよび装置、とりわけ再循環された溶媒を採用するもの、により生成されるCTAと比較して、低減された着色量を有することが好ましい。よって、本発明の一態様に従って生成するCTAでは、340ナノメートル（nm）での百分率透過率パーセントが、好ましくは少なくとも約25パーセント、より好ましくは少なくとも約50パーセント、および最も好ましくは少なく

とも60パーセントである。本発明の一態様に従って生成するCTAでは、400ナノメートル（nm）での百分率透過率パーセントが、さらに好ましくは少なくとも約88パーセント、より好ましくは少なくとも約90パーセント、および最も好ましくは少なくとも92パーセントである。

【0263】

透過率パーセントに対する試験は、TPA中またはCTA中に存在する着色した光吸収性の不純物の指標を与える。ここで使用される試験は、2.00グラムの乾燥固体のTPAまたはCTAを20.0ミリリットルのジメチルスルホキシド（DMSO）中（分析グレード以上）に溶解させることにより調製される溶液の一部で行う測定を意味する。次いで、この溶液の一部を、石英で形成され光路長1.0cmおよび容積0.39ミリリットルのHellma semi-micro flow cell, PN 176.700（Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803）内に置く。Agilent 8453 Diode Array Spectrophotometerを用いて、この充填されたフローセル（Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303）を通る種々の波長の光の透過率を測定する。吸収をバックグラウンドから適切に校正した後、これらに限定するものではないが、使用したセルおよび溶媒、透過率パーセントの結果、溶液を通して透過する入射光部分の特徴等を直接機械で記録する。光波長340ナノメートルおよび400ナノメートルでの透過率パーセント値は、純粋なTPAをその中に典型的に見出される多くの不純物から識別するのに特に有用である。

10

20

【0264】

反応媒体のスラリー（固体＋液体）相中の種々の芳香族不純物の好ましい範囲を、以下で表4に与える。

【0265】

【表 4】

表 4 スラリー不純物

不純物の特定	好ましい量 (ppmw)	より好ましい量 (ppmw)	最も好ましい量 (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
全フルオレノン	<90	2-60	5-30
4,4'-DCB	<64	1-16	2-4
2,5,4'-TCB	<60	2-40	4-20
PA	<3,000	25-1,500	75-500
IPA	<9,000	75-4,500	225-1,500
BA	<15,000	100-6,000	300-2,000
TMA	<3,000	25-1,500	75-500
PTAC	<8,000	100-4,000	200-2,000
4,4'-DCBZ	<5	<4	<3
4,4'-DCBP	<240	<160	<80
2,5,4'-TCBP	<120	<80	<40

【0266】

スラリーについてのこれらの好ましい組成は、反応媒体からのサンプリング、液体と固体との分離、および分析条件の変更の間に追加の液相成分が反応媒体から固相成分に沈殿することに付随する実験的な困難性を有用に回避しつつ、反応媒体の液相の好ましい組成を具体化する。

【0267】

多くの他の芳香族不純物もまた、反応媒体のスラリー相中および反応媒体のCTA中に典型的に存在し、一般的には、さらにより低いレベルでおよび／または開示される芳香族化合物の1種以上に比例して変動する。開示される芳香族化合物を好ましい範囲に制御することにより、他の芳香族不純物が好適なレベルに維持されることになる。反応媒体中のスラリー相についての、およびスラリーから直接採取される固体CTAについてのこれらの有利な組成は、パラキシレンのTPAへの部分酸化のためにここに開示される本発明の態様の操作により可能となる。

【0268】

溶媒中、再循環された溶媒中、CTA中、反応媒体からのスラリー中、およびPTA中の低レベル成分の濃度の測定は、液体クロマトグラフィー法を用いて行う。2つの互換可能な態様をここで記載する。

【0269】

ここでHPLC-DADと説明される方法は、所定試料中の種々の分子種を分離および定量するためのダイオードアレイ検出器(DAD)と組合せた高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)を含む。この測定において使用される器具は、Agilent Technologies (Palo Alto, CA)により提供されるDADを備えるモデル

1100 HPLCであるが、他の好適な器具もまた他の業者から市販で入手可能である。当該分野で公知であるように、溶出時間および検出器応答の両者は、既知量で存在する既知化合物、実際の未知試料中に存在するものに対して適切である化合物および量を用いて較正される。

【0270】

ここでHPLC-MSとして説明される方法は、所定試料中の種々の分子種を分離、同定、および定量するための質量分光法(MS)と組合された高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)を含む。この測定において使用される器具は、Waters Corp. (Milford, MA)により提供されるAlliance HPLCおよびZQ MSであるが、他の好適な器具もまた他の業者から市販で入手可能である。当該分野で公知であるように、溶出時間および質量分光応答の両者は、既知量で存在する既知化合物、実際の未知試料中に存在するものに対して適切である化合物および量を用いて較正される。

10

【0271】

本発明の他の態様は、一方では有害な芳香族不純物の抑制、他方では二酸化炭素および一酸化炭素、総称して炭素酸化物(CO_x)の生成への対抗、の適切なバランスを有する芳香族易酸化性化合物の部分酸化に関する。これらの炭素酸化物は、典型的にはオフガス中で反応器を出て、そしてこれらは溶媒、および根本的に好ましい酸化された誘導体(例えば、酢酸、パラキシレン、およびTPA)等の易酸化性化合物の破壊損失に係る。発明者らは、炭素酸化物の生成の下限(これより下では、以下に記載するように有害な芳香族不純物の生成量が高いと思われる)、および低い全体的な変換レベルは経済的な利用に対して必然的に乏しすぎることを見出した。発明者らはまた、炭素酸化物の上限(これより上では、炭素酸化物の発生の増大が続いても、有害な芳香族不純物の発生の低減により与えられるさらなる価値は少ない)を見出した。

20

【0272】

発明者らは、芳香族易酸化性化合物供給物および芳香族中間種の反応媒体中での液相濃度を低減することが、芳香族易酸化性化合物の部分酸化の間の有害不純物の生成割合の低減を招来することを見出した。これらの有害不純物としては、所望の数より多いカルボン酸基を含む、共役の芳香環および/または芳香族分子(例えばパラキシレンの酸化において、有害不純物は、2,6-ジカルボキシアントラキノン、2,6-ジカルボキシフルオレノン、トリメリット酸、2,5,4'-トリカルボキシビフェニル、および2,5,4'-ベンゾフェノンを含む)が挙げられる。芳香族中間種としては、易酸化性芳香族化合物の供給物に由来し、かつ非芳香族ヒドロカルビル基をなお保持している芳香族化合物(例えばパラキシレンの酸化において、芳香族中間種は、パラトルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、パラトルイル酸、4-CBA、4-ヒドロキシメチル安息香酸、およびアルファプロモ-パラトルイル酸を含む)が挙げられる。芳香族易酸化性化合物供給物、および非芳香族ヒドロカルビル基を保持している芳香族中間体種は、反応媒体の液相中に存在する場合、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く溶解した芳香族種(例えばイソフタル酸)に対して既にここに開示したのと同様の様式で有害不純物を招来すると考えられる。

30

【0273】

易酸化性芳香族化合物の部分酸化の間の有害な芳香族不純物の形成を抑制するためのより高い反応活性に対するこの要求に対抗し、発明者らは、炭素酸化物の生成の増大が望ましくない付随の結果であることを見出した。これらの炭素酸化物が溶媒のみでなく易酸化性化合物および酸化剤の収率損失を表すことを認識することが重要である。明白に、炭素酸化物の実質的および時には主要な割合が、溶媒よりもむしろ易酸化性化合物およびその誘導体に由来し;そしてしばしば易酸化性化合物は炭素単位当たりで溶媒よりもコスト高となる。さらに、所望の生成物カルボン酸(例えばTPA)もまた、反応媒体の液相中に存在する場合、炭素酸化物までの過度な酸化を受けることを認識することが重要である。

40

【0274】

本発明は、反応媒体の液相中の反応およびそれにおける反応物質濃度に関することを認識することもまた重要である。これは、非芳香族ヒドロカルビル基を保持している芳香族

50

化合物の沈殿した固体形態中での形成に直接関する幾つかの先行発明とは対照的である。具体的には、パラキシレンのT P Aへの部分酸化に対し、特定の先行発明はC T Aの固相中に沈殿する4-C B Aの量に関連する。しかし、本発明者らは、部分酸化が良好に混合されたオートクレープ内で行われるかまたは本発明に従って段階分けする酸素およびパラキシレンを有する反応媒体中で行われるかに依存する、同じ仕様の温度、圧力、触媒、溶媒組成およびパラキシレンの空時反応速度を用いる、固相中の4-C B Aの液相中の4-C B Aに対する比が、2対1より大きいことを見出した。さらに発明者らは、固相中の4-C B Aの液相中の4-C B Aに対する比がまた、良好に混合されるかまたは段階分けされるかの反応媒体であってパラキシレンの空時反応速度に依存するもののいずれにおいても、他の同様である仕様の温度、圧力、触媒、および溶媒組成において、2対1超まで変動できることを認めた。加えて、固相C T A中の4-C B Aは、有害不純物の形成に寄与しないと考えられ、そして固相中の4-C B Aは、単純かつ高収率で回収およびT P Aに酸化でき（例えば、ここに記載されるようなC T Aスラリーの酸化的消化によって）；一方で、有害不純物の除去は固相4-C B Aの除去よりもはるかに困難かつコスト高であり、そして炭素酸化物の生成は恒久的な収率損失を意味する。よって、本発明のこの側面が反応媒体中の液相組成に関することを認識することが重要である。

10

【0275】

溶媒または易酸化性化合物のいずれの起源でも、商業的用途の変換では、全体的な反応活性のレベルを得るために採用される温度、金属、ハロゲン、温度、p Hで測定される反応媒体の酸性度、水濃度の具体的な組合せが幅広くばらつくことに関わらず、炭素酸化物の生成が全体的な反応活性のレベルに強く関係することを発明者らは見出した。発明者らは、キシレンの部分酸化について、反応媒体の中間高さ、反応媒体の底部、および反応媒体の頂部でのトルイル酸の液相濃度を用いて全体的な反応活性のレベルを評価することが有用であることを見出した。

20

【0276】

よって、反応活性を増大させることによって有害不純物の生成を最小化するための、およびさらに、反応活性を低下させることによって炭素酸化物の生成を最小化するための、重要な同時の釣り合いが生じる。すなわち、炭素酸化物の全体的な生成が過度に低く抑えられる場合には、過剰なレベルの有害不純物が形成され、逆もまた同様である。

【0277】

30

さらに発明者らは、所望のカルボン酸（例えばT P A）の溶解性および相対的な反応性、ならびに非芳香族ヒドロカルビル基を欠く他の溶解した芳香族種の存在が、炭素酸化物対有害不純物のこの釣り合いにおいて極めて重要な支点を導入することを見出した。所望の生成物カルボン酸は、固体形態でも存在する場合であっても、典型的には反応媒体の液相中に溶解する。例えば、好ましい範囲の温度では、T P Aは、酢酸および水を、約1000分の1ppmwから1質量パーセント超の範囲のレベルで含む反応媒体中に可溶であり、溶解性は温度が上昇するにつれて増大する。易酸化性芳香族化合物供給物（例えばパラキシレン）からの、芳香族反応中間体（例えばパラトルイル酸）からの、望ましい生成物の芳香族カルボン酸（例えばT P A）からの、および非芳香族ヒドロカルビル基を欠く芳香族種（例えばイソフタル酸）からの種々の有害不純物の形成に対する反応割合において相違が存在するにもかかわらず、後者2つの群の存在および反応性は、前者2つの群、易酸化性芳香族化合物供給物および芳香族反応中間体のさらなる抑制について収量通減（diminishing returns）する領域を定める。例えば、パラキシレンのT P Aへの部分酸化において、既知条件で反応媒体の液相中の溶解したT P Aが7,000ppmwに達する場合、溶解した安息香酸は8,000ppmwに達し、溶解したイソフタル酸は6,000ppmwに達し、そして溶解したフタル酸は2,000ppmwに達し、全有害化合物のさらなる低下に対する値は、反応活性が増大してパラトルイル酸および4-C B Aの液相濃度が同様のレベルより下に抑えられるにつれて下がり始める。すなわち、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く芳香族種の反応媒体の液相中の存在および濃度の、反応活性の増大による変化は極めて小さく、そしてこれらの存在は、有害不純物の形成を抑制する目的で

40

50

反応中間体の濃度を低減するために収量逓減の領域を上方に拡張する働きをする。

【0278】

よって、本発明のある態様は、好ましい範囲の炭素酸化物(一酸化炭素および二酸化炭素)であって、下端が低い反応活性および有害不純物の過度の形成により限定され、そして上端が過度の炭素損失(しかし商業的に有用なものとして前に見出されおよび開示されたよりも低いレベルで)によって限定されるものを提供する。従って、炭素酸化物の形成は、好ましくは以下のように制御する。生成される全炭素酸化物のモル数の、供給する易酸化性芳香族化合物のモル数に対する比は、好ましくは約0.02:1から約0.25:1の範囲、より好ましくは約0.04:1から約0.22:1の範囲、さらにより好ましくは約0.05:1から約0.19:1の範囲、および最も好ましくは0.06:1から0.15:1の範囲である。生成する二酸化炭素のモル数の、供給する易酸化性芳香族化合物のモル数に対する比は、好ましくは約0.01:1から約0.21:1の範囲、より好ましくは約0.03:1から約0.19:1の範囲、さらにより好ましくは約0.04:1から約0.16:1の範囲、および最も好ましくは0.05:1から0.11:1の範囲である。生成する一酸化炭素のモル数の、供給する易酸化性芳香族化合物のモル数に対する比は、好ましくは約0.005:1から約0.09:1の範囲、より好ましくは約0.01:1から約0.07:1の範囲、さらにより好ましくは約0.015:1から約0.05:1の範囲、および最も好ましくは0.02:1から0.04の範囲である。

10

【0279】

酸化反応器からの乾燥オフガス中の二酸化炭素の量は、好ましくは約0.1から約1.5モルパーセントの範囲、より好ましくは約0.20から約1.2モルパーセントの範囲、さらにより好ましくは約0.25から約0.9モルパーセントの範囲、および最も好ましくは0.30から0.8モルパーセントの範囲である。酸化反応器からの乾燥オフガス中の一酸化炭素の量は、好ましくは約0.05から約0.6モルパーセントの範囲、より好ましくは約0.10から約0.5モルパーセントの範囲、さらにより好ましくは0.15から約0.35モルパーセントの範囲、および最も好ましくは0.18から0.28モルパーセントの範囲である。

20

【0280】

発明者らは、炭素酸化物の生成をこれらの好ましい範囲に低減するための重要な要因は、本発明の開示に従って、再循環されたる液および易酸化性化合物の供給物の純度を改善して、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く芳香族化合物の濃度を低減すること(これは同時に炭素酸化物および有害不純物の形成を低減する)であることを見出した。他の要因は、本発明の開示に従って反応容器内でのバラキシレンおよび酸化剤の分布を改善することである。炭素酸化物の上記の好ましいレベルを可能にする他の要因は、ここに開示するように、反応媒体において、圧力、温度、液相中の易酸化性化合物濃度、および気相中の酸化剤に勾配をつけて操作することである。炭素酸化物の上記の好ましいレベルを可能にする他の要因は、ここでの開示で好ましい範囲内の空時反応速度、圧力、温度、溶媒組成、触媒組成、および反応容器の機械的配置で操作することである。

30

【0281】

炭素酸化物形成の好ましい範囲内で操作することの1つの考えられる利点は、ストイキオメトリ値ではないが分子酸素の使用を低減できることである。本発明に従った酸化剤および易酸化性化合物の良好な段階分けにかかわらず、炭素酸化物の幾らかかの損失を考慮に入れ、過剰の分子酸素を与えて有害不純物の形成を制御するために、過剰の酸素を、易酸化性化合物のみの供給物について算出されるストイキオメトリ値より多く保持しなければならない。キシレンが易酸化性化合物の供給物である場合について具体的に、分子酸素の質量のキシレンの質量に対する供給比は、好ましくは約0.9:1から約1.5:1の範囲、より好ましくは約0.95:1から約1.3:1の範囲、および最も好ましくは1:1から1.15:1の範囲である。キシレン供給物に対して具体的に、酸化反応器からの乾燥オフガス中の分子酸素の時間平均の含有量は、好ましくは約0.1から約6モルパーセントの範囲、より好ましくは約1から約2モルパーセントの範囲、および最も好ましくは1

40

50

.5から3モルパーセントの範囲である。

【0282】

炭素酸化物形成の好ましい範囲内で操作することの他の考えられる利点は、芳香族化合物の炭素酸化物および他の価値が少ない形態への変換がより少ないことである。この利点は、連続時間、好ましくは1時間、より好ましくは1日、および最も好ましくは30連続日を通じて、反応媒体を出る全芳香族化合物のモル数の合計を反応媒体に入る全芳香族化合物のモル数の合計で除したものをを用いて数値化される。従ってこの比は、反応媒体を経る芳香族化合物の「モル(molar)残存比率」といわれ、数値パーセンテージで表される。入る全ての芳香族化合物が反応媒体を芳香族化合物として出る場合、入る芳香族化合物のほぼ酸化された形態ではあるが、モル残存比率はその最大値が100パーセントである。全100の入る芳香族分子のうち厳密に1が、反応媒体を通過する間に炭素酸化物および／または他の非芳香族分子(例えば酢酸)に変換される場合、モル残存比率は99パーセントである。キシレンが易酸化性芳香族化合物の主な供給物である場合について具体的に、反応媒体を経る芳香族化合物についてのモル残存比率は、好ましくは約98から約99.9パーセントの範囲、より好ましくは約98.5から約99.8パーセントの範囲、および最も好ましくは99.0から99.7パーセントの範囲である。

10

【0283】

本発明の他の側面は、酢酸および1種以上の易酸化性芳香族化合物を含む反応媒体中での酢酸メチルの生成を包含する。この酢酸メチルは、水および酢酸と比べて比較的揮発性であり、従って、オフガスを解放し環境に戻す前に追加の冷却または他のユニット操作を採用してこれを回収しおよび／または崩壊しなければ、オフガスに追随する傾向がある。よって酢酸メチルの形成は操業コストおよびまた資源コストを示す。おそらく酢酸メチルは、まずおそらく酢酸の分解によるメチル基(radical)を酸素と組合せてメチルヒドロペルオキシドを生成することにより、続いて分解してメタノールを形成することにより、そして最後に生成したメタノールが残りの酢酸と反応して酢酸メチルを形成することにより、形成される。どの化学的経路であっても、酢酸メチルの生成が低率すぎるあらゆる場合で、炭素酸化物の生成もまた低すぎて有害芳香族不純物の生成が高すぎることを発明者らは見出した。酢酸メチルの生成が高率すぎる場合には、炭素酸化物の生成もまた不必要に高く、溶媒、易酸化性化合物および酸化剤の収率損失を招来する。ここに開示される好ましい態様を採用する場合、生成される酢酸メチルのモル数の、供給される易酸化性芳香族化合物のモル数に対する生成比は、好ましくは約0.005:1から約0.09:1の範囲、より好ましくは約0.01:1から約0.07:1の範囲、および最も好ましくは0.02:1から約0.04:1の範囲である。

20

30

【0284】

二酸化炭素、一酸化炭素、これらの合計および／もしくは酢酸メチルの発生量がここに開示される好ましい範囲より少ない場合、または芳香族化合物についてのモル残存比率がここに開示される好ましい範囲よりも大きい場合、反応活性が増大またはSTRが低減されるのがよい。ある活性促進因子は、温度をここに開示される好ましい範囲に上昇させることである。他の活性促進因子は、触媒化学物質と溶媒との混合により与えられるような触媒活性を増大させることである。一般的に、コバルトおよび／または臭素の濃度を増大させると、これらがここでの好ましい範囲内で使用される場合には反応活性を促進することができる。反応媒体中の他の触媒成分および水の濃度を調整することもまた、反応活性を促進するために用いることができる。STRは、易酸化性化合物の供給割合の低減によって、および／または反応媒体の体積の増大によって、低減する。

40

【0285】

二酸化炭素、一酸化炭素、これらの合計および／もしくは酢酸メチルの発生量がここに開示される好ましい範囲より多い場合、ならびに／または芳香族化合物についてのモル残存比率がここに開示される好ましい範囲よりも小さい場合、好ましい制御動作としては、この場合もここに開示される好ましい範囲での、上記の動作の逆が挙げられる。発明者らは、CTA中および反応媒体中の有害不純物により評価されるような酸化の質を良好に維

50

持しつつ S T R をここでの範囲内に可能な限り上昇させることが特に役立つことに注目する。発明者らは、この酸化の質をこのような高 S T R に維持するのは困難であること、および以下の：反応媒体に入る際の供給物の分散、反応媒体全体の曝気品質、反応媒体から出る際の脱気、反応媒体全体の酸素 S T R および溶解した酸素、反応媒体を出る過剰の酸化剤、酸素 S T R の望ましい空間的勾配、易酸化性化合物濃度の望ましい空間的勾配、酸化剤濃度の望ましい空間的勾配、塔頂圧、圧力の望ましい空間的勾配、および反応媒体の中間高さでの所望の温度、およびここに開示される全てに関しては極めて注意深い留意が必要であることに重ねて注目する。さらに加えて、そしてより低い二酸化炭素、一酸化炭素、および／もしくはこれらの合計を実現するために、ならびに／または芳香族化合物についてのモル残存比率を増大させるために、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く可溶な芳香族化合物（例えばイソフタル酸、フタル酸および安息香酸）の反応媒体中での濃度を抑制することが有用であることを発明者らは見出した。この抑制は、易酸化性化合物のより純粋な供給物および／またはより純粋な溶媒を、特にここに開示される各々についての好ましい範囲内で、用いることによる作用でもよい。

【0286】

パラキシレンをテレフタル酸に、ここに開示する所望の S T R で、連続的に酸化させる反応媒体において、反応媒体の液相中のパラトルイル酸の量は、約 200 から約 10,000 p p m w、より好ましくは約 800 から約 8,000 p p m w、および最も好ましくは 1,600 から 6,000 p p m w の範囲に維持されることが好ましい。さらに、反応媒体中でのパラキシレンのテレフタル酸への変換は、好ましくは約 50 モルパーセント超、より好ましくは約 90 モルパーセント超、さらにより好ましくは約 95 モルパーセント超、および最も好ましくは 97 モルパーセント超に維持する。

【0287】

本発明のある態様において、ここに開示される 1 つ以上の操作パラメータ（数値的に定量される操作パラメータ等）を工業的に十分な時間の間維持することが好ましい。好ましくは、上記の操作パラメータのうち 1 つ以上に関する操作を、少なくとも約 1 時間、より好ましくは少なくとも約 12 時間、さらにより好ましくは少なくとも約 36 時間、および最も好ましくは少なくとも 96 時間維持することが好ましい。よってここで特記しない限り、ここに記載される操作パラメータは、定常状態、最適／工業的な操作（起動、終了、または準最適な操作ではなく）に適用することを意図する。

【0288】

発明者らは、ここに与えられる全ての数値範囲について、範囲の上端および下端が互いに独立であることができることに注目する。例えば、数値範囲 10 から 100 は 10 超および／または 100 未満を意味する。よって、範囲 10 から 100 は、特許請求の範囲の限定の 10 超（上限なし）、特許請求の範囲の限定の 100 未満（下限なし）、および 10 から 100 の範囲全部（上限および下端の両者あり）に対するサポートを与える。

【実施例】

【0289】

本発明の特定の態様は以下の例によりさらに説明できるが、具体的に示される特記がない限りこれらの例は説明の目的のみで包含され本発明の範囲の限定を意図するものでないことが理解されるであろう。

【0290】

例

例 1～4 は、機械的攪拌される熱油ジャケットの 2 ガロンのチタン反応容器を囲んで組立てられたパイロットスケール装置で行われる、パラキシレンのテレフタル酸へのパイロットスケール酸化に関する。反応容器内の気体分散型攪拌器は毎分約 1,500 回転（r p m）で回転させ、攪拌器の電力は約 220 ワットであった。パイロットスケール装置は、反応容器内の圧力および温度を制御するための、そして反応容器に入る気体および液体の流速を制御するための手段を備えた。パラキシレンの供給物は、効率的な定常速度の毎時約 0.28 キログラムでシリンジポンプ経由で提供した。触媒供給物溶液は、触媒供給

物タンクから反応容器内に、効率的な定常速度の毎時約 3.2 キログラムでポンプ送りした。パラキシレンおよび触媒供給物溶液の両者は、端が反応容器内の曝気スラリーのレベルよりも下になっている浸漬管を経て反応媒体中に放出した。核レベル測定装置を用い、反応器の底部近傍に位置する排水バルブの自動操作により、反応器内の反応物質を 40 パーセント前後の表示値に維持した。キャリブレーションにより、この表示値は反応媒体の約 3 キログラムに対応する。端が反応容器内の気体分散羽根のレベルよりも下になっている管を経て、圧縮空気を効率的に連続的に供給した。反応容器からのオフガスには、オフガスからの殆どの有機蒸気を凝縮するために設計された凝縮装置は適していた。オフガスからの凝縮物はプロセスから毎時約 1.3 キログラムの速度で取出し、そしてオフガス凝縮物の残部は反応容器に戻した。空気供給量を調整して、流出気体中の酸素濃度をオフガス凝縮器後の乾燥ベースで約 3 から 4 モルパーセントに維持した。反応器を出る気体は、酸素、二酸化炭素、および一酸化炭素について、インラインガス分析計を用いて連続的に監視した。粗テレフタル酸 (CTA) 固体を含む生成物スラリーは、非曝気の、攪拌された受入タンク内で収集した。該受入タンクはバッチ式で 4 時間毎に第 2 の非曝気のタンク (ここではスラリーが約 40℃ まで冷却されてさらなる溶解した生成物が結晶化された) 内へ排出された。得られた冷却されたスラリーをろ別した。ろ液を収集、計量して、低レベル有機化合物については HPLC-MS により、金属については X 線により、酢酸メチルおよびキシレンについてはガスクロマトグラフィーにより、そして水については近赤外により分析した。湿った固形分を計量し、そして水分量について試料を分析した。残りの固形分の一部を酢酸で洗浄し、乾燥させ、そして所定の検体について HPLC-MS により分析した。反応凝縮物を計量し、そして既知濃度の所定の検体でキャリブレートされるガスクロマトグラフィー法により分析した。

【0291】

行った各酸化につき、触媒供給物溶液は攪拌された触媒供給物タンク内で調製した。触媒供給物溶液は、氷酢酸および脱イオン水を含んでいた。触媒供給物溶液中のコバルトは酢酸コバルト四水和物として添加し、マンガンは酢酸マンガン四水和物として添加し、そして臭素は 48 パーセント臭化水素酸水溶液として添加した。触媒供給物溶液中の各成分の量を選択して、以下の反応スラリー組成物を得た。起動のために、反応容器に触媒供給物溶液およびキシレンを充填し、加熱油ジャケットで反応温度にし、かつ反応圧力にし、そして蒸発により約半分の体積に濃縮した。発熱が認められるまで、窒素で希釈した空気を混合物内に導入した。一旦反応が開始したら、パラキシレンおよび触媒供給物溶液を上記で与えられる速度で反応に供給した。反応は、生成物が確保されるまで該条件で約 8 時間持続された。その後、実験が継続する間スラリー生成物を約 4 時間間隔で収集し、上記のようにして分析を行った。気体流、温度および圧力の値は、10 分毎に記録して各実行につき平均した。

【0292】

下記の幾つかの反応につき、入荷したクロマトグラフィー (HPLC) グレードのパラキシレンを、2 サイクルの一部凍結融解結晶化でさらに精製した。供給パラキシレン中の幾つかの不純物のレベルは、ガスクロマトグラフィー分析で評価した場合で表 5 に示す通りであった。

【0293】

10

20

30

40

【表 5】

表 5 - パラキシレン供給物純度

不純物	HPLC グレード pX	さらに精製された pX
メタキシレン (ppmw)	1, 200	検出されず
オルトキシレン (ppmw)	300	検出されず
トルエン (ppmw)	20	検出されず
エチルベンゼン (ppmw)	800	検出されず

10

【0294】

例 1 および 2 は、ある安息香酸 (BA) が、不純パラキシレン中に典型的に見出される不純物に由来し、そしてある安息香酸が、高度に攪拌され高度に曝気した反応媒体中であっても部分酸化の間にパラキシレン自体から生成することを示す。例 1 および 2 について

20

【0295】

【表 6】

表 6 - 安息香酸の生成

	例 1	例 2
パラキシレン グレード	HPLC	さらに精製したもの
パラキシレン供給速度 (キログラム/時間)	0. 28	0. 28
攪拌器速度 (rpm)	1, 500	1, 500
反応温度 (°C)	160. 4	160. 3
反応圧力 (MPa)	0. 62	0. 62
反応液体の分析		
コバルト (ppmw)	1, 549	1, 803
臭素 (ppmw)	1, 588	1, 678
マンガン (ppmw)	69	70
水 (質量パーセント)	5. 9	6. 1
パトイル酸 (ppmw)	783	918
安息香酸 (ppmw)	291	187
(TPA割合) / (正味生成BA割合)	720	1, 180
(TPA割合) / (不純物生成BA割合)	1, 650	>20, 000
(TPA割合) / (自己生成BA割合)	1, 280*	1, 180
* 既知の正味生成BA割合と既知の不純物生成BA割合とから算出		

30

40

【0296】

表 6 で理解できるように、TPA 生成物を安息香酸の正味生成量と比べた比は、HPLC グレードの不純パラキシレンで操作した場合では 720 に過ぎなかった。この比は、さらに精製されたパラキシレンを用いる場合の例 2 では 1, 180 に上昇した。しかし、モ

50

ノ置換されたベンゼン環を実質的に有さないさらに精製されたパラキシレンを供給した場合であってもこれらの反応条件で幾らかかの安息香酸が本質的に発生したことは重要である。すなわち、自己生成安息香酸は、おそらく、パラキシレン自体の酸化の間の1つのアルキル置換基またはアシル置換基の損失によって形成された。さらに、自己生成安息香酸量は、HPLCグレードのパラキシレンまたはさらに精製されたパラキシレンのいずれを用いても、実験精度の範囲内でほぼ同じであった。すなわち、表2におけるデータは、HPLCグレードのパラキシレンで生成した安息香酸の全量が、実験精度の範囲内で、自己生成安息香酸と、適切な非キシレン不純物、とりわけトルエンおよびエチルベンゼンの酸化により生成した安息香酸との合計であることを示す。

【0297】

10

ここで例3および4に続き、これらは、反応媒体の液相中の安息香酸の液相濃度の増大が、TPAの生成割合と比べたときの幾つかの望ましくない反応の割合の増大を招来することを示す。例4において、安息香酸の液相濃度は、所望量の安息香酸を触媒供給物溶液中に意図的に溶解させることによって上昇した。酢酸、水、コバルト、臭素、マンガンおよび分析グレードの安息香酸を含む例4のこの溶液は、殆どが購入した分析グレード安息香酸とともに混合物に入ったものと思われる低レベルの有機不純物について、HPLC-MSにより分析した。例3および4の両者について、表7に報告した芳香族不純物の正味生成量は、反応媒体を出る全流中の各不純物の質量流量を加え、次いで、反応媒体に入る全流中の同不純物の質量流量を減じることにより算出された。便宜上、不純物の正味生成割合は、生成した不純物の質量を、生成TPAの理論質量（パラキシレン供給物の質量に、TPAのパラキシレンに対する分子量比である166/106倍を乗じて算出される）で除したものとして表す。次いで、これらの値に100万を乗じてppmwで表される質量比が与えられる。

20

【0298】

【表 7】

表 7－不純物の生成

	例 3	例 4
パラキシレン	さらに精製したもの	さらに精製したもの
パラキシレン供給速度 (キログラム/時間)	0.28	0.28
攪拌器速度 (rpm)	1,500	1,500
反応温度 (°C)	160.3	161.2
反応圧力 (MPa)	0.62	0.62
反応液体の分析		
コバルト (ppmw)	1,803	1,787
臭素 (ppmw)	1,678	1,712
マンガン (ppmw)	70	70
水 (質量パーセント)	6.1	5.7
パラトルイル酸 (ppmw)	918	1093
安息香酸 (ppmw)	187	16,100
不純物正味生成量 (ppmw) を (pX*166/106) と比較した比		
フタル酸	20	189
2,7-ジカルボキシフルオレノン	0	0
9-フルオレノン-2-カルボン酸	0	12
4,4'-ジカルボキシビフェニル	4	53
4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン	30	43
乾燥オフガス中のO ₂ (モルパーセント)	3.5	3.4
乾燥オフガス中のCO ₂ (モルパーセント)	0.94	1.03
乾燥オフガス中のCO (モルパーセント)	0.45	0.43
CO ₂ をCOと比較した比	2.1	2.4

【0299】

例 3 および 4 の結果を比較し、反応媒体の液相中の安息香酸の存在によってフタル酸の生成が際立って上昇したことが注目される。例 4 におけるフタル酸の生成割合は約 189 ppmw であり、この量は、ここに開示される好ましい範囲内でパラキシレン中に存在するオルトキシレン不純物から生成するものと同等である。

【0300】

例 3 および 4 の結果をさらに比較し、反応媒体の液相中の安息香酸の存在は、1 種の着色した不純物、9-フルオレノン-2-カルボン酸の形成に大きく作用したが、他の着色した種、2,7-ジカルボキシフルオレノンの形成には作用しなかったことが注目される。4,4'-ジカルボキシビフェニルの形成が例 4 で 1 桁増大し、そして 4,4'-ジカルボキシベンゾフェノンが顕著に増大したことに注目される。

【0301】

発明者らはまた、他の同様の実験において反応媒体の液相がイソフタル酸またはフタル酸と混ぜられた場合に類似の結果が認められたことを開示する。例えば、トリメリット酸の生成割合は、イソフタル酸濃度またはフタル酸濃度のいずれかが高い場合に増大した。例えば、所定の種のポリ芳香族種、例えば高度に着色した 2,7-ジカルボキシフルオレノンは、反応媒体の液相にイソフタル酸が添加される場合、常にかつ比例して上昇する。

【0302】

例 3 および 4 の結果をさらに比較し、例 4 における、芳香族起源および酢酸の両者によりもたらされる二酸化炭素の量の実質的な増大、一酸化炭素における小さい下降、およびこれらの 2 気体の比における顕著な変化が注目される。簡略化して見ると、例 4 において、炭素酸化物に対する全体的な炭素損失は例 3 よりも 6 パーセント大きかった。発明者らはまた、反応媒体の液相がイソフタル酸またはフタル酸の濃厚物 (concentration) と混ぜられた場合には、他の実験でも、安息香酸を用いた反復実験と同様に、高い炭素酸化物損失の同様の結果が認められたことを開示する。反応媒体の液相中のパラトルイル酸の濃度が例 4 において例 3 よりも高く、幾らか低いレベルの反応性を示すことにも注目される。この反応性の抑制の源は、触媒成分または水の濃度においては明らかでなく、反応温度または過剰酸素の量においても明らかでない。発明者らはまた、安息香酸を用いた反復実験と同様に、より低い反応性の同様の結果が他の実験で、反応媒体の液相がイソフタル酸またはフタル酸の濃厚物と混ぜられた場合に認められたことを開示する。

10

【0303】

よって、TPA 中の望ましくない不純物の生成の増大、炭素酸化物の損失、および反応性の抑制は、非芳香族ヒドロカルビル基を欠く多くの芳香族化合物が反応媒体の液相中に高レベルで存在する場合にもたらされると考えられる。従って、パラキシレン供給物中の所定の不純物、再循環された溶媒中の所定の不純物、および所定の不純物の自己生成を制御することが望ましい。

【0304】

本発明をその好ましい態様を特に参照して詳細に説明したが、本発明の精神および範囲に含まれる範囲で変更および改変を行うことが可能であることが理解されよう。

20

【図面の簡単な説明】

【0305】

【図 1】図 1 は、本発明の一態様に従って構築される酸化反応器の側面図である。

【図 2】図 2 は、図 3 中の 2-2 線に沿った気泡塔反応器の底部の拡大断面図である。

【図 3】図 3 は、図 2 の酸化剤スパージャーの上面図である。

【図 4】図 4 は、図 2 の酸化剤スパージャーの下面図である。

【図 5】図 5 は、図 3 中の 5-5 線に沿った酸化剤スパージャーの側断面図である。

【図 6】図 6 は、気泡塔反応器の底部分の拡大側面図である。

【図 7】図 7 は、図 6 中の 7-7 線に沿った上断面図である。

30

【図 8】図 8 は、図 7 と同様の上断面図であるが、各々が複数の小さい供給物開口を有するものである差込チューブを用いて供給物流を反応器内に放出するための代替手段を示す。

【図 9】図 9 は、複数の容器の貫通を必要とせずに、垂直方向に間隔を空けた複数の位置で供給物流を反応ゾーン内に導入するための代替装置の等角図である。

【図 10】図 10 は、図 9 中に示す単一貫通供給物分配装置および酸化剤スパージャーの側面図である。

【図 11】図 11 は、図 10 中の 11-11 線に沿った上断面図である。

【図 12】図 12 は、リング部材の底部に位置した全ての酸化剤開口を有する代替の酸化剤スパージャーの等角図である。

40

【図 13】図 13 は、図 12 の代替の酸化剤スパージャーの上面図である。

【図 14】図 14 は、図 12 の代替の酸化剤スパージャーの下面図である。

【図 15】図 15 は、図 13 中の 15-15 線に沿った酸化剤スパージャーの側断面図である。

【図 16】図 16 は、反応器の底部出口近傍に内部脱気容器を備えた気泡塔反応器の側面図である。

【図 17】図 17 は、図 16 の気泡塔反応器の図 18 中の 17-17 線に沿った下側部分の拡大側断面図である。

【図 18】図 18 は、図 16 中の 18-18 線に沿った上断面図である。

【図 19】図 19 は、外部脱気容器を備えた気泡塔反応器の側面図であり、脱気容器の底

50

部を出る脱気されたスラリーの一部を用いて、反応器の底部に連結する、内容物をなくさせるためのラインを洗い流すことができる様式を示す。

【図 2 0】図 2 0 は、反応器内の高い側の位置から取出された反応媒体の気相を解放するための複合型内部／外部脱気容器を備える気泡塔反応器の側面図である。

【図 2 1】図 2 1 は、反応器の底部近傍に代替の複合型脱気容器を備える気泡塔反応器の側面図である。

【図 2 2】図 2 2 は、図 2 1 の気泡塔反応器の下側部分の拡大側断面図である。

【図 2 3】図 2 3 は、図 2 2 と同様の拡大側断面図である。

【図 2 4】図 2 4 は、反応器の上側部分から反応器の下側部分へ反応媒体の一部を再循環させることによって易酸化性化合物の分散の改善を助けるための内部流管路を採用する気泡塔反応器の側面図である。

【図 2 5】図 2 5 は、反応器の上側部分から反応器の下側部分へ反応媒体の一部を再循環させることによって易酸化性化合物の分散の改善を助けるための外部流管路を採用する気泡塔反応器の側面図である。

【図 2 6】図 2 6 は、酸化反応器内の易酸化性化合物の分散を改善するために使用できる水平エダクターの側断面図である。

【図 2 7】図 2 7 は、酸化反応器内の易酸化性化合物の分散を改善するために使用できる垂直エダクターの側断面図である。

【図 2 8】図 2 8 は、多相反応媒体を収容する気泡塔反応器の側面図である。

【図 2 9】図 2 9 は、多相反応媒体を収容する気泡塔反応器の側面図である。

【図 3 0】図 3 0 は、任意の機械的攪拌を伴うかまたは伴わず、多相反応媒体を収容する、2 つ積み重なった反応容器の側面図である。

【図 3 1】図 3 1 は、任意の機械的攪拌を伴うかまたは伴わず、多相反応媒体を収容する、3 つ並列の反応容器の側面図である。

【図 3 2 A】図 3 2 A は、本発明のある態様に関して生成した粗テレフタル酸 (C T A) 粒子の拡大図である。

【図 3 2 B】図 3 2 B は、本発明のある態様に関して生成した粗テレフタル酸 (C T A) 粒子の拡大図である。

【図 3 3 A】図 3 3 A は、従来生成する C T A の拡大図である。

【図 3 3 B】図 3 3 B は、従来生成する C T A の拡大図である。

【図 3 4】図 3 4 は、精製テレフタル酸 (P T A) を製造するための先行技術の工程の単純化された工程フロー図である。

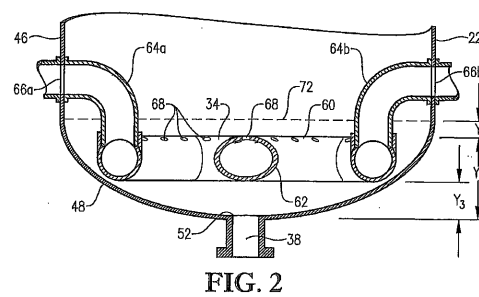
【図 3 5】図 3 5 は、本発明のある態様に関して P T A を製造するための工程の単純化された工程フロー図である。

10

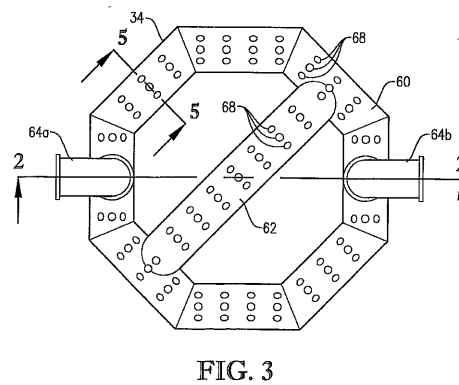
20

30

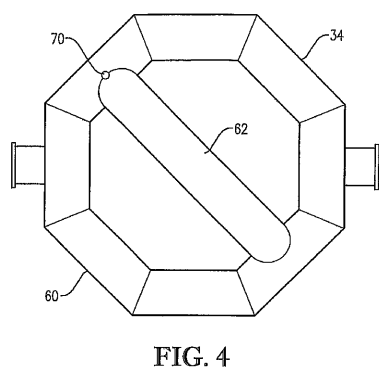
【図 2】



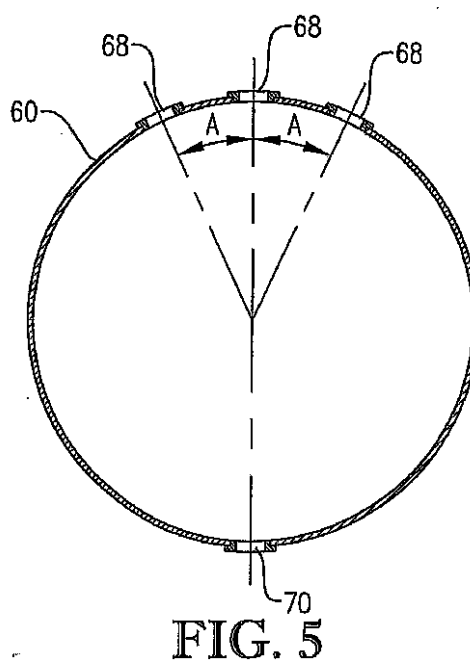
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

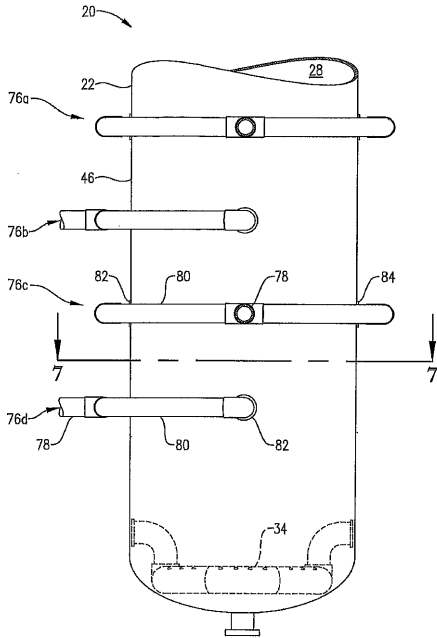


FIG. 6

【図 7】

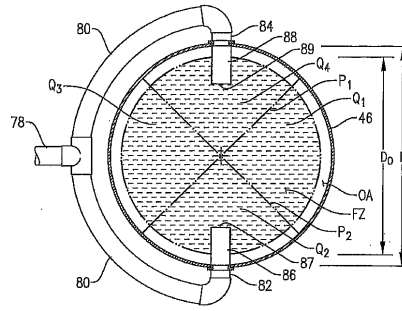


FIG. 7

【図 8】

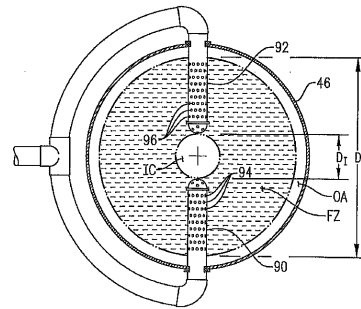


FIG. 8

【図 9】

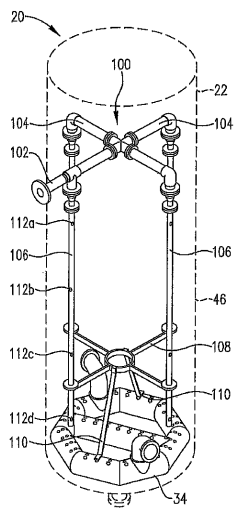


FIG. 9

【図 10】

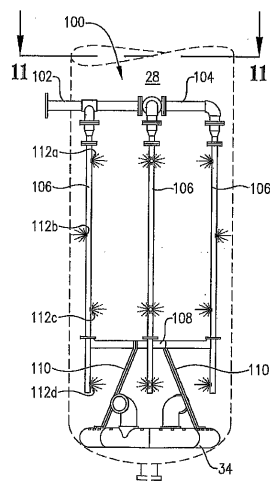


FIG. 10

【図 1 1】

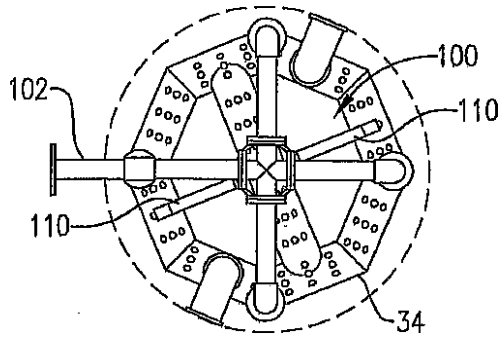


FIG. 11

【図 1 2】

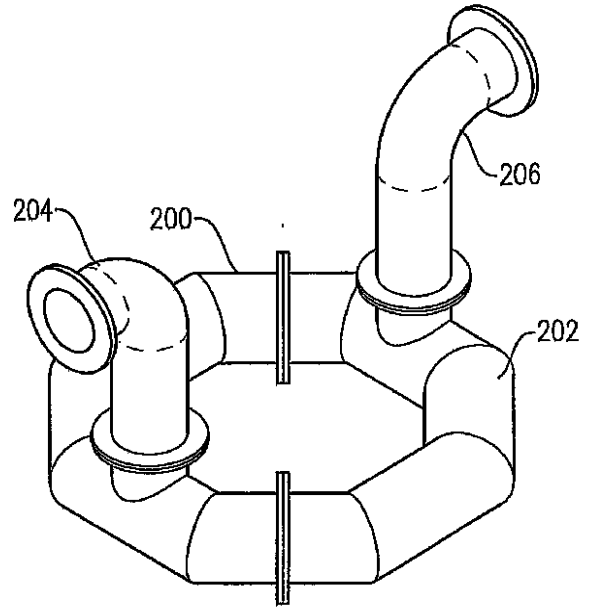


FIG. 12

【図 1 3】

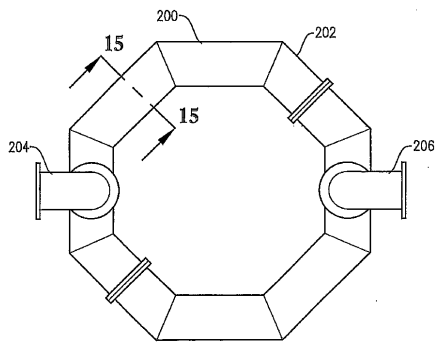


FIG. 13

【図 1 5】

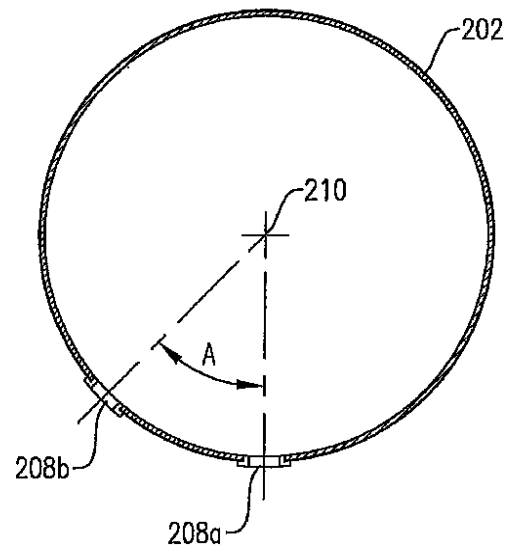


FIG. 15

【図 1 4】

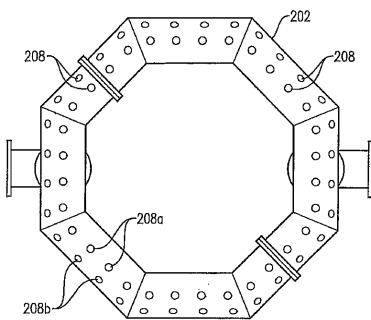


FIG. 14

【図 16】

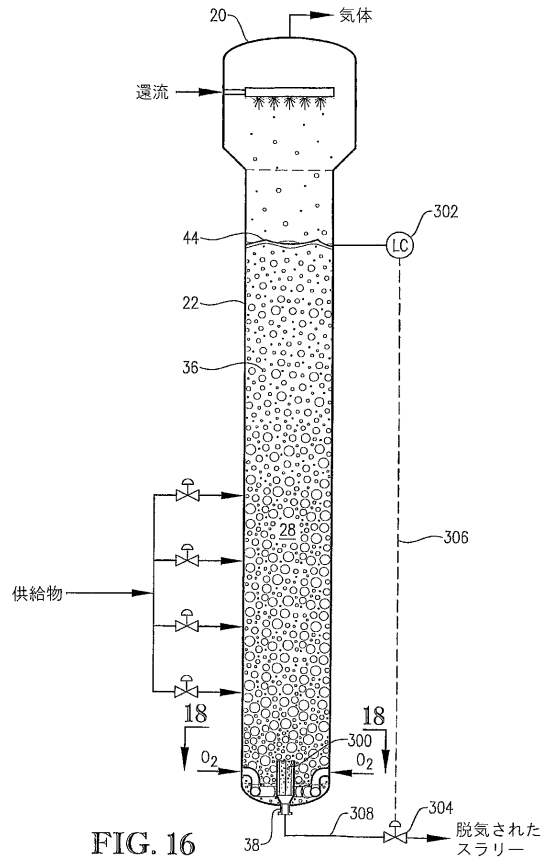


FIG. 16

【図 17】

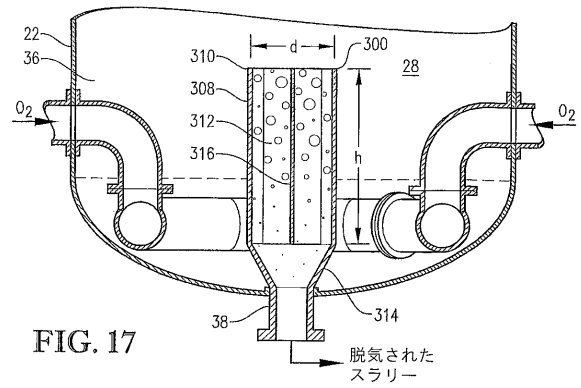


FIG. 17

【図 18】

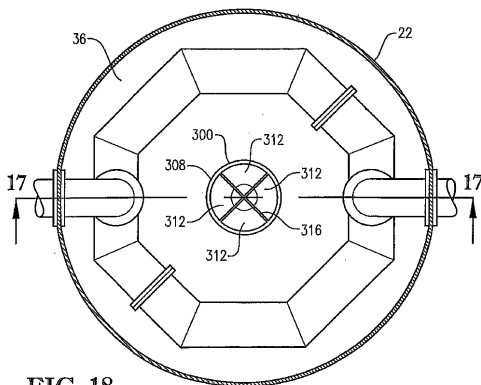


FIG. 18

【図 19】

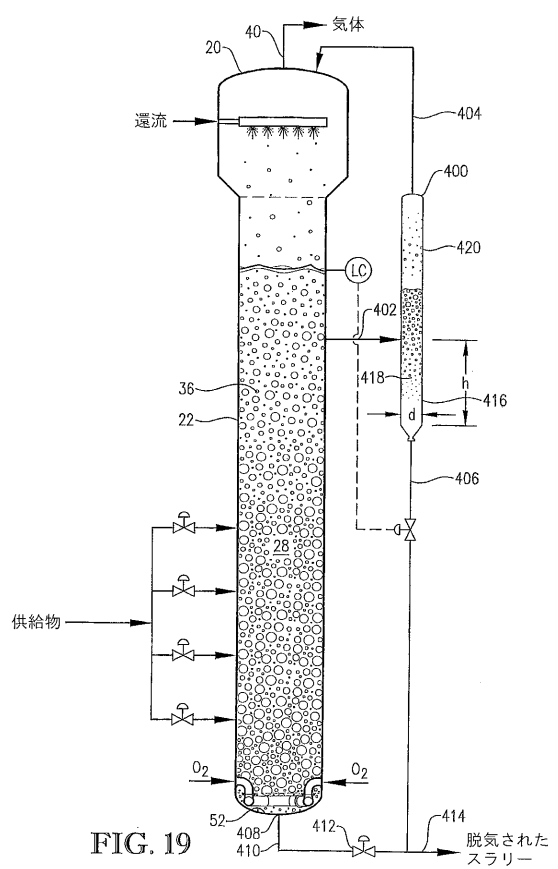
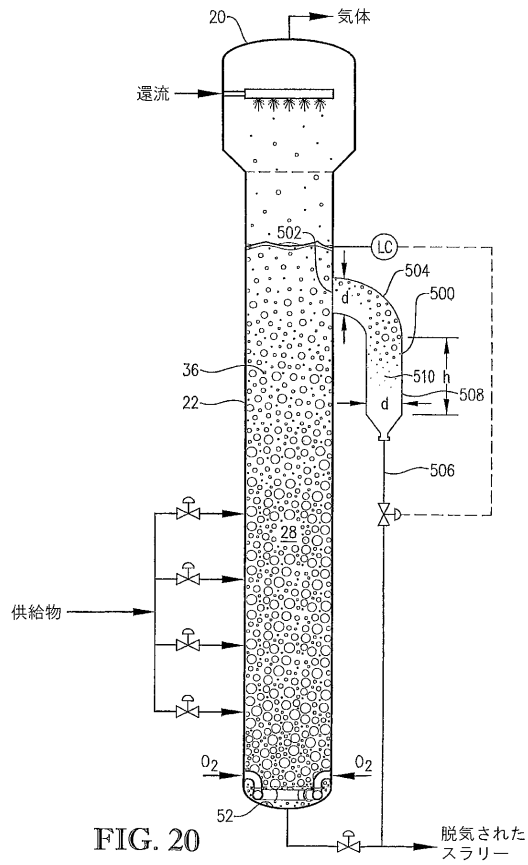
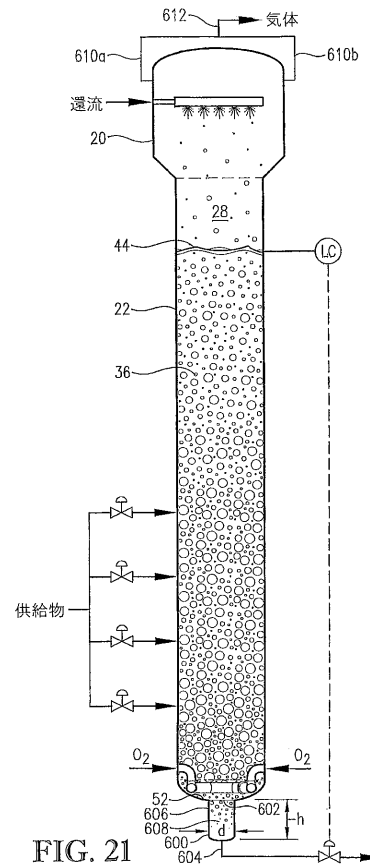


FIG. 19

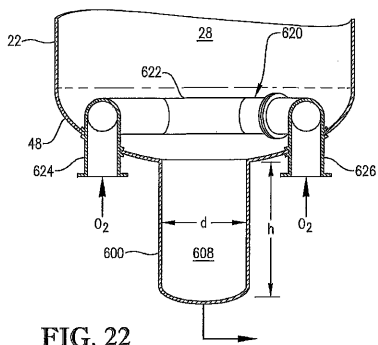
【図 20】



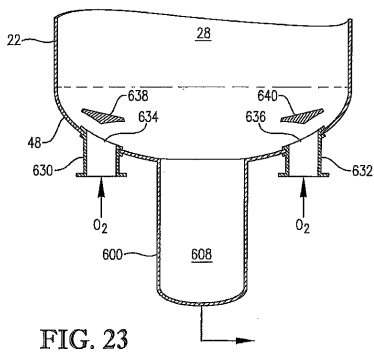
【図 21】



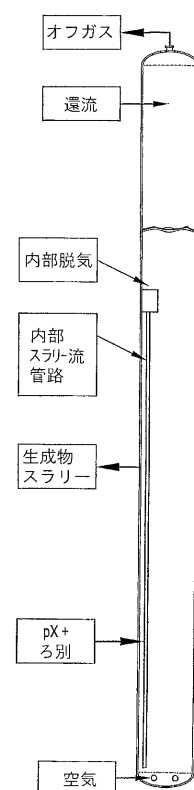
【図 22】



【図 23】



【図 24】



【図 25】

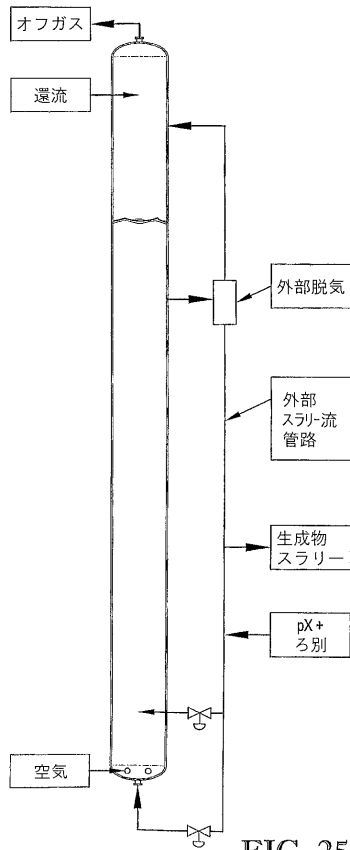


FIG. 25

【図 26】

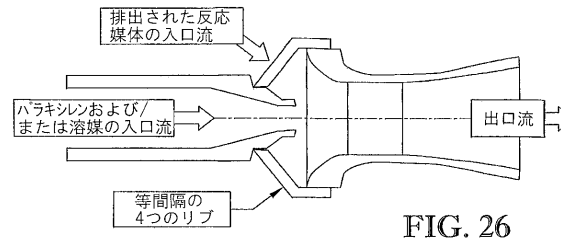


FIG. 26

【図 27】

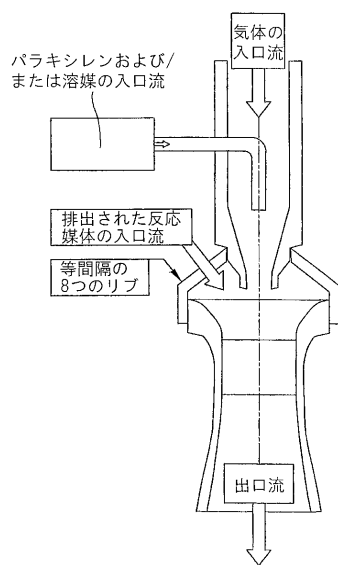


FIG. 27

【図 28】

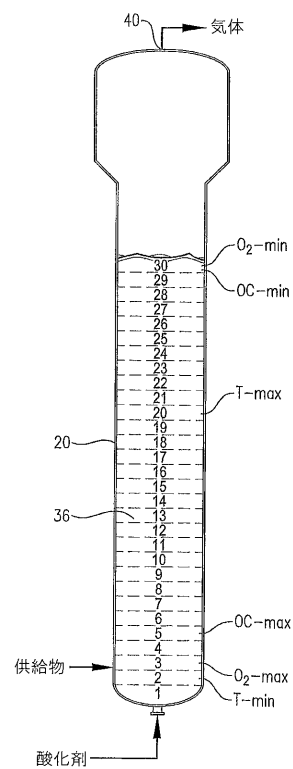


FIG. 28

【図 29】

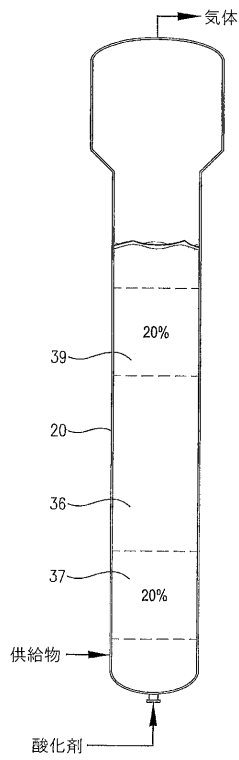


FIG. 29

【図 30】

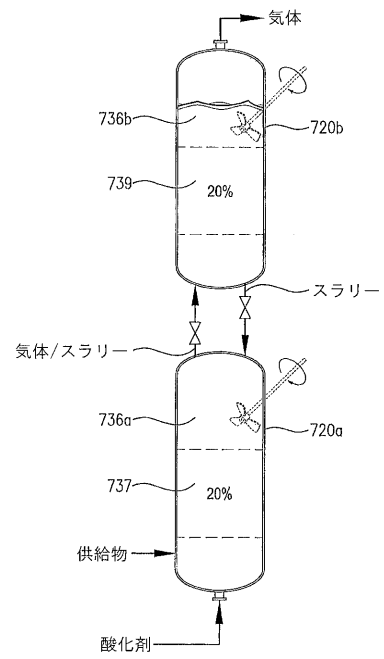


FIG. 30

【図 31】

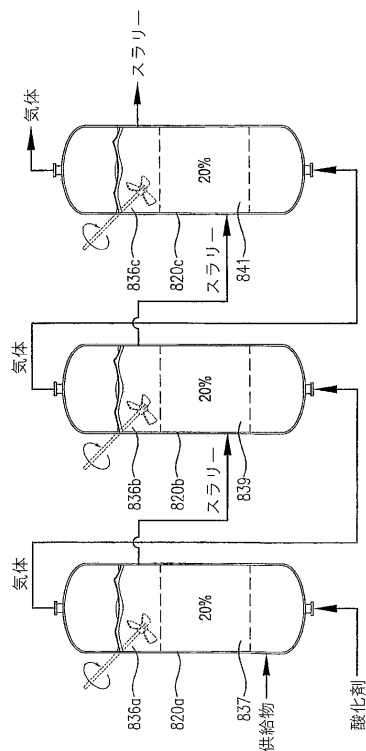


FIG. 31

【図 32 A】

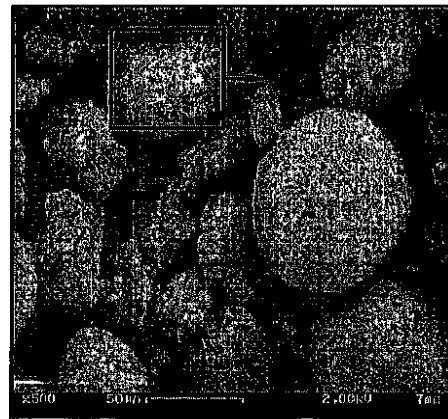


FIG. 32A

【図 3 2 B】

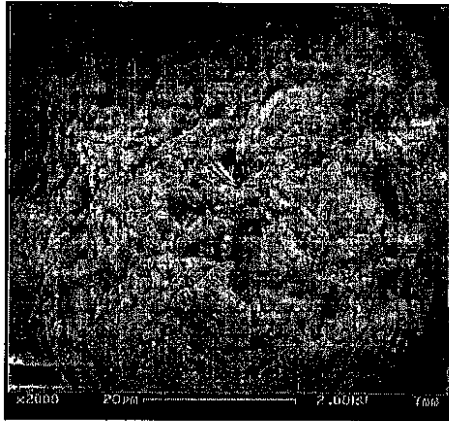


FIG. 32B

【図 3 3 A】

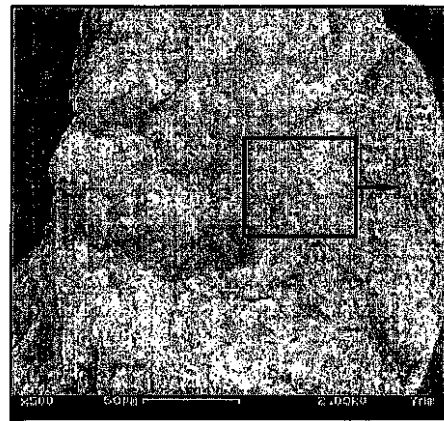


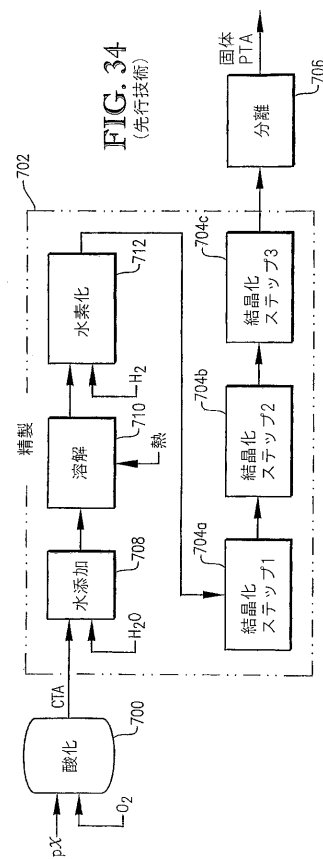
FIG. 33A

【図 3 3 B】

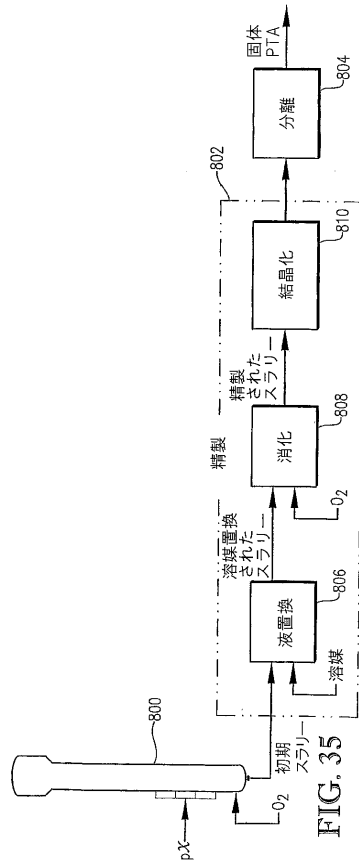


FIG. 33B

【図 3 4】



【図 35】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/020120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C51/265		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 237 298 A (CELANESE CORP [US]) 30 June 1971 (1971-06-30) Lines 45-124, page 3. Claim 1.	1-46
X	US 4 158 738 A (SCOTT LEON S ET AL) 19 June 1979 (1979-06-19) Claim 1. Line 35, column 9-line 59, column 10	1-6, 13-15, 20,26,27
A	US 5 994 567 A (KINGSLEY JEFFREY PAUL [US] ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) claims 1,13	1,32
P,X	US 2006/047147 A1 (WONDERS ALAN G [US] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02) Paragraphs [274] and [277], pages 38-39. claims 1,25,26,35,36,41,42	1-46
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 October 2006		09/11/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/020120

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2006/096311 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 14 September 2006 (2006-09-14) Paragraph 1, page 1. Paragraph 2, page 12. Paragraph 2, page 18. claims 1,16 -----	1,32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/020120

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1237298	A	30-06-1971	BE 731519 A DE 1919335 A1 FR 2006269 A5 NL 6905812 A	15-10-1969 23-10-1969 26-12-1969 20-10-1969
US 4158738	A	19-06-1979	GB 1579106 A JP 1351613 C JP 53147043 A JP 57044654 B	12-11-1980 11-12-1986 21-12-1978 22-09-1982
US 5994567	A	30-11-1999	BR 9706246 A CA 2224529 A1 CN 1195577 A DE 69706268 D1 DE 69706268 T2 EP 0847800 A2 ES 2162183 T3 ID 19133 A JP 10330292 A PT 847800 T	08-08-2000 12-06-1998 14-10-1998 27-09-2001 23-05-2002 17-06-1998 16-12-2001 18-06-1998 15-12-1998 28-02-2002
US 2006047147	A1	02-03-2006	WO 2006028756 A2	16-03-2006
WO 2006096311	A	14-09-2006	US 2006205977 A1	14-09-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ワンダース, アラン ジョージ

アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ウィンチェスター レーン 1005

(72)発明者 ラボイエ, ジーノ ジョージ

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ベルミード ドライブ 1517

(72)発明者 サムナー, チャールズ エドワン, ジュニア

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, オールバンク ロード 4280

(72)発明者 ダベンポート, ブライアン ウェイン

アメリカ合衆国, サウスカロライナ 29212, コロンビア, ウォールナット レーン 233

(72)発明者 デ フレーデ, マルセル

オランダ国, エヌエー 2993 ハーエー バレンドレヒト, ブーレハーフェン 6

(72)発明者 テナント, ブレント アラン

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, クリアウォーター ドライブ 374

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA16 BA20 BA37 BC34 BC38 BD84 BE30

4H039 CA65 CC30