



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0067734  
(43) 공개일자 2018년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 51/265 (2006.01) B01J 10/00 (2017.01)  
B01J 8/18 (2006.01) B01J 8/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07C 51/265 (2013.01)  
B01J 10/002 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7016744(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년12월09일  
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2012-7022452  
원출원일자(국제) 2010년12월09일  
심사청구일자 2015년12월08일
- (85) 번역문제출일자 2018년06월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/059644
- (87) 국제공개번호 WO 2011/093950  
국제공개일자 2011년08월04일
- (30) 우선권주장  
61/299,455 2010년01월29일 미국(US)  
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인  
그루포 페트로테믹스 에스.에이. 데 씨.브이.  
멕시코 누에보 레온 66265 산 페드로 가르자 가르  
시아 콜 발레 델 캄페스트레 피소 16 토레 수르  
리카르도 마르가인 넘버 444
- (72) 발명자  
셰이크 애쉬팩크  
미국 테네시주 37660 킹스포트 존 데니스 하이웨  
이 2601 아파트 509  
원더스 앨런 조지  
미국 텍사스주 75605 룡뷰 오클랜드 드라이브 155
- (74) 대리인  
제일특허법인

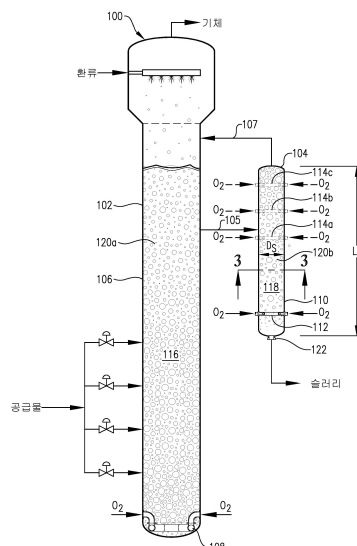
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 사이드드로 제 2 반응기를 갖는 산화 시스템

(57) 요약

후-산화 반응기로의 산소 공급을 수직 분할하는 방법 및 장치가 본원에 개시된다. 또한, 중간-높이 주입구에서 후-산화 반응기로 반응 매질을 공급하는 방법 및 장치가 개시된다. 이러한 장치 및 방법은 후-산화 반응기 전반에 걸쳐 산소 핀치(pinch)를 감소시키는 것을 도울 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

**B01J 8/1827** (2013.01)

**B01J 8/1872** (2013.01)

**B01J 8/22** (2013.01)

**B01J 2208/00911** (2013.01)

**B01J 2208/00991** (2013.01)

**B01J 2219/00006** (2013.01)

**B01J 2219/0004** (2013.01)

(30) 우선권주장

61/299,453 2010년01월29일 미국(US)

61/299,450 2010년01월29일 미국(US)

12/957,733 2010년12월01일 미국(US)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

슬러리를 기상 산화제와 접촉시킴으로써 폴리카복실산을 제조하기 위한 시스템으로서,

제 1 슬러리 배출구를 포함하는 제 1 산화 반응기, 및

슬러리 주입구 및 제 2 슬러리 배출구를 포함하는 제 2 산화 반응기

를 포함하되,

상기 슬러리 주입구가 상기 제 1 슬러리 배출구의 하류에서 그와 유체-흐름이 연통되고,

상기 제 2 산화 반응기가, 최대 길이( $L_s$ ) 및 최대 직경( $D_s$ )을 갖는 제 2 반응 대역을 내부에 한정하고,

상기 슬러리 주입구가 상기 제 2 반응 대역의 기저부(bottom)로부터 약  $0.3L_s$  내지 약  $0.9L_s$  범위의 거리만큼 이격되어 있는, 시스템.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 폴리카복실산 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 한 양태는, 다이알킬 방향족 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 부분 산화시켜 조질 방향족 다이카복실산(예컨대, 조질 테레프탈산)을 생성시키고, 이후 이를 정제 및 분리시킬 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 양태는, 더 효과적이고 경제적인 산화 공정을 제공하는 개선된 반응기 시스템에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 2010년 1월 29일자로 출원된 "사이드드로 제 2 반응기를 갖는 산화 시스템"이라는 제목의 미국 특허 가출원 제 61/299,450 호, 2010년 1월 29일자로 출원된 "사이드드로 제 2 반응기를 갖는 산화 시스템"이라는 제목의 미국 특허 가출원 제 61/299,453 호, 및 2010년 1월 29일자로 출원된 "사이드드로 제 2 반응기를 갖는 산화 시스템"이라는 제목의 미국 특허 가출원 제 61/299,455 호를 우선권으로 주장하며, 상기 가출원들의 개시내용 전체를 본원의 진술에 모순되지 않는 정도로 본원에 참고로 인용한다.

#### 배경 기술

[0003] 액상 산화 반응은 다양한 현존 상업적 공정에 이용된다. 예를 들면, 현재 알데하이드에서 산으로의 산화(예컨대, 프로피온알데하이드에서 프로피온산으로의 산화), 사이클로헥산에서 아디프산으로의 산화, 및 알킬 방향족 화합물에서 알코올, 산 또는 이산(diacid)으로의 산화에 액상 산화가 이용되고 있다. 상기 마지막 카테고리(알킬 방향족 화합물의 산화)에서 특히 중요한 상업적 산화 공정은 파라-자일렌에서 테레프탈산으로의 액상 접촉식(catalytic) 부분 산화이다. 테레프탈산은 다양한 용도를 갖는 중요한 화합물이다. 테레프탈산의 주된 용도는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 제조시 공급원료로서의 용도이다. PET는, 전 세계에서 병, 섬유 및 포장재 같은 제품을 제조하기 위하여 다량으로 사용되는 널리 공지된 플라스틱이다.

[0004] 파라-자일렌에서 테레프탈산으로의 부분 산화를 비롯한 전형적인 액상 산화 공정에서는, 액상 공급물 스트림 및 기상 산화제 스트림을 반응기로 도입하고 이 반응기 내에서 다중상 반응 매질을 생성시킨다. 반응기로 도입되는 액상 공급물 스트림은 하나 이상의 산화가능한 유기 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 함유하고, 기상 산화제 스트림은 산소 분자를 함유한다. 기체로서 반응기로 도입되는 산소 분자의 적어도 일부는 반응 매질의 액상에 용해되어 산소가 액상 반응에 이용될 수 있도록 한다. 다중상 반응 매질의 액상이 불충분한 농도의 산소 분자를 함유하는 경우(즉, 반응 매질의 특정 부분이 "산소-결핍"되는 경우), 바람직하지 않은 부반응이 불순물을 생성시키고/시키거나, 의도된 반응들이 속도 면에서 지연될 수 있다. 반응 매질의 액상이 산화가능한 화합물을 너무 적게 함유하면, 반응 속도가 바람직하지 않게 낮을 수 있다. 또한, 반응 매질의 액상이 과도한 농도의 산화가능한 화합물을 함유하면, 추가의 바람직하지 않은 부반응이 불순물을 생성시킬 수 있다.

- [0005] 통상의 액상 산화 반응기는 그 내부에 함유되는 다중상 반응 매질을 혼합하기 위한 교반 수단을 장착하고 있다. 산소 분자가 반응 매질의 액상에 용해되는 것을 촉진시키고, 반응 매질의 액상에 용해된 산소의 농도를 비교적 균일하게 유지시키며, 반응 매질의 액상 중 산화가능한 유기 화합물의 농도를 비교적 균일하게 유지시키고자 하는 노력으로서 반응 매질의 교반이 제공된다.
- [0006] 액상 산화되는 반응 매질의 교반은 흔히, 예를 들어 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR) 같은 용기에서 기계적 교반 수단에 의해 제공된다. CSTR이 반응 매질의 완전한 혼합을 제공할 수 있지만, CSTR은 여러 단점을 갖는다. 예를 들면, CSTR은 값비싼 모터, 유체-밀봉된 베어링 및 구동 샤프트 및/또는 복잡한 교반 메커니즘이 필요하기 때문에 비교적 높은 자본 비용을 갖는다. 또한, 통상의 CSTR의 회전 및/또는 진동 기계 구성요소는 정기적인 유지보수를 필요로 한다. 이러한 유지보수에 수반되는 노동과 가동중단 시간은 CSTR의 조작 비용을 부가한다. 그러나, 정기적인 유지보수에도 불구하고, CSTR에 사용되는 기계적 교반 시스템은 기계 고장을 일으키기 쉽고 비교적 짧은 기간에 걸쳐 교체를 필요로 할 수 있다.
- [0007] 기포탑 반응기는 CSTR 및 다른 기계 교반식 산화 반응기에 대한 매력적인 대안을 제공한다. 기포탑 반응기는, 값싸고 신뢰할 수 없는 기계 설비를 필요로 하지 않으면서 반응 매질을 교반시킨다. 기포탑 반응기는 전형적으로, 내부에 반응 매질이 함유되는 긴 직립형 반응 대역을 포함한다. 주로, 반응 매질의 액상을 통해 떠오르는 기포의 자연적인 부력에 의해 반응 대역의 반응 매질이 교반된다. 기포탑 반응기에 제공되는 이 자연적인 부력 교반은, 기계 교반식 반응기와 관련된 자본과 정비 비용을 감소시킨다. 또한, 기포탑 반응기에 수반되는 움직이는 기계 부품들의 실질적인 부재는, 기계 교반식 반응기보다 기계 고장을 덜 일으키는 산화 시스템을 제공한다.
- [0008] 통상의 산화 반응기(CSTR 또는 기포탑)에서 파라-자일렌의 액상 부분 산화를 수행하는 경우, 반응기로부터 회수되는 생성물은 전형적으로, 조질 테레프탈산(CTA) 및 모액을 포함하는 슬러리이다. CTA는, 이를 PET 제조용 공급원료로서 부적합하게 만드는 비교적 높은 수준의 불순물(예컨대, 4-카복시벤즈알데하이드, 파라-톨루산, 플루오렌 및 다른 착색체(color body))를 함유한다. 따라서, 통상의 산화 반응기에서 생성된 CTA를 전형적으로 정제 공정으로 처리하여, CTA를 PET 제조에 적합한 정제된 테레프탈산(PTA)으로 전환시킨다.
- [0009] 액상 산화 반응 분야에서 진보가 있었지만, 여전히 개선이 필요하다.

### 발명의 내용

- [0010] 본 발명의 하나의 실시양태는, 슬러리를 기상 산화제와 접촉시킴으로써 폴리카복실산을 제조하기 위한 시스템에 관한 것이다. 이러한 실시양태의 시스템은, 제 1 슬러리 배출구를 포함하는 제 1 산화 반응기; 및 슬러리 주입구 및 제 2 슬러리 배출구를 포함하는 제 2 산화 반응기를 포함한다. 이러한 실시양태에서, 상기 슬러리 주입구는 상기 제 1 슬러리 배출구의 하류에서 그와 유체-흐름이 연통되며, 상기 제 2 산화 반응기는, 최대 길이( $L_s$ ) 및 최대 직경( $D_s$ )을 갖는 제 2 반응 대역을 내부에 한정하고, 상기 슬러리 주입구는 상기 제 2 반응 대역의 기저부로부터 약  $0.3L_s$  내지 약  $0.9L_s$  범위의 거리만큼 이격되어 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 실시양태는 폴리카복실산 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 실시양태의 방법은, (a) 산화가능한 화합물을 포함하는 제 1 다중상 반응 매질을, 제 1 산화 반응기 내에 한정된 제 1 반응 대역 내에서 산화시켜 제 1 슬러리를 생성시키는 단계, 및 (b) 상기 제 1 슬러리의 적어도 일부를, 제 2 산화 반응기 내에 한정된 제 2 반응 대역 내에서 기상 산화제와 접촉시켜 제 2 슬러리를 생성시키는 단계를 포함한다. 이러한 실시양태에서, 상기 제 2 반응 대역은 최대 길이( $L_s$ ) 및 최대 직경( $D_s$ )을 갖고, 상기 제 1 슬러리의 적어도 일부는, 상기 제 2 반응 대역의 기저부로부터 약  $0.3L_s$  내지 약  $0.9L_s$  범위의 거리만큼 이격된 슬러리 주입구 영역에서 상기 제 2 반응 대역으로 도입된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0012] 본 발명의 실시양태는 첨부된 도면을 참조하여 하기 자세히 기술된다.
- 도 1은, 특히 공급물, 산화제 및 환류 스트림의 반응기로의 도입, 상기 반응기 내의 다중상 반응 매질의 존재, 및 상기 반응기의 상부 및 기저부로부터 기체 및 슬러리 각각의 회수를 도시하고 있는, 본 발명의 하나의 실시양태에 따라 구성된 산화 반응기의 측면도이다.
- 도 2는, 제 1 산화 반응기의 사이드드로(sidedraw)로부터 슬러리를 수용하는 외부 제 2 산화 반응기를 장착한

기포탑 반응기의 측면도이다.

도 3은, 특히 산화제 스트림의 적어도 일부를 반응기로 도입하는데 사용되는 상부 산화제 스파저의 위치 및 구성을 도시하는, 도 2의 3-3 라인을 따라 취한 사이드뷰로 반응기의 확대된 하부 단면도이다.

도 4는, 특히 반응 매질 중의 특정 구배를 정량화하기 위해 30개의 동일 부피의 수평 분층(slice)으로 이론적으로 분배된 반응 매질을 도시하는, 다중상 반응 매질을 함유하는 기포탑 반응기의 단면도이다.

도 5는, 특히 실질적으로 상이한 산소 농도 및/또는 산소 소모 속도를 갖는 반응 매질의 제 1 및 제 2 개별 20% 연속 부피를 도시하는, 다중상 반응 매질을 함유하는 기포탑 반응기의 단면도이다.

도 6은, 본 발명의 하나의 실시양태에 따라 PTA를 제조하는 공정의 단순화된 공정 흐름도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 다양한 실시양태는 산화가능한 화합물의 액상 부분 산화에 관한 것이다. 이러한 산화는, 하나 이상의 교반식 반응기에 함유된 다중상 반응 매질의 액상에서 수행될 수 있다. 적합한 교반식 반응기는, 예컨대 기포 교반식 반응기(예컨대, 기포탑 반응기), 기계 교반식 반응기(예컨대, 연속 교반식 탱크 반응기) 및 유동 교반식 반응기(예컨대, 제트 반응기)를 포함한다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에서는, 하나 이상의 기포탑 반응기를 사용하여 액상 산화를 수행할 수 있다.
- [0014] 본원에서 "기포탑 반응기"라는 용어는, 주로 반응 매질을 통한 기포의 상향 이동에 의해 반응 매질의 교반이 제공되는, 다중상 반응 매질에서의 화학 반응을 촉진시키기 위한 반응기를 나타낸다. 본원에서 "교반"이라는 용어는, 반응 매질 내로 소산시켜 유체 유동 및/또는 혼합을 야기하는 작업을 나타낸다. 본원에서 "대부분" 및 "주로"라는 용어는 50% 초과를 의미한다. 본원에서 "기계적 교반"이라는 용어는, 강성 또는 가요성 요소(들)의 반응 매질에 대한 또는 반응 매질 내에서의 물리적 움직임에 의해 야기되는 반응 매질의 교반을 나타낸다. 예를 들면, 기계적 교반은 반응 매질 중에 위치한 내부 교반기, 패들, 진동기 또는 음향 반사판(acoustical diaphragm)의 회전, 진동 및/또는 떨림에 의해 제공될 수 있다. 본원에서 "유동 교반"이라는 용어는, 반응 매질 중에서 하나 이상의 유체의 고속 주입 및/또는 재순환에 의해 야기되는 반응 매질의 교반을 나타낸다. 예를 들면, 유동 교반은 노즐, 분사기 및/또는 배출기에 의해 제공될 수 있다.
- [0015] 다양한 실시양태에서, 산화 동안 기계적 및/또는 유동 교반에 의해 제공되는, 기포탑 반응기의 반응 매질의 교반 부분은 약 40% 미만, 약 20% 미만, 또는 5% 미만일 수 있다. 또한, 산화 동안 다중상 반응 매질에 부여되는 기계적 및/또는 유동 교반의 양은 반응 매질  $1\text{m}^3$ 당 약 3kW 미만, 약 2kW 미만, 또는 1kW 미만일 수 있다.
- [0016] 이제 도 1을 참조하면, 반응 구역(24) 및 분리 구역(26)을 갖는 용기 셀(22)을 포함하는 기포탑 반응기(20)가 도시되어 있다. 반응 구역(24)은 반응 대역(28)을 한정하고, 분리 구역(26)은 분리 대역(30)을 한정한다. 주로 액상인 공급물 스트림은 공급물 주입구(32a, 32b, 32c, 32d)를 통해 반응 대역(28)으로 도입된다. 주로 기상인 산화제 스트림은 반응 대역(28)의 기저부에 위치한 산화제 스파저(34)를 통해 반응 대역(28)으로 도입된다. 액상 공급물 스트림과 기상 산화제 스트림은 협력하여 반응 대역(28) 내에 다중상 반응 매질(36)을 형성한다. 다양한 실시양태에서, 다중상 반응 매질(36)은 액상 및 기상을 포함할 수 있다. 다른 다양한 실시양태에서, 다중상 반응 매질(36)은, 고상, 액상 및 기상 성분을 갖는 3상 매질을 포함할 수 있다. 반응 매질(36)의 고상 성분은, 반응 매질(36)의 액상에서 수행되는 산화 반응의 결과로서 반응 대역(28) 내에 침전될 수 있다. 기포탑 반응기(20)는, 반응 대역(28)의 기저부 근처에 위치하는 슬러리 배출구(38), 및 분리 대역(30)의 상부 근처에 위치하는 기체 배출구(40)를 포함한다. 반응 매질(36)의 액상 및 고상 성분을 포함하는 슬러리 유출물은 슬러리 배출구(38)를 통해 반응 대역(28)으로부터 회수될 수 있고, 주로 기상인 유출물은 기체 배출구(40)를 통해 분리 대역(30)으로부터 회수될 수 있다.
- [0017] 공급물 주입구(32a, 32b, 32c, 32d)를 통해 기포탑 반응기(20)로 도입되는 액상 공급물 스트림은 산화가능한 화합물, 용매 및 촉매 시스템을 포함할 수 있다.
- [0018] 액상 공급물 스트림 중에 존재하는 산화가능한 화합물은 하나 이상의 하이드로카빌 기를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 산화가능한 화합물은 방향족 화합물일 수 있다. 또한, 산화가능한 화합물은, 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기, 하나 이상의 부착된 치환된 하이드로카빌 기, 하나 이상의 부착된 헤테로원자 또는 하나 이상의 부착된 카복실산 작용기( $-\text{COOH}$ )를 갖는 방향족 화합물일 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 산화가능한 화합물은, 하나 이상의 부착된 하이드로카빌 기 또는 하나 이상의 부착된 치환된 하이드로카빌 기(이때, 부

착된 기 각각은 1 내지 5개의 탄소 원자를 가짐)를 갖는 방향족 화합물일 수 있다. 또한, 산화가능한 화합물은, 각각 정확하게 하나의 탄소 원자를 포함하고 메틸 기 및/또는 치환된 메틸 기 및/또는 하나 이하의 카복실산 기로 구성된 정확하게 2개의 부착된 기를 갖는 방향족 화합물일 수 있다. 산화가능한 화합물로 사용하기에 적합한 화합물의 예는 비제한적으로 파라-자일렌, 메타-자일렌, 파라-톨루알데하이드, 메타-톨루알데하이드, 파라-톨루산, 메타-톨루산 및/또는 아세트알데하이드를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 산화가능한 화합물은 파라-자일렌이다.

[0019] 본원에서 정의되는 "하이드로카빌 기"는, 수소 원자 또는 다른 탄소 원자에만 결합되는 하나 이상의 탄소 원자이다. 본원에서 정의되는 "치환된 하이드로카빌 기"는, 하나 이상의 헤테로원자 및 하나 이상의 수소 원자에 결합되는 하나 이상의 탄소 원자이다. 본원에서 정의되는 "헤테로원자"는, 탄소 및 수소 원자 외의 모든 원자이다. 본원에 정의되는 "방향족 화합물"은, 방향족 고리를 포함한다. 이러한 방향족 화합물은 6개 이상의 탄소 원자를 가질 수 있고, 다양한 실시양태에서, 고리의 일부로서 탄소 원자만 가질 수 있다. 이러한 방향족 고리의 적합한 예는 비제한적으로 벤젠, 바이페닐, 터페닐, 나프탈렌 및 다른 탄소계 융합된 방향족 고리를 포함한다.

[0020] 액상 공급물 스트림 중에 존재하는 산화가능한 화합물이 통상 고형 화합물(즉, 표준 온도 및 압력에서 고체)인 경우, 상기 산화가능한 화합물은 반응 대역(28)에 도입시 용매에 실질적으로 용해될 수 있다. 상기 산화가능한 화합물의 비점은 대기압에서 약 50℃ 이상, 약 80 내지 약 400℃ 범위, 또는 125 내지 155℃ 범위일 수 있다. 액상 공급물 중에 존재하는 산화가능한 화합물의 양은 약 2 내지 약 40중량% 범위, 약 4 내지 약 20중량% 범위, 또는 6 내지 15중량% 범위일 수 있다.

[0021] 이하, 액상 공급물 중에 존재하는 산화가능한 화합물이 둘 이상의 상이한 산화가능한 화합물질의 혼합물을 포함할 수 있음에 주목한다. 이들 둘 이상의 상이한 화합물질은 액상 공급물 스트림으로 혼합되어 공급될 수 있거나 또는 다중 공급물 스트림으로 별도로 공급될 수 있다. 예를 들면, 파라-자일렌, 메타-자일렌, 파라-톨루알데하이드, 파라-톨루산 및 아세트알데하이드를 포함하는 산화가능한 화합물은 단일 주입구 또는 다수의 별도의 주입구를 통해 반응기에 공급될 수 있다.

[0022] 액상 공급물 스트림 중에 존재하는 용매는 산 성분 및 물 성분을 포함할 수 있다. 상기 용매는 약 60 내지 약 98중량% 범위, 약 80 내지 약 96중량% 범위, 또는 85 내지 94중량% 범위의 농도로 액상 공급물 스트림 중에 존재할 수 있다. 상기 용매의 산 성분은, 주로 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 유기 저분자량 모노카복실산일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 용매의 산 성분은 주로 아세트산일 수 있다. 상기 산 성분은 상기 용매의 약 75중량% 이상, 약 80중량% 이상, 또는 85 내지 98중량% 범위를 구성할 수 있으며, 나머지는 물이거나 주로 물이다. 기포탑 반응기(20)로 도입되는 용매는, 예컨대 파라-톨루알데하이드, 테레프탈알데하이드, 4-카복시벤즈알데하이드("4-CBA"), 벤조산, 파라-톨루산, 파라-톨루산 알데하이드, 알파-브로모-파라-톨루산, 아이소프탈산, 프탈산, 트라이멜리트산, 폴리방향족(polyaromatic) 화합물 및/또는 현탁된 미립자 같은 불순물을 소량 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 기포탑 반응기(20)로 도입되는 용매 중 불순물의 총량은 약 3중량% 미만일 수 있다.

[0023] 액상 공급물 스트림 중에 존재하는 촉매 시스템은 산화가능한 화합물의 산화(부분 산화 포함)를 촉진시킬 수 있는 균질 액상 촉매 시스템일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 촉매 시스템은 하나 이상의 다가 전이 금속을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 다가 전이금속은 코발트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 촉매 시스템은 코발트 및 브롬을 포함할 수 있다. 또한, 상기 촉매 시스템은 코발트, 브롬 및 망간을 포함할 수 있다.

[0024] 코발트가 촉매 시스템 중에 존재하는 경우, 액상 공급물 스트림 중에 존재하는 코발트의 양은, 반응 매질(36)의 액상 중 코발트의 농도가 약 300 내지 약 6,000중량ppm(ppmw; part per million by weight) 범위, 약 700 내지 약 4,200ppmw 범위, 또는 1,200 내지 3,000ppmw 범위로 유지되도록 하는 것일 수 있다. 브롬이 촉매 시스템 중에 존재하는 경우, 액상 공급물 스트림 중에 존재하는 브롬의 양은, 반응 매질(36)의 액상 중 브롬의 농도가 약 300 내지 약 5,000ppmw 범위, 약 600 내지 약 4,000ppmw 범위, 또는 900 내지 3,000ppmw 범위로 유지되도록 하는 것일 수 있다. 망간이 촉매 시스템 중에 존재하는 경우, 액상 공급물 스트림 중에 존재하는 망간의 양은, 반응 매질(36)의 액상 중 망간의 농도가 약 20 내지 약 1,000ppmw 범위, 약 40 내지 약 500ppmw 범위, 또는 50 내지 200ppmw 범위로 유지되도록 하는 것일 수 있다.

[0025] 앞서 기재된, 반응 매질(36)의 액상 중 코발트, 브롬 및/또는 망간의 농도는 시간-평균 및 부피-평균을 기준으로 표현된다. 본원에서 "시간-평균"이라는 용어는, 100초 이상의 연속적인 시간에 걸쳐 동일하게 측정된 10개



이상의 측정치의 평균을 나타낸다. 본원에서 "부피-평균"이라는 용어는, 특정 부피 전반에 걸쳐 균일한 3차원 간격으로 측정된 10개 이상의 측정치의 평균을 나타낸다.

- [0026] 반응 대역(28)으로 도입되는 촉매 시스템 중 코발트 대 브롬(Co:Br)의 중량 비는 약 0.25:1 내지 약 4:1 범위, 약 0.5:1 내지 약 3:1 범위, 또는 0.75:1 내지 2:1 범위일 수 있다. 반응 대역(28)으로 도입되는 촉매 시스템 중 코발트 대 망간(Co:Mn)의 중량 비는 약 0.3:1 내지 약 40:1 범위, 약 5:1 내지 약 30:1 범위, 또는 10:1 내지 25:1 범위일 수 있다.
- [0027] 기포탑 반응기(20)로 도입되는 액상 공급물 스트림은, 예컨대 톨루엔, 에틸벤젠, 파라-톨루알데하이드, 테레프탈알데하이드, 4-CBA, 벤조산, 파라-톨루산, 파라-톨루산 알데하이드, 알파-브로모-파라-톨루산, 아이소프탈산, 프탈산, 트라이멜리트산, 폴리방향족 화합물 및/또는 현탁된 미립자 같은 불순물을 소량 포함할 수 있다. 테레프탈산을 제조하는데 기포탑 반응기(20)를 이용하는 경우에는, 메타-자일렌 및 오르쏘-자일렌도 불순물로 간주된다. 다양한 실시양태에서, 기포탑 반응기(20)로 도입되는 액상 공급물 스트림 중 불순물의 총량은 약 3중량% 미만일 수 있다.
- [0028] 도 1은 산화가능한 화합물, 용매 및 촉매 시스템이 함께 혼합되어 단일 공급물 스트림으로서 기포탑 반응기(20)로 도입되는 실시양태를 도시하고 있으나, 본 발명의 다른 실시양태에서는, 산화가능한 화합물, 용매 및 촉매를 기포탑 반응기(20)로 별도로 도입할 수 있다. 예를 들면, 용매 및 촉매 주입구(들)로부터 분리된 주입구를 통해 순수한 파라-자일렌 스트림을 기포탑 반응기(20)로 공급할 수 있다.
- [0029] 산화제 스파저(34)를 통해 기포탑 반응기(20)로 도입되는 주로 기상인 산화제 스트림은 산소 분자( $O_2$ )를 포함한다. 다양한 실시양태에서, 산화제 스트림은 약 5 내지 약 40몰% 범위, 약 15 내지 약 30몰% 범위, 또는 18 내지 24몰% 범위의 산소 분자를 포함한다. 산화제 스트림의 나머지는, 산화에 대해 비활성인 질소 같은 기체(들)로 주로 구성될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 산화제 스트림은 본질적으로 산소 분자 및 질소 분자로 이루어질 수 있다. 다양한 실시양태에서, 산화제 스트림은, 약 21몰%의 산소 분자 및 약 78 내지 약 81몰%의 질소 분자를 포함하는 무수 공기일 수 있다. 다른 실시양태에서, 기상 산화제는 농축 공기(enriched air)일 수 있으며, 25몰%, 30몰%, 35몰%, 40몰%, 50몰%, 55몰%, 60몰%, 70몰% 또는 80몰%의 산소 분자를 포함할 수 있다. 또다른 실시양태에서, 산화제 스트림은 실질적으로 순수한 산소를 포함할 수 있다.
- [0030] 다시 도 1을 참조하면, 기포탑 반응기(20)는, 반응 매질(36)의 상부 표면(44) 위쪽에 위치한 환류 분배기(42)를 장착할 수 있다. 환류 분배기(42)는, 당분야에 공지된 임의의 소적 형성 수단에 의해, 주로 액상인 환류 스트림의 소적을 분리 대역(30)으로 도입하도록 조작될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 환류 분배기(42)는 반응 매질(36)의 상부 표면(44) 쪽으로 하향 유도된 소적의 스프레이를 생성시킨다. 이러한 소적의 하향 스프레이는 분리 대역(30)의 최대 수평 단면적의 약 50% 이상, 약 75% 이상 또는 90% 이상에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 하향 액체 환류 스프레이는 반응 매질(36)의 상부 표면(44)에서 또는 그 위쪽에서의 기포형성을 방지하는데 도움을 줄 수 있으며, 또한 기체 배출구(40) 쪽으로 유동하는 상향 이동 기체에 포획된 임의의 액체 또는 슬러리 소적을 분리시키는 데에도 도움을 줄 수 있다. 또한, 액체 환류는, 기체 배출구(40)를 통해 분리 대역(30)으로부터 회수되는 기상 유출물 중에 존재하는 미립자 및 가능하게는 침전되는 화합물(예컨대, 용해된 벤조산, 파라-톨루산, 4-CBA, 테레프탈산 및 촉매 금속 염)의 양을 감소시키는 역할을 할 수 있다. 또한, 환류 소적을 분리 대역(30)으로 도입하는 것은, 증류 작용에 의해, 기체 배출구(40)를 통해 회수되는 기상 유출물의 조성을 조정하는데 이용될 수 있다.
- [0031] 환류 분배기(42)를 통해 기포탑 반응기(20)로 도입되는 액체 환류 스트림은, 공급물 주입구(32a, 32b, 32c, 32d)를 통해 기포탑 반응기(20)로 도입되는 액상 공급물 스트림의 용매 성분과 동일하거나 거의 동일한 조성을 가질 수 있다. 따라서, 액체 환류 스트림은 산 성분 및 물을 포함할 수 있다. 환류 스트림의 산 성분은, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 저분자량 유기 모노카복실산일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 환류 스트림의 산 성분은 아세트산일 수 있다. 또한, 상기 산 성분은 환류 스트림의 약 75중량% 이상, 약 80중량% 이상, 또는 85 내지 98중량% 범위를 구성할 수 있으며, 나머지는 물이거나 주로 물이다. 환류 스트림이 전형적으로 액상 공급물 스트림의 용매와 실질적으로 동일한 조성을 가질 수 있기 때문에, 이러한 설명이 반응기로 도입되는 "전체 용매"를 지칭하는 경우, 이러한 "전체 용매"는 환류 스트림 및 공급물 스트림의 용매 부분 둘 다를 포함할 것이다.
- [0032] 기포탑 반응기(20)에서의 액상 산화 동안, 공급물, 산화제 및 환류 스트림은 반응 대역(28)으로 실질적으로 연속적으로 도입될 수 있고, 기체 및 슬러리 유출물 스트림은 반응 대역(28)으로부터 실질적으로 연속적으로 회수될 수 있다. 본원에서 "실질적으로 연속적으로"라는 용어는, 10분 미만으로 단절되는 10시간 이상의 기간을 의

미한다. 산화 동안, 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 시간당 약 8,000kg 이상, 약 15,000 내지 약 200,000kg 범위, 약 22,000 내지 약 150,000kg 범위, 또는 30,000 내지 100,000kg 범위의 속도로 반응 대역(28)으로 실질적으로 연속적으로 도입될 수 있다. 도입되는 공급물, 산화제 및 환류 스트림의 유속이 실질적으로 정상상태일 수 있지만, 본 발명의 하나의 실시양태는, 혼합 및 물질 전달을 개선시키기 위하여 도입되는 공급물, 산화제 및/또는 환류 스트림을 펄스식으로 변동시키는 것을 고려함에 주목한다. 도입되는 공급물, 산화제 및/또는 환류 스트림을 펄스식으로 변동시켜 도입하는 경우, 이들의 유속은 본원에서 언급된 정상상태 유속의 약 0 내지 약 500% 이내, 약 30 내지 약 200% 이내, 또는 80 내지 120% 이내에서 변할 수 있다.

[0033] 기포탑 산화 반응기(20)에서의 반응의 평균 공간-시간 속도(STR)는 단위 시간당 반응 매질(36) 단위 부피당 공급되는 산화가능한 화합물의 질량(예컨대, 공급되는 파라-자일렌의  $\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ )으로서 정의된다. 통상의 사용시에는, STR을 계산하기 전에, 생성물로 전환되지 않은 산화가능한 화합물이 양을 전형적으로 공급물 스트림 중 산화가능한 화합물의 양으로부터 뺀다. 그러나, 본원에서 언급된 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 중 다수는 전환을 및 수율이 전형적으로 높으며, 본원에서는 앞서 언급한 바와 같이 이 용어를 정의하는 것이 편리하다. 특히 자본 비용 및 조작 인벤토리(inventory) 상의 이유로, 높은 STR로 반응을 수행할 수 있다. 그러나, 점점 더 높은 STR로 반응을 수행하면 부분 산화의 품질 또는 수율에 영향을 미칠 수 있다. 기포탑 반응기(20)는, 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 STR이 약  $25\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지 약  $400\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위, 약  $30\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지 약  $250\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위, 약  $35\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지 약  $150\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위, 또는  $40\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지  $100\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위인 경우에 특히 유용할 수 있다.

[0034] 기포탑 산화 반응기(20)의 산소-STR은, 단위 시간당 반응 매질(36)의 단위 부피당 소모되는 산소 분자의 중량(예컨대, 소모되는 산소 분자의  $\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ )으로서 정의된다. 특히 자본 비용 및 용매의 산화에 의한 소모 면에서의 이유로, 높은 산소-STR로 반응을 수행할 수 있다. 그러나, 점점 더 높은 산소-STR로 반응을 수행하면 결국 부분 산화의 품질 또는 수율이 감소된다. 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 이는 가능하게는 계면에서 기상으로부터 액체 내로, 및 이어서 벌크 액체 내로 산소 분자를 전달하는 속도와 관련되는 것으로 보인다. 너무 높은 산소-STR은 반응 매질의 벌크 액상 중 용해된 산소 함량을 너무 낮출 수 있다.

[0035] 본원에서 "전체(global)-평균-산소-STR"은, 단위 시간당 반응 매질(36)의 전체 부피에서 소모되는 모든 산소의 중량(예컨대, 소모되는 산소 분자의  $\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$ )으로 정의된다. 기포탑 반응기(20)는, 전체-평균-산소-STR이 약  $25\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지 약  $400\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위, 약  $30\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지 약  $250\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위, 약  $35\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지 약  $150\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위, 또는  $40\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  내지  $100\text{kg}/\text{m}^3/\text{시간}$  범위인 경우에 특히 유용할 수 있다.

[0036] 기포탑 반응기(20)에서의 산화 동안, 전체 용매(공급물 스트림 및 환류 스트림 둘 다로부터)의 물질 유량 대 반응 대역(28)으로 도입되는 산화가능한 화합물의 물질 유량의 비는 약 2:1 내지 약 50:1 범위, 약 5:1 내지 약 40:1 범위, 또는 7.5:1 내지 25:1 범위로 유지될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 공급물 스트림 부분으로서 도입되는 용매의 물질 유량 대 환류 스트림 부분으로서 도입되는 용매의 물질 유량의 비는 약 0.5:1 내지 환류 스트림 유동의 부재, 약 0.5:1 내지 약 4:1 범위, 약 1:1 내지 약 2:1 범위, 또는 1.25:1 내지 1.5:1 범위로 유지될 수 있다.

[0037] 기포탑 반응기(20)에서의 액상 산화 동안, 산화제 스트림은, 화학량론적 산소 요구량을 다소 초과하는 산소 분자를 제공하는 양으로 기포탑 반응기(20)로 도입될 수 있다. 특정 산화가능한 화합물을 사용하여 최선의 결과를 달성하는데 필요한 산소 분자를 초과하는 양은 액상 산화의 전체 경제적 측면에 영향을 미친다. 기포탑 반응기(20)에서의 액상 산화 동안, 산화제 스트림의 물질 유량 대 반응기(20)로 도입되는 산화가능한 유기 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 물질 유량의 비는 약 0.5:1 내지 약 20:1 범위, 약 1:1 내지 약 10:1 범위, 또는 2:1 내지 6:1 범위로 유지될 수 있다.

[0038] 다시 도 1을 참조하면, 기포탑 반응기(20)로 도입되는 공급물, 산화제 및 환류 스트림은 협력하여 다중상 반응 매질(36)의 적어도 일부를 형성할 수 있다. 반응 매질(36)은, 고상, 액상 및 기상을 포함하는 3상 매질일 수 있다. 전술된 바와 같이, 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 산화는 반응 매질(36)의 액상에서 주로 일어날 수 있다. 따라서, 반응 매질(36)의 액상은 용해된 산소 및 산화가능한 화합물을 포함할 수 있다. 기포탑 반응기(20)에서 일어나는 산화 반응의 발열 특성은, 공급물 주입구(32a, 32b, 32c, 32d)를 통해 도입되는 용매(예컨대, 아세트산 및 물)의 일부를 비등/증발시킬 수 있다. 따라서, 반응기(20) 내 반응 매질(36)의 기상은



주로 증발된 용매 및 산화제 스트림의 미용해 미반응 부분으로 형성될 수 있다.

[0039] 특정한 종래 기술의 산화 반응기는 열 교환 판/핀(fin)을 이용하여 반응 매질을 가열 또는 냉각시킨다. 그러나, 이러한 열 교환 구조체는 본원에 기재된 본 발명의 반응기 및 방법에 바람직하지 않을 수 있다. 따라서, 다양한 실시양태에서, 기포탑 반응기(20)는, 반응 매질(36)과 접촉하고 30,000와트/m<sup>2</sup> 초과와 시간-평균 열 유량(flux)을 나타내는 표면을 실질적으로 포함하지 않도록 설계될 수 있다. 또한, 다양한 실시양태에서, 반응 매질(36)의 시간-평균 반응열의 약 50% 미만, 약 30% 미만 또는 10% 미만이 열 교환 표면에 의해 제거된다.

[0040] 반응 매질(36)의 액상에 용해되는 산소의 농도는, 기상으로부터의 물질 전달 속도와 액상 내에서의 반응물 소모 속도 간의 동역학적 평형치(dynamic balance)이다(즉, 공급되는 기상 중 산소 분자의 분압은 용해되는 산소의 공급 속도의 한 인자이고 용해되는 산소의 농도 상한에 영향을 미치지만, 상기 분압에 의해 상기 농도가 단순히 설정되지는 않는다). 용해되는 산소의 양은 국부적으로 다르며, 기포 계면 근처에서 더 높다. 전체적으로, 용해되는 산소의 양은 반응 매질(36)의 상이한 영역에서의 공급 인자와 수요 인자의 평형에 의존한다. 일시적으로, 용해되는 산소의 양은, 화학물질 소모 속도와 관련된 기체 및 액체 혼합의 균일성에 의존한다. 반응 매질(36)의 액상에 용해되는 산소의 공급 및 수요를 적절히 맞추도록 설계함에 있어서, 반응 매질(36)의 액상 중 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도는 약 1몰ppm(ppm molar) 초과, 약 4 내지 약 1,000몰ppm 범위, 약 8 내지 약 500몰ppm 범위, 또는 12 내지 120몰ppm 범위로 유지될 수 있다.

[0041] 기포탑 반응기(20)에서 수행되는 액상 산화 반응은, 고체를 생성시키는 침전 반응일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 기포탑 반응기(20)에서 수행되는 액상 산화는, 반응 대역(28)으로 도입된 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 약 10중량% 이상, 약 50중량% 이상, 또는 90중량% 이상이 반응 매질(36) 중의 고형 화합물(예컨대, 조질 테레프탈산 입자)을 형성하게 할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 반응 매질(36) 중 고체의 총량은 시간-평균 및 부피-평균을 기준으로 약 3중량% 초과, 약 5 내지 약 40중량% 범위, 약 10 내지 약 35중량% 범위, 또는 15 내지 30중량% 범위일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 기포탑 반응기(20)에서 생성된 산화 생성물(예컨대, 테레프탈산)의 상당 부분은, 반응 매질(36)의 액상에 용해된 채로 유지되지 않고 반응 매질(36) 중에 고체로서 존재할 수 있다. 반응 매질(36) 중에 존재하는 고상 산화 생성물의 양은 반응 매질(36) 중 전체 산화 생성물(고상 및 액상)의 약 25중량% 이상, 반응 매질(36) 중 전체 산화 생성물의 약 75중량% 이상, 또는 반응 매질(36) 중 전체 산화 생성물의 약 95중량% 이상일 수 있다. 반응 매질(36) 중 고체의 양에 대해 앞서 기재된 수치 범위는, 실질적으로 연속적인 시간에 걸쳐 기포탑 반응기(20)의 실질적인 정상 상태 조작에 적용되고, 기포탑 반응기(20)의 시동, 작동중지 또는 최적 미만의 조작에는 적용되지 않는다. 반응 매질(36) 중 고체의 양은 비중 방법에 의해 결정된다. 상기 비중 방법에서는, 슬러리의 대표적인 부분을 반응 매질로부터 회수하고 칭량한다. 반응 매질 중에 존재하는 전체적인 고체-액체 분배를 효과적으로 유지시키는 조건에서, 효과적으로는 침전된 고체의 손실 없이 또한 초기 액체 질량의 약 10% 미만이 고체 부분으로 남아 있도록 하면서, 침강 또는 여과에 의해 유리(free) 액체를 고체 부분으로부터 제거한다. 고체 상에 남아있는 액체는 고체의 승화 없이 효과적으로 건조할 때까지 증발시킨다. 남아있는 고체 부분을 칭량한다. 고체 부분의 중량 대 원래 슬러리 부분의 중량의 비는, 전형적으로 백분율로 표현되는 고체의 분율이다.

[0042] 기포탑 반응기(20)에서 수행되는 침전 반응은, 반응 매질(36)과 접촉하는 특정 강성 구조체의 표면 상에 오염(즉, 고체 축적)을 야기할 수 있다. 따라서, 하나의 실시양태에서, 기포탑 반응기(20)는, 반응 대역(28) 내에 내부 열 교환, 교반 또는 배플(baffling) 구조체를 실질적으로 포함하지 않도록 설계될 수 있으며, 그 이유는, 이러한 구조체가 오염되기 쉽기 때문이다. 반응 대역(28) 내에 내부 구조체가 존재하는 경우에는, 상당량의 상향 평면 표면적을 포함하는 외부 표면을 갖는 내부 구조체를 피하는 것이 바람직하며, 그 이유는 이러한 상향 평면 표면이 오염되기 매우 쉽기 때문이다. 따라서, 임의의 내부 구조체가 반응 대역(28) 내에 존재하는 경우에는, 이러한 내부 구조체의 상향 노출된 외부 표면적 전체의 약 20% 미만이, 수평으로부터 약 15° 미만으로 기울어진 실질적인 평면으로 이루어져야 한다. 본원에서 이러한 유형의 구성을 갖는 내부 구조체는 "비-오염성" 구성을 갖는 것으로 언급된다.

[0043] 다시 도 1을 살펴보면, 기포탑 반응기(20)의 물리적 구성은 불순물 생성을 최소화하면서, 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 최적화된 산화를 제공하는 것을 돕는다. 다양한 실시양태에서, 용기 셸(22)의 긴 반응 구역(24)은, 실질적으로 원통형 주몸체부(46) 및 하부 헤드(48)를 포함할 수 있다. 반응 대역(28)의 상부 말단은, 원통형 주몸체부(46)의 상부를 가로질러 연장되는 수평면(50)에 의해 한정된다. 반응 대역(28)의 기저부 말단(52)은 하부 헤드(48)의 가장 아래쪽 내부 표면에 의해 한정된다. 전형적으로, 반응 대역(28)의 기저부 말단(52)은 슬러리 배출구(38)용 개구부에 근접하게 위치한다. 따라서, 기포탑 반응기(20) 내에 한정된 긴 반응

대역(28)은, 원통형 주몸체부(46)의 연장 축을 따라 반응 대역(28)의 상부 말단(50)으로부터 하부 말단(52)까지 측정된 최대 길이 " $L_p$ "를 갖는다. 반응 대역(28)의 길이 " $L_p$ "는 약 10 내지 약 100m 범위, 약 20 내지 약 75m 범위, 또는 25 내지 50m 범위일 수 있다. 반응 대역(28)은, 전형적으로 원통형 주몸체부(46)의 최대 내부 직경과 동일한 최대 직경(폭) " $D_p$ "를 갖는다. 반응 대역(28)의 최대 직경 " $D_p$ "는 약 1 내지 약 12m 범위, 약 2 내지 약 10m 범위, 약 3.1 내지 약 9m 범위, 또는 4 내지 8m일 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 반응 대역(28)은 약 6:1 내지 약 30:1 범위, 약 8:1 내지 약 20:1 범위, 또는 9:1 내지 15:1의 " $L_p:D_p$ " 비를 가질 수 있다.

[0044] 앞서 논의된 바와 같이, 기포탑 반응기(20)의 반응 대역(28)은 다중상 반응 매질(36)을 수용한다. 반응 매질(36)은, 반응 대역(28)의 기저부 말단(52)과 일치되는 하부 말단 및 상부 표면(44)에 위치하는 상부 말단을 갖는다. 반응 매질(36)의 상부 표면(44)은, 반응 대역(28)의 내용물이 기상-연속 상태에서 액상-연속 상태로 전이되는 수직 위치에서 반응 대역(28)을 통해 절단되는 수평면을 따라 한정된다. 상부 표면(44)은, 반응 대역(28)의 내용물의 얇은 수평 분층의 국부적인 시간-평균 기체 보유율(hold-up)이 0.9인 수직 위치에 위치할 수 있다.

[0045] 반응 매질(36)은, 그의 상부 말단과 하부 말단 사이에서 측정된 최대 높이 " $H_p$ "를 갖는다. 반응 매질(36)의 최대 폭 " $W_p$ "는 전형적으로 원통형 주몸체부(46)의 최대 직경 " $D_p$ "와 동일하다. 기포탑 반응기(20)에서의 액상 산화 동안,  $H_p$ 는  $L_p$ 의 약 60 내지 약 120%,  $L_p$ 의 약 80 내지 약 110%, 또는  $L_p$ 의 85 내지 100%로 유지될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 반응 매질(36)은 약 3 초과:1, 약 7:1 내지 약 25:1 범위, 약 8:1 내지 약 20:1 범위, 또는 9:1 내지 15:1 범위의 " $H_p:W_p$ " 비를 가질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 본원에서  $L_p$  및  $D_p$ 에 대해 제공되는 다양한 치수 또는 비가  $H_p$  및  $W_p$ 에도 적용되도록  $L_p=H_p$ 이고  $D_p=W_p$ 이며, 또한 그 역도 성립된다.

[0046] 본 발명의 실시양태에 따라 제공된 비교적 높은  $L_p:D_p$  및  $H_p:W_p$  비는 본 발명의 시스템의 몇몇 중요한 이점에 기여할 수 있다. 아래에 더 상세하게 논의되는 바와 같이, 더 높은  $L_p:D_p$  및  $H_p:W_p$  비, 및 아래 논의되는 특정한 다른 특징은 반응 매질(36) 중 산소 분자 및/또는 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 농도 면에서 유리한 수직 구배를 촉진시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 전체적으로 비교적 균일한 농도를 갖는 잘-혼합된 반응 매질을 선호하는 통상의 지식과는 대조적으로, 산소 및/또는 산화가능한 화합물 농도의 수직 단계화는 더 효과적이고 경제적인 산화 반응을 촉진시키는 것으로 밝혀졌다. 반응 매질(36)의 상부 근처에서 산소 및 산화가능한 화합물 농도를 최소화시키면, 상부 기체 배출구(40)를 통한 미반응된 산소 및 미반응된 산화가능한 화합물의 손실을 피하는데 도움을 줄 수 있다. 그러나, 산화가능한 화합물 및 미반응된 산소의 농도가 반응 매질(36) 전체에 걸쳐 낮은 경우에는, 산화의 속도 및/또는 선택도가 감소된다. 따라서, 다양한 실시양태에서, 산소 분자 및/또는 산화가능한 화합물의 농도는 반응 매질(36)의 상부 근처보다 반응 매질(36)의 기저부 근처에서 상당히 더 높을 수 있다.

[0047] 또한, 높은  $L_p:D_p$  및  $H_p:W_p$  비는 반응 매질(36)의 기저부에서의 압력이 반응 매질(36)의 상부에서의 압력보다 상당히 더 크도록 할 수 있다. 이 수직 압력 구배는 반응 매질(36)의 높이 및 밀도의 결과이다. 이러한 수직 압력 구배의 한 이점은, 용기의 기저부에서의 높아진 압력 때문에, 얇은 반응기에서 필적할만한 온도 및 오버헤드 압력에서 달리 달성될 수 있는 것보다 더 높은 산소 용해도 및 더 많은 물질 전달이 이루어질 수 있다는 것이다. 따라서, 더 얇은 용기에서 필요한 것보다 더 낮은 온도에서 산화 반응을 수행할 수 있다. 파라-자일렌을 부분 산화시켜 조질 테레프탈산(CTA)을 생성시키는데 기포탑 반응기(20)를 이용하는 경우, 동일하거나 더 우수한 산소 물질 전달 속도로 더 낮은 반응 온도에서 작동될 수 있는 능력은 다수의 이점을 갖는다. 예를 들면, 파라-자일렌의 저온 산화는 반응 동안 연소되는 용매의 양을 감소시킨다. 이후 더 상세하게 논의되는 바와 같이, 저온 산화는 또한, 작고 표면적이 높으며 느슨하게 결합되고 용이하게 용해되는 CTA 입자의 생성을 촉진시키는데, 이러한 CTA 입자는, 통상의 고온 산화 공정에 의해 생성되는 크고 표면적이 낮으며 조밀한 CTA 입자보다 더 경제적으로 정제될 수 있다.

[0048] 반응기(20)에서의 산화 동안, 반응 매질(36)의 시간-평균 및 부피-평균 온도는 약 125 내지 약 200°C 범위, 약 140 내지 약 180°C 범위, 또는 150 내지 170°C로 유지될 수 있다. 반응 매질(36) 위쪽의 오버헤드 압력은 약 1 내지 약 20바게이지(barg) 범위, 약 2 내지 약 12barg 범위, 또는 4 내지 8barg 범위로 유지될 수 있다. 반응 매질(36)의 상부와 반응 매질(36)의 기저부 사이의 압력 차이는 약 0.4 내지 약 5bar 범위, 약 0.7 내지 약 3bar 범위, 또는 1 내지 2bar 범위일 수 있다. 반응 매질(36) 위쪽의 오버헤드 압력은 비교적 일정한 값으로

유지될 수 있지만, 본 발명의 하나의 실시양태는 반응 매질(36)에서의 개선된 혼합 및/또는 물질 전달을 촉진시키기 위하여 오버헤드 압력을 펄스식으로 변동시키는 것을 고려한다. 오버헤드 압력을 펄스식으로 변동시키는 경우, 펄스식으로 변동되는 압력은 본원에 인용된 정상상태 오버헤드 압력의 약 60 내지 약 140%, 약 85 내지 약 115%, 또는 95 내지 105% 범위일 수 있다.

[0049] 반응 대역(28)의 높은  $L_p:D_p$  비의 추가적인 이점은 반응 매질(36)의 평균 공탑 속도의 증가에 기여할 수 있다는 것이다. 반응 매질(36)과 관련하여 본원에서 "공탑(superficial) 속도" 및 "공탑 기체 속도"라는 용어는, 반응기의 특정 높이에서의 반응 매질(36)의 기상의 부피 유량을 상기 높이에서 반응기의 수평 단면적으로 나눈 값을 지칭한다. 반응 대역(28)의 높은  $L_p:D_p$  비에 의해 제공되는 공탑 속도 증가는 반응 매질(36)의 국부적인 혼합을 촉진시키고 기체 보유율을 증가시킬 수 있다. 반응 매질(36)의 높이의 1/4, 1/2 및/또는 3/4에서의 반응 매질(36)의 시간-평균 공탑 속도는 약 0.3m/초 초과, 약 0.8 내지 약 5m/초 범위, 약 0.9 내지 약 4m/초 범위, 또는 1 내지 3m/초 범위일 수 있다.

[0050] 다시 도 1을 참조하면, 기포탑 반응기(20)의 분리 구역(26)은 단순히 반응 구역(24) 바로 위쪽에 위치한 용기 셸(22)의 확장된 부분이다. 분리 구역(26)은, 기상이 반응 매질(36)의 상부 표면(44) 위쪽으로 올라가서 기체 배출구(40)에 접근할 때 기포탑 반응기(20) 내에서 상향 유동하는 기상의 속도를 감소시킨다. 상향 유동하는 기상 속도의 이러한 감소는, 상향 유동하는 기상 중에 포획된 액체 및/또는 고체의 용이한 제거를 돕고, 이에 따라 반응 매질(36)의 액상 중에 존재하는 특정 성분의 바람직하지 않은 손실을 감소시킨다.

[0051] 분리 구역(26)은, 일반적으로 절두원추형(frustoconical)인 전이 벽(54), 일반적으로 원통형인 넓은 측벽(56) 및 상부 헤드(58)를 포함할 수 있다. 전이 벽(54)의 좁은 하부 말단은 반응 구역(24)의 원통형 주몸체부(46)의 상부에 연결된다. 전이 벽(54)의 넓은 상부 말단은 넓은 측벽(56)의 기저부에 연결된다. 전이 벽(54)은 수직에서 약 10 내지 약 70° 범위, 수직에서 약 15 내지 약 50° 범위, 또는 수직에서 15 내지 45° 범위의 각도로 그의 좁은 하부 말단으로부터 위쪽으로 및 바깥쪽으로 연장될 수 있다. 넓은 측벽(56)은 일반적으로 반응 구역(24)의 최대 직경 " $D_p$ "보다 더 큰 최대 직경 " $X$ "를 갖지만, 반응 구역(24)의 상부가 반응 구역(24)의 전체적인 최대 직정보다 더 작은 직경을 갖는 경우에는,  $X$ 가 실제로  $D_p$ 보다 더 작을 수 있다. 다양한 실시양태에서, 넓은 측벽(56)의 직경 대 반응 구역(24)의 최대 직경의 비 " $X:D_p$ "는 약 0.8:1 내지 약 4:1 범위, 또는 1.1:1 내지 2:1 범위일 수 있다. 상부 헤드(58)는 넓은 측벽(56)의 상부에 연결된다. 상부 헤드(58)는, 기체가 기체 배출구(40)를 통해 분리 대역(30)에서 나갈 수 있도록 하는 중심 개구부를 한정하는 일반적으로 타원형의 헤드 부재이다. 다르게는, 상부 헤드(58)는 원추형을 비롯한 임의의 형상일 수 있다. 분리 대역(30)은 반응 대역(28)의 상부(50)로부터 분리 대역(30)의 최상부까지 측정된 최대 높이 " $Y$ "를 갖는다. 반응 대역(28)의 길이 대 분리 대역(30)의 높이비 " $L_p:Y$ "는 약 2:1 내지 약 24:1 범위, 약 3:1 내지 약 20:1 범위, 또는 4:1 내지 16:1 범위일 수 있다.

[0052] 다시 도 1을 참조하면, 조작 동안, 기상 산화제(예컨대, 공기)는 산화제 주입구(66a, 66b) 및 주입구 스파저(34)를 통해 반응 대역(28)으로 도입될 수 있다. 산화제 스파저(34)는, 반응 대역(28)으로의 기상 산화제의 통과를 허용하는 임의의 형태 또는 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 산화제 스파저(34)는, 복수개의 산화제 배출 개구부를 한정하는 원형 또는 다각형(예컨대, 팔각형) 고리 부재를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 산화제 배출 개구부들의 일부 또는 전부는, 기상 산화제를 일반적으로 하향 배출하도록 구성될 수 있다. 산화제 스파저의 구체적인 구성에 관계없이, 산화제 스파저는, 산화제 배출 개구부를 통해 반응 대역으로 산화제 스트림을 배출하는 것과 관련된 압력 강하를 최소화시키는 방식으로 물리적으로 구성 및 조작될 수 있다. 이러한 압력 강하는, [산화제 스파저의 산화제 개구부(66a, 66b)에서의 유동 도관 내부의 산화제 스트림의 시간-평균 정압(static pressure)] - [산화제 스트림의 절반이 그 수직 위치보다 위에서 도입되고 산화제 스트림의 절반이 그 수직 위치 아래에서 도입되는 높이에서의 반응 대역의 시간-평균 정압]으로 계산된다. 다양한 실시양태에서, 산화제 스파저로부터 산화제 스트림의 배출에 수반되는 시간-평균 압력 강하는 약 0.3MPa 미만, 약 0.2MPa 미만, 약 0.1MPa 미만, 또는 0.05MPa 미만일 수 있다.

[0053] 임의적으로, 산화제 스파저를 액체(예컨대, 아세트산, 물 및/또는 파라-자일렌)로 연속적으로 또는 간헐적으로 플러시시켜 산화제 스파저가 고체로 오염되는 것을 방지할 수 있다. 이러한 액체 플러시(flush)를 이용하는 경우, 매일 1분 초과 1회 이상의 기간 동안 효과량의 액체(즉, 산화제 스트림 중에 자연적으로 존재하는 미량의 액체 소적이 아님)를 산화제 스파저를 통해 산화제 개구부 밖으로 통과시킬 수 있다. 액체를 산화제 스파저(34)로부터 연속적으로 또는 주기적으로 배출시키는 경우, 산화제 스파저를 통한 액체의 물질 유량 대 산화제

스파저를 통한 산소 분자의 물질 유량의 시간-평균 비는 약 0.05:1 내지 약 30:1 범위, 약 0.1:1 내지 약 2:1 범위, 또는 0.2:1 내지 1:1 범위일 수 있다.

[0054] 다중상 반응 매질을 함유하는 다수의 통상의 기포탑 반응기에서는, 산화제 스파저(또는 산화제 스트림을 반응 대역으로 도입하기 위한 다른 메커니즘) 아래쪽에 위치되는 실질적으로 모든 반응 매질이 매우 낮은 기체 보유율을 갖는다. 당분야에 공지된 바와 같이, "기체 보유율"은 단순히, 기상 상태인 다중상 매질의 부피 분율이다. 매질 중 낮은 기체 보유율의 대역을 "탈기된 대역(unaerated zone)"이라고도 지칭할 수 있다. 다수의 통상의 슬러리 기포탑 반응기에서는, 반응 매질의 총 부피의 상당 부분이 산화제 스파저(또는 산화제 스트림을 반응 대역으로 도입하기 위한 다른 메커니즘) 아래쪽에 위치한다. 따라서, 통상의 기포탑 반응기의 기저부에 존재하는 반응 매질의 상당 부분이 탈기된다.

[0055] 기포탑 반응기에서 산화되는 반응 매질 중 탈기된 대역의 양을 최소화시키면 특정 유형의 바람직하지 않은 불순물의 발생을 최소화시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 반응 매질의 탈기된 대역은 비교적 적은 산화제 기포를 함유한다. 이렇게 적은 부피의 산화제 기포는, 반응 매질의 액상에 용해시키는데 이용될 수 있는 산소 분자의 양을 감소시킨다. 따라서, 반응 매질의 탈기된 대역 중 액상은 비교적 저농도의 산소 분자를 갖는다. 반응 매질의 이러한 산소-결핍되고 탈기된 대역은 목적하는 산화 반응보다는 바람직하지 않은 부반응을 촉진시키는 경향을 갖는다. 예를 들면, 파라-자일렌을 부분 산화시켜 테레프탈산을 생성시키는 경우, 반응 매질의 액상에서의 불충분한 산소 이용 효율 때문에 바람직하지 않게 다량의 벤조산 및 커플링된 방향족 고리(주목할 것은, 플루오렌 및 안트라퀴논으로 공지된 매우 바람직하지 않은 착색된 분자를 포함함)를 생성시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따라, 낮은 기체 보유율을 갖는 반응 매질의 부피 분율이 최소화되도록 하는 방식으로 구성 및 조작되는 기포탑 반응기에서 액상 산화를 수행할 수 있다. 탈기된 대역의 이러한 최소화는, 반응 매질의 전체 부피를 2,000개의 균일한 부피의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분배함으로써 정량화될 수 있다. 가장 위쪽의 수평 분층 및 가장 아래쪽의 수평 분층을 제외하고, 각각의 수평 분층은 반응기의 측벽에 의해 측부의 경계가 지어지고 가상의 수평면에 의해 그의 상부 및 하부 경계가 지어지는 개별적인 부피이다. 가장 위쪽의 수평 분층은, 가상의 수평면에 의해 그의 하부 경계가 지어지고 반응 매질의 상부 표면에 의해 그의 상부 경계가 지어진다. 가장 아래쪽의 수평 분층은, 가상의 수평면에 의해 그의 상부 경계가 지어지고 용기의 하부 말단에 의해 그의 하부 경계가 지어진다. 반응 매질을 2,000개의 동일한 부피의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분배하면, 각 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 기체 보유율을 결정할 수 있다. 탈기된 대역의 양을 정량화하는 이 방법을 이용하는 경우, 0.1 미만의 시간-평균 및 부피-평균 기체 보유율을 갖는 수평 분층의 수는 30개 미만, 15개 미만, 6개 미만, 4개 미만, 또는 2개 미만일 수 있다. 또한, 0.2 미만의 기체 보유율을 갖는 수평 분층의 수는 80개 미만, 40개 미만, 20개 미만, 12개 미만, 또는 5개 미만일 수 있다. 또한, 0.3 미만의 기체 보유율을 갖는 수평 분층의 수는 120개 미만, 80개 미만, 40개 미만, 20개 미만, 또는 15개 미만일 수 있다.

[0057] 다시 도 1을 참조하면, 산화제 스파저(34)를 반응 대역(28)의 기저부에 위치시키면, 반응 매질(36) 중 탈기된 대역의 양의 감소를 비롯한 몇 가지 이점을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 반응 매질(36)의 높이  $H_p$ , 반응 대역(28)의 길이  $L_p$  및 반응 대역(28)의 최대 직경  $D_p$ 가 주어질 때, 산화제 스트림의 대부분은 반응 대역(28)의 기저부 말단(52)의 약  $0.025H_p$ ,  $0.022L_p$  및/또는  $0.25D_p$  이내, 반응 대역(28)의 기저부 말단(52)의 약  $0.02H_p$ ,  $0.018L_p$  및/또는  $0.2D_p$  이내, 또는 반응 대역(28)의 기저부 말단(52)의  $0.015H_p$ ,  $0.013L_p$  및/또는  $0.15D_p$  이내에 서 반응 대역(28)으로 도입될 수 있다.

[0058] 반응 매질(36) 중 탈기된 대역(즉, 낮은 기체 보유율을 갖는 대역)을 최소화시킴으로써 제공되는 이점에 덧붙여, 전체 반응 매질(36)의 기체 보유율을 최대화시킴으로써 산화를 향상시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 반응 매질(36)은 약 0.4 이상, 약 0.6 내지 약 0.9 범위, 또는 0.65 내지 0.85 범위의 시간-평균 및 부피-평균 기체 보유율을 가질 수 있다. 기포탑 반응기(20)의 몇몇 물리적 특성 및 조작 특성은 앞서 논의된 높은 기체 보유율에 기여한다. 예를 들어, 주어진 반응기 크기 및 산화제 스트림의 유동에 있어서, 반응 대역(28)의 높이는  $L_p:D_p$  비는 직경을 더 작게 만들고, 이는 반응 매질(36)에서의 공탑 속도를 증가시키며, 이는 다시 기체 보유율을 증가시킨다. 또한, 기포탑의 실제 직경 및  $L_p:D_p$  비는 주어진 일정한 공탑 속도에서 평균 기체 보유율에 영향을 미치는 것으로 공지되어 있다. 또한, 특히 반응 대역(28)의 기저부에서의 탈기된 대역의 최소화는 증가된 기체 보유율 값에 기여한다. 또한, 기포탑 반응기의 오버헤드 압력 및 기계적 구성은 높은 공탑 속도 및 본원에 개시된 기체 보유율 값에서 조작 안정성에 영향을 미칠 수 있다.



- [0059] 다시 도 1을 참조하면, 다수의 수직으로 이격된 위치에서 액상 공급물 스트림을 반응 대역(28)으로 도입함으로써 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)을 반응 매질(36) 중에 개선되게 분배할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 다양한 실시양태에서, 3개 이상의 공급물 개구부, 또는 4개 이상의 공급물 개구부를 통해 액상 공급물 스트림을 반응 대역(28)으로 도입할 수 있다. 본원에서 "공급물 개구부"라는 용어는, 반응 매질(36)과 혼합시키기 위하여 액상 공급물 스트림을 반응 대역(28)으로 배출시키는 개구부를 나타낸다. 하나 이상의 실시양태에서, 공급물 개구부 중 2개 이상은 약  $0.5D_p$  이상, 약  $1.5D_p$  이상, 또는  $3D_p$  이상 서로 수직으로 이격될 수 있다. 그러나, 가장 위쪽의 공급물 개구부는 가장 아래쪽의 산화제 개구부로부터 약  $0.75H_p$ ,  $0.65L_p$  및/또는  $8D_p$  이하; 약  $0.5H_p$ ,  $0.4L_p$  및/또는  $5D_p$  이하;  $0.4H_p$ ,  $0.35L_p$  및/또는  $4D_p$  이하로 수직으로 이격될 수 있다.
- [0060] 다수의 수직 위치에서 액상 공급물 스트림을 도입하는 것이 바람직하기는 하지만, 액상 공급물 스트림의 대부분이 반응 매질(36) 및/또는 반응 대역(28)의 기저부 절반 내로 도입되는 경우 반응 매질(36) 중에 산화가능한 화합물이 개선되게 분배되는 것으로 밝혀졌다. 다양한 실시양태에서, 액상 공급물 스트림의 약 75중량% 이상 또는 90중량% 이상은 반응 매질(36) 및/또는 반응 대역(28)의 기저부 절반 내로 도입될 수 있다. 또한, 액상 공급물 스트림의 약 30중량% 이상은, 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 가장 아래쪽 수직 위치의 약  $1.5D_p$  이내에서 반응 대역(28)으로 도입될 수 있다. 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 가장 아래쪽 수직 위치는 전형적으로 산화제 스파저의 기저부이다. 그러나, 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 다양한 다른 구성도 본 발명의 바람직한 실시양태에 의해 고려된다. 하나 이상의 실시양태에서, 액상 공급물의 약 50중량% 이상은, 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 가장 아래쪽 수직 위치의 약  $2.5D_p$  이내에서 도입될 수 있다. 다른 실시양태에서, 액상 공급물 스트림의 약 75중량% 이상은, 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 가장 아래쪽 수직 위치의 약  $5D_p$  이내에서 도입될 수 있다.
- [0061] 각각의 공급물 개구부는, 공급물을 배출하는 개방 면적을 한정한다. 다양한 실시양태에서, 모든 공급물 주입구의 누적 개방 면적의 약 30% 이상은, 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 가장 아래쪽 수직 위치의 약  $1.5D_p$  이내에 위치될 수 있다. 다른 실시양태에서, 모든 공급물 주입구의 누적 개방 면적의 약 50% 이상은, 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 가장 아래쪽 수직 위치의 약  $2.5D_p$  이내에 위치될 수 있다. 또다른 실시양태에서, 모든 공급물 주입구의 누적 개방 면적의 약 75% 이상은, 산화제 스트림이 반응 대역(28)으로 도입되는 가장 아래쪽 수직 위치의 약  $5D_p$  이내에 위치될 수 있다.
- [0062] 다시 도 1을 참조하면, 하나 이상의 실시양태에서, 공급물 주입구(32a, 32b, 32c, 32d)는 단순히, 용기 셸(22)의 한쪽 측부를 따라 존재하는 일련의 수직 정렬된 개구부일 수 있다. 이들 공급물 개구부는 약 7cm 미만, 약 0.25 내지 약 5cm 범위, 또는 0.4 내지 2cm 범위의 실질적으로 유사한 직경을 가질 수 있다. 기포탑 반응기(20)는, 각각의 공급물 개구부로부터 나오는 액상 공급물 스트림의 유속을 조절하기 위한 시스템을 장착할 수 있다. 이러한 유동 조절 시스템은 각각의 개별적인 공급물 주입구(32a, 32b, 32c, 32d)에 대한 개별적인 유동 조절 밸브(74a, 74b, 74c, 74d)를 포함할 수 있다. 또한, 기포탑 반응기(20)는, 액상 공급물 스트림의 적어도 일부를 약 2m/초 이상, 약 5m/초 이상, 약 6m/초 이상, 또는 8 내지 20m/초 범위의 높은 주입구 공압 속도로 반응 대역(28)으로 도입할 수 있는 유동 조절 시스템을 장착할 수 있다. 본원에서 "주입구 공압 속도"라는 용어는, 공급물 개구부의 면적으로 나눈, 공급물 개구부로부터 나오는 공급물 스트림의 시간-평균 부피 유량을 말한다. 다양한 실시양태에서, 공급물 스트림의 약 50중량% 이상은 높은 주입구 공압 속도로 반응 대역(28)으로 도입될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 실질적으로 모든 공급물 스트림이, 높은 주입구 공압 속도로 반응 대역(28)으로 도입된다.
- [0063] 이제 도 2를 참조하면, 제 1 산화 반응기(102) 및 제 2 산화 반응기(104)를 포함하는 반응기 시스템(100)이 도시되어 있다. 제 1 산화 반응기(102)는, 도 1을 참조하여 기술된 기포탑 반응기(20)와 실질적으로 동일한 방식으로 구성 및 조작될 수 있다.
- [0064] 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 산화 반응기(102) 및 제 2 산화 반응기(104)는 기포탑 반응기이다. 제 1 산화 반응기(102)는 제 1 반응 용기(106) 및 제 1 산화제 스파저(108)를 포함할 수 있고, 제 2 산화 반응기(104)는 제 2 반응 용기(110) 및 하부 산화제 스파저(112)를 포함할 수 있다. 하기 더 자세히 논의되는 바와 같이, 제 2 산화 반응기(104)는 임의적으로 하나 이상의 상부 산화제 스파저도 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 반응 용기(106) 및 제 2 반응 용기(110)는 각각, 일반적으로 원통형 구조를 갖는 개별적인 직립형 측벽을 포함할 수 있다. 제 2 반응 용기(110)의 직립형 측벽의 최대 높이 대 제 1 반응 용기의 직립형 측벽의 최



대 높이의 비는 약 0.1:1 내지 약 0.9:1 범위, 약 0.2:1 내지 약 0.8:1 범위, 또는 0.3:1 내지 0.7:1 범위일 수 있다.

[0065] 제 1 반응 용기(106)는 내부에 제 1 반응 대역(116)을 한정하고, 제 2 반응 용기(110)는 내부에 제 2 반응 대역(118)을 한정한다. 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)의 최대 수평 단면적 대 제 1 반응 대역(116)의 최대 수평 단면적의 비는 약 0.01:1 내지 약 0.75:1 범위, 약 0.02:1 내지 약 0.5:1 범위, 또는 0.04:1 내지 0.3:1 범위일 수 있다. 또한, 제 1 반응 대역(116) 대 제 2 반응 대역(118)의 부피비는 약 1:1 내지 약 100:1 범위, 약 4:1 내지 약 50:1 범위, 또는 8:1 내지 30:1 범위일 수 있다. 또한, 제 1 반응 대역(116)은, 약 3:1 내지 약 30:1 범위, 약 6:1 내지 약 20:1 범위, 또는 9:1 내지 15:1 범위의 최대 수직 길이 대 최대 수평 직경의 비를 가질 수 있다.

[0066] 도 2에 도시된 바와 같이, 제 2 반응 대역(118)은 최대 수직 길이( $L_s$ ) 및 최대 수평 직경( $D_s$ )을 가질 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)은, 약 14:1 내지 약 28:1 범위, 약 16:1 내지 약 26:1 범위, 약 18:1 내지 약 24:1 범위, 약 20:1 내지 약 23:1 범위, 또는 21:1 내지 22:1 범위의 최대 수직 길이 대 최대 수평 직경 " $L_s:D_s$ "의 비를 가질 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)의  $D_s$ 는 약 0.1 내지 약 5m 범위, 약 0.3 내지 약 4m 범위, 또는 1 내지 3m 범위일 수 있다. 또한, 제 2 반응 대역(118)의  $L_s$ 는 약 1 내지 약 100m 범위, 약 3 내지 약 50m 범위, 또는 10 내지 40m 범위일 수 있다.

[0067] 도 1을 참조하여 기술된 기포탑 반응기(20)에서와 같이, 제 1 반응 대역(116)은 최대 수직 길이( $L_s$ ) 및 최대 수평 직경( $D_s$ )을 가질 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)의 최대 수평 직경 대 제 1 반응 대역(116)의 최대 수평 직경의 비 " $D_s:D_p$ "는 약 0.05:1 내지 약 0.8:1 범위, 약 0.1:1 내지 약 0.6:1 범위, 또는 0.2:1 내지 0.5:1 범위일 수 있다. 또한, 제 2 반응 대역(118)의 최대 수직 길이 대 제 1 반응 대역(116)의 최대 수직 길이의 비 " $L_s:L_p$ "는 약 0.03:1 내지 약 1:1 범위, 약 0.1:1 내지 약 0.9:1 범위, 또는 0.3:1 내지 0.8:1 범위일 수 있다.

[0068] 다양한 실시양태에서, 제 2 산화 반응기(104)는 제 1 산화 반응기(102)를 따라 위치할 수 있다(즉, 제 1 산화 반응기(102)와 제 2 산화 반응기(104)의 적어도 일부는 공통 높이를 공유함). 전술된 바와 같이, 제 1 산화 반응기(102)의 제 1 반응 대역(116)은 최대 직경  $D_p$ 를 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)의 부피 중심은 제 1 반응 대역(116)의 부피 중심으로부터 약  $0.5D_p$ ,  $0.75D_p$ , 또는  $1.0D_p$  이상 및 약  $30D_p$ ,  $10D_p$  또는  $3D_p$  미만으로 수평 이격될 수 있다.

[0069] 제 1 반응 용기(106) 및 부속품(appurtenance)에 대해 본원에서 명시된 임의의 매개변수(예컨대, 높이, 폭, 면적, 부피, 상대적 수평 위치 및 상대적 수직 위치)가, 제 1 반응 용기(106)에 의해 한정된 제 1 반응 대역(116)에도 적용되는 것으로 생각되며, 그 역도 성립한다. 또한, 제 2 반응 용기(110) 및 부속품에 대해 본원에서 명시된 임의의 매개변수가, 제 2 반응 용기(110)에 의해 한정된 제 2 반응 대역(118)에도 적용되는 것으로 생각되며, 그 역도 성립한다.

[0070] 반응기 시스템(100)의 일반적인 조작 동안, 반응 매질(120)은 먼저 제 1 산화 반응기(102)의 제 1 반응 대역(116) 내에서 산화될 수 있다. 이어서, 반응 매질(120a)은 제 1 반응 대역(116)으로부터 회수되어 도관(105)을 통해 제 2 반응 대역(118)으로 전달될 수 있다. 제 2 반응 대역(118)에서, 반응 매질(120b)의 액상 및/또는 고상은 추가로 산화될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 1 반응 대역(116)으로부터 회수된 액상 및/또는 고상의 적어도 약 50, 75, 95 또는 99%는 제 2 반응 대역(118) 내에서 처리될 수 있다. 오버헤드 기체는 제 2 산화 반응기(104)의 상부 기체 배출구에서 배출되어 도관(107)을 통해 제 1 산화 반응기(102)로 다시 전달될 수 있다. 반응 매질(120b)의 슬러리 상은 제 2 산화 반응기(104)의 하부 슬러리 배출구(122)에서 배출되어, 이후 추가로 하류 처리될 수 있다.

[0071] 주입 도관(105)은 제 1 산화 반응기(102)의 임의의 높이에 부착될 수 있다. 도 2에 도시되어 있지 않지만, 반응 매질(120)은 필요하다면 제 2 반응 대역(118)으로 기계적으로 펌핑될 수 있다. 그러나, 반응 매질(120)을 제 1 반응 대역(116)으로부터 주입 도관(105)을 통해 제 2 반응 대역(118)으로 전달하기 위해서는 높이 헤드(중력)를 사용할 수 있다. 따라서, 주입 도관(105)은 하나의 말단 상에서 제 1 반응 대역(116)의 전체 높이 및/또는 부피의 상부 50%, 30%, 20% 또는 10%에 연결될 수 있다. 다른 다양한 실시양태에서, 슬러리 배출구(미도시)(이를 통해 반응 매질(120a)이 제 1 산화 반응기(102)로부터 주입 도관(105)으로 배출될 수 있음)는 제 1 반

응 대역(116)의 일반적으로 상부 말단 및 일반적으로 하부 말단으로부터  $0.1L_p$  이상,  $0.2L_p$  이상, 또는  $0.3L_p$  이상 이격될 수 있다.

[0072] 다양한 실시양태에서, 주입 도관(105)의 다른 말단은, 제 2 반응 대역(118)의 전체 높이 및/또는 부피의 상부 30, 20, 10 또는 5%에 위치한 슬러리 주입구(미도시)와 유체-흐름이 연통되게 부착될 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 2 산화 반응기(104)의 슬러리 주입구는, 제 2 반응 대역(118)의 기저부로부터 약  $0.3L_s$  내지 약  $0.9L_s$  범위, 약  $0.4L_s$  내지 약  $0.8L_s$  범위, 약  $0.5L_s$  내지 약  $0.8L_s$  범위, 또는  $0.55L_s$  내지  $0.6L_s$  범위의 거리만큼 이격된 중간-높이 슬러리 주입구일 수 있다. 또한, 제 2 산화 반응기(104)의 슬러리 주입구는 제 2 반응 대역의 기저부로부터 약  $9D_s$  내지 약  $15D_s$  범위, 약  $10D_s$  내지  $14D_s$  범위, 또는  $11D_s$  내지  $13D_s$  범위의 거리만큼 이격될 수 있다. 조작시, 반응 매질(120a)의 적어도 일부는 중간-높이 슬러리 주입구를 통해 제 2 반응 대역(118)으로 도입될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a)의 총량의 5부피% 이상, 10부피% 이상, 20부피% 이상, 30부피% 이상, 50부피% 이상, 75부피% 이상, 또는 100부피%가 중간-높이 슬러리 주입구를 통해 도입될 수 있다.

[0073] 다양한 실시양태에서, 주입 도관(105)은 수평하거나, 실질적으로 수평하고/하거나, 제 1 산화 반응기(102)로부터 제 2 산화 반응기(104)를 쪽으로 하향으로 기울어질 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 주입 도관(105)은 수평하거나 실질적으로 수평하고, 직선형이거나 실질적으로 직선형일 수 있다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 산화 반응기(102)로부터의 슬러리 배출구(미도시)는 제 2 산화 반응기(104)의 슬러리 주입구(미도시)와 동일하거나 실질적으로 동일한 수직 높이에 있을 수 있다.

[0074] 다양한 실시양태에서, 배출 도관(107)은 제 2 산화 반응기(104)의 임의의 높이에 부착될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 배출 도관(107)은 주입 도관(105)의 부착 높이 위쪽에서 제 2 산화 반응기(104)에 연결될 수 있다. 또한, 배출 도관(107)은 제 2 산화 반응기(104)의 상부에 부착될 수 있다. 배출 도관(107)은 주입 도관(105)의 부착 높이 위쪽에서 제 1 산화 반응기(102)에 연결될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 배출 도관(107)은 제 1 반응 대역(116)의 전체 높이 및/또는 부피의 상부 30%, 20%, 10% 또는 5%에 부착된다. 배출 도관(107)은 수평하고/하거나, 제 2 산화 반응기(104)로부터 제 1 산화 반응기(102) 쪽으로 상향으로 기울어질 수 있다. 도 2에 도시되어 있지 않지만, 배출 도관(107)은 또한, 제 1 산화 반응기(102)의 상부로부터 기체 유출물을 회수하는 기체 배출 도관에 직접 부착될 수 있다.

[0075] 제 2 반응 대역(116)의 상부 범위는 제 1 반응 대역(118)의 상부 범위보다 위 또는 아래일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 1 반응 대역(116)의 상부 범위는 제 2 반응 대역(118)의 상부 범위보다 10m 위 내지 50m 아래, 2m 아래 내지 40m 아래, 또는 5m 아래 내지 30m 아래 이내일 수 있다. 제 2 반응 대역(118)의 기저부 범위는 제 1 반응 대역(116)의 하부 범위 위 또는 아래에서 상승될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 1 반응 대역(116)의 하부 범위는 제 2 반응 대역(118)의 기저부 범위의 약 40m, 20m, 5m 또는 2m 위 또는 아래 이내에서 상승될 수 있다.

[0076] 하부 슬러리 배출구(122)는 제 2 산화 반응기(104)의 임의의 높이로부터 나올 수 있다. 다양한 실시양태에서, 하부 슬러리 배출구(122)는 주입 도관(105)의 부착 높이 아래쪽에서 제 2 산화 반응기(104)에 연결될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 하부 슬러리 배출구(122)는 도 2에 도시된 바와 같이 제 2 산화 반응기(104)의 기저부에 부착된다.

[0077] 제 2 산화 반응기(104)는, 추가적인 산소 분자가 제 2 반응 대역(118)으로 배출되도록 하는 하나 이상의 산화제 주입구를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 2 산화 반응기(104)는 하나 이상의 일반적으로 하부의 산화제 주입구 및 하나 이상의 일반적으로 상부의 산화제 주입구를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 일반적으로 하부의 산화제 주입구는 제 2 반응 대역(118)의 기저부로부터  $0.5L_s$  미만,  $0.4L_s$  미만,  $0.3L_s$  미만 또는  $0.2L_s$  미만 이격될 수 있다. 또한, 일반적으로 상부의 산화제 주입구는 제 2 반응 대역(118)의 기저부로부터  $0.5L_s$  이상,  $0.6L_s$  이상,  $0.7L_s$  이상,  $0.8L_s$  이상, 또는  $0.9L_s$  이상 이격될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 2 산화 반응기(104)는, 각각 제 2 반응 대역(118)의 기저부로부터  $0.5L_s$  이상,  $0.55L_s$  이상,  $0.6L_s$  이상,  $0.7L_s$  이상,  $0.8L_s$  이상, 또는  $0.9L_s$  이상 이격된 2개 이상의 일반적으로 상부의 산화제 주입구를 포함할 수 있다. 또한, 전술된 바와 같이, 제 2 산화 반응기(104)는, 주입구 도관(105)과 유체-흐름이 연통되는 슬러리 주입구를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 일반적으로 상부의 산화제 주입구는 제 2 산화 반응기(104)의 슬러리 주입구로부터  $0.4L_s$  미만,  $0.3L_s$  미만,  $0.2L_s$  미만 또는  $0.1L_s$  미만 이격될 수 있다. 다른 실시

양태에서는, 일반적으로 상부의 산화제 주입구는 슬러리 주입구 위쪽으로 0.4L<sub>s</sub> 미만 0.3L<sub>s</sub> 미만, 0.2L<sub>s</sub> 미만 또는 0.1L<sub>s</sub> 미만 이격될 수 있다.

[0078] 조작 동안, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 기상 산화제의 제 1 부분은 일반적으로 상부의 산화제 주입구를 통해 도입되고, 기상 산화제의 제 2 부분은 일반적으로 하부의 산화제 주입구를 통해 도입될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 일반적으로 상부의 산화제 주입구를 통해 도입되는 기상 산화제의 제 1 부분은, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 기상 산화제의 총 부피의 약 5 내지 약 49% 범위, 약 5 내지 약 35% 범위, 약 10 내지 약 20% 범위, 또는 10 내지 15% 범위를 구성할 수 있다. 따라서, 일반적으로 상부의 산화제 주입구 및 일반적으로 하부의 산화제 주입구는 이들 사이에, 기상 산화제를 제 2 반응 대역(118)으로 도입하기 위한 총 개방 영역을 한정할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 일반적으로 상부의 산화제 주입구는 약 5 내지 약 49% 범위의 총 개방 면적, 약 5 내지 약 35% 범위의 총 개방 면적, 약 10 내지 약 20%의 총 개방 면적, 또는 10 내지 15%의 총 개방 면적을 한정할 수 있다.

[0079] 도 2에 도시된 바와 같이, 전술된 하부 산화제 주입구는 하부 산화제 스파저(112)를 포함할 수 있다. 또한, 전술된 상부 산화제 주입구(들)는 하나 이상의 상부 산화제 스파저(114a, 114b, 114c)를 포함할 수 있다. 이제 도 3을 참조하면, 제 2 산화 반응기(104)의 단면이 라인 3-3을 따라 도시되며, 특히 상부 산화제 스파저(114)가 도시되어 있다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 상부 산화제 스파저(114a)는, 기상 산화제를 제 2 반응 대역(118)으로 도입하기 위한 복수개의 산화제 배출 개구부(124)를 포함할 수 있다. 도시되어 있지는 않지만, 각각의 상부 산화제 스파저(114b 및 114c)도 복수개의 산화제 배출 개구부를 포함할 수 있다. 유사하게, 하부 산화제 스파저(112)도 복수개의 산화제 배출 개구부를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 상부 산화제 스파저(114a, 114b, 114c)에 의해 한정된 산화제 배출 개구부(124)의 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상은, 기상 산화제를 일반적으로 하향 배출하도록 배향될 수 있다. 본원에서 "하향"이라는 용어는, 수직의 15° 이내에서 상부 산화제 스파저(114a, 114b, 114c)의 일반적으로 아래쪽 밑으로 연장되는 임의의 방향을 지칭할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 하부 산화제 스파저(112)에 위치한 산화제 배출 개구부의 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상은 기상 산화제를 일반적으로 하향 배출하도록 및/또는 수직 하향으로부터 45° 각도 또는 대략 45° 각도로 배출하도록 배향될 수 있다.

[0080] 전술된 바와 같이, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a) 및 기상 산화제의 적어도 일부는 합쳐져서 반응 매질(120b)을 형성할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 반응 매질(120b)이 저농도 산소의 최소 대역을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 저함량 산소 대역을 최소화하는 것은, 반응 매질(120b)의 전체 부피를 20개의 균일한 부피의 개별 수평 분층으로 분배함으로써 정량화될 수 있다. 가장 위쪽의 수평 분층과 가장 아래쪽의 수평 분층을 제외하고, 각각의 수평 분층은, 반응기의 측벽에 의해 그의 측부 경계가 지어지고 가상의 수평면에 의해 그의 상부 및 하부의 경계가 지어지는 개별적인 부피이다. 가장 위쪽의 수평 분층은 가상의 수평면에 의해 그의 하부 경계가 지어지고, 반응 매질의 상부 표면에 의해, 또는 액체로 가득 채워진(liquid-full) 칼럼의 경우에는 용기의 상부 말단에 의해 그의 상부 경계가 지어진다. 가장 아래쪽의 수평 분층은 가상의 수평면에 의해 그의 상부 경계가 지어지고, 용기의 하부 말단에 의해 그의 하부 경계가 지어진다. 다양한 실시양태에서, 반응 매질(120b)의 전체 부피가 20개의 동일한 부피의 개별 수평 분층 내로 이론적으로 분배된 경우, 2개의 인접한 수평 분층은 7ppmw 미만, 8ppmw 미만, 9ppmw 미만, 또는 10ppmw 미만의 시간-평균 및 부피-평균 산소 함량 합계치를 갖지 않는다. 다른 실시양태에서는, 20개의 수평 분층이 7ppmw 미만, 8ppmw 미만, 9ppmw 미만, 또는 10ppmw 미만의 시간-평균 및 부피-평균 산소 함량을 갖지 않는다.

[0081] 다시 도 2를 참조하면, 일반적으로, 공급물, 산화제 및 환류 스트림이 제 1 산화 반응기(102)로 도입되는 방법 및 제 1 산화 반응기(102)가 조작되는 방법은 도 1의 기포탑 반응기(20)에 대해 전술된 바와 실질적으로 동일하다. 그러나, 제 1 산화 반응기(102)(도 2)와 기포탑 반응기(20)(도 1)간의 하나의 차이는, 제 1 산화 반응기(102)가, 반응 매질(120a)의 슬러리 상이 하류 처리를 위해 제 1 반응 용기(106)로부터 직접 배출되는 배출구를 포함하지 않는다는 것이다. 오히려, 제 1 산화 반응기(102)는, 반응기 시스템(100)으로부터 배출되기 전에 먼저 제 2 산화 반응기(104)를 통과하는 반응 매질(120a)의 슬러리 상을 필요로 한다. 전술된 바와 같이, 제 2 산화 반응기(104)의 제 2 반응 대역(118)에서는, 반응 매질(120b)이 추가로 산화되어 반응 매질(120b)의 액상 및/또는 고상을 정제하는 것을 돕는다.

[0082] 파라-자일렌을 반응 대역(116)에 공급하는 방법에서, 제 1 반응 대역(116)에서 배출되고 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a)의 액상은 전형적으로 적어도 일부의 파라-톨루산을 함유한다. 다양한 실시양태에

서, 제 2 반응 대역으로 도입되는 파라-톨루산의 상당 부분은 제 2 반응 대역(118) 내에서 산화될 수 있다. 따라서, 제 2 반응 대역(118)에서 배출되는 반응 매질(120b)의 액상 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a, 120b)의 액상 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도 미만일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)에서 배출되는 반응 매질(120b)의 액상 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a, 120b)의 액상 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도의 약 50%, 10% 또는 5% 미만일 수 있다. 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a, 120b)의 액상 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는 약 250ppmw 이상, 약 500 내지 약 600ppmw 범위, 또는 1000 내지 4000ppmw 범위일 수 있다. 그에 비해, 제 2 반응 대역(118)에서 배출되는 반응 매질(120b)의 액상 중의 파라-톨루산의 시간-평균 농도는 약 1000ppmw, 250ppmw 또는 50ppmw 미만일 수 있다.

[0083]

반응 매질(120b)이 제 2 산화 반응기(104)의 제 2 반응 대역(118) 내에서 처리될 때, 반응 매질(120b)의 슬러리 상이 제 2 반응 대역(118)을 통해 하향 유동함에 따라 반응 매질(120b)의 기체 보유율은 감소될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a, 120b) 대 제 2 반응 대역(118)에서 나가는 반응 매질(120b)의 시간-평균 기체 보유율의 비는 적어도 약 2:1, 10:1 또는 25:1일 수 있다. 또한, 제 2 반응 대역(118)으로 도입되는 반응 매질(120a, 120b)의 시간-평균 기체 보유율은 약 0.4 내지 약 0.9 범위, 약 0.5 내지 약 0.8 범위, 또는 0.55 내지 0.7일 수 있다. 또한, 제 2 반응 대역(118)에서 나가는 반응 매질(120b)의 시간-평균 기체 보유율은 약 0.1, 0.05 또는 0.02 미만일 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 반응 대역(116) 내의 반응 매질(120a) 대 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)의 시간-평균 기체 보유율의 비는 약 1 초과:1, 약 1.25:1 내지 약 5:1의 범위, 또는 1.5:1 내지 4:1의 범위일 수 있되, 상기 기체 보유율은 제 1 반응 대역(116) 및 제 2 반응 대역(118)의 임의의 높이에서, 제 1 반응 대역(116) 및 제 2 반응 대역(118)의 임의의 상응하는 높이에서, 제 1 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 1/4-높이에서, 제 1 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 1/2-높이에서, 제 1 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 3/4-높이에서 측정되고/되거나, 제 1 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 전체 높이에 대한 평균 값이다. 다양한 실시양태에서, 제 1 반응 대역(116) 내의 반응 매질(120a) 부분의 시간-평균 기체 보유율은 약 0.4 내지 약 0.9의 범위, 약 0.5 내지 약 0.8의 범위, 또는 0.55 내지 0.70의 범위일 수 있되, 상기 기체 보유율 값은 제 1 반응 대역(116)의 임의의 높이에서, 제 1 반응 대역(116)의 1/4-높이에서, 제 1 반응 대역(116)의 1/2-높이에서, 제 1 반응 대역(116)의 3/4-높이에서 측정되고/되거나, 제 1 반응 대역(116)의 전체 높이에 대한 평균 값이다. 또한, 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b) 부분의 시간-평균 기체 보유율은 약 0.01 내지 약 0.6 범위, 약 0.03 내지 약 0.3 범위, 또는 0.08 내지 0.2 범위일 수 있되, 상기 기체 보유율은 제 2 반응 대역(118)의 임의의 높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 1/4-높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 1/2-높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 3/4-높이에서 측정되고/되거나, 제 2 반응 대역(118)의 전체 높이에 대한 평균 값이다.

[0084]

반응 매질(120)의 온도는 제 1 반응 대역(116) 및 제 2 반응 대역(118)에서와 거의 동일할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 이러한 온도는 약 125 내지 약 200℃ 범위, 약 140 내지 약 180℃ 범위, 또는 150 내지 170℃ 범위일 수 있다. 그러나, 본원에서 도 4를 참조하여 자세히 기술된 바와 같이, 온도차는 제 1 반응 대역(116) 내에서 형성될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 동일한 규모의 온도차가 또한 제 2 반응 대역(118) 내에서 및 제 1 반응 대역(116)과 제 2 반응 대역(118) 사이에서 존재할 수 있다. 이러한 추가적인 온도 구배는 제 2 반응 대역(118)에서 발생하는 화학 반응, 제 2 반응 대역(118)으로의 추가적인 산화제 도입, 및 제 1 반응 대역(116)에 비해 제 2 반응 대역(118) 내에 존재하는 정압과 관련된다. 앞서 개시된 바와 같이, 다양한 실시양태에서, 기포 보유율은 제 2 반응 대역(118)보다 제 1 반응 대역(116)에서 높을 수 있다. 따라서, 제 1 반응 대역(116) 내의 정압은 제 2 반응 대역(118)보다 높을 수 있다. 이러한 압력차의 규모는 액체 또는 슬러리 밀도의 규모, 및 2개의 반응 대역들 사이의 기포 보유율에서의 차이에 의존한다. 이러한 압력차의 규모는 제 2 반응 대역(118)의 상부 한계보다 더 아래쪽 높이에서 증가한다.

[0085]

도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 반응기 시스템(100)에 공급된 전체 산소 분자의 일부가 하부 산화제 스파저(112)를 통해 및 임의적으로는 하나 이상의 상부 산화제 스파저(114a, 114b, 114c)를 통해 제 2 산화 반응기(104)의 제 2 반응 대역(118)으로 도입된다. 다양한 실시양태에서, 반응기 시스템(100)에 공급된 전체 산소 분자의 대부분이 제 1 반응 대역(116)으로 도입될 수 있으며, 나머지는 제 2 반응 대역(118)으로 도입된다. 하나 이상의 실시양태에서, 반응기 시스템(100)에 공급된 전체 산소 분자의 적어도 약 70몰%, 90몰%, 95몰% 또는 98몰%가 제 1 반응 대역(116)으로 도입될 수 있다. 또한, 제 1 반응 대역(116)으로 도입된 산소 분자의 양 대 제 2 반응 대역(118)으로 도입된 산소 분자의 양의 몰비는 적어도 약 2:1, 약 4:1 내지 약 200:1 범위, 또는 10:1 내지 100:1 범위일 수 있다. 용매의 일부 및/또는 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)이 제 2 반응 대역



(118)에 직접 공급될 수 있지만, 다양한 실시양태에서, 반응기 시스템(100)에 공급되는 용매 및/또는 산화가능한 화합물의 총량의 약 10중량%, 5중량% 또는 1중량% 미만이 제 2 반응 대역(118)에 직접 공급된다.

[0086] 다양한 실시양태에서, 제 1 반응 용기(106)의 제 1 반응 대역(116) 내의 반응 매질(120a)의 부피, 체류 시간 및 공간 시간 속도는 제 2 반응 용기(110)의 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)의 부피, 체류 시간 및 공간 시간 속도보다 실질적으로 클 수 있다. 따라서, 반응기 시스템(100)에 공급된 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 대부분은 주로 제 1 반응 대역(116) 내에서 산화된다. 다양한 실시양태에서, 반응기 시스템(100) 내에서 산화되는 모든 산화가능한 화합물의 적어도 약 80중량%, 90중량% 또는 95중량%는 제 1 반응 대역(116) 내에서 산화될 수 있다.

[0087] 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 반응 대역(116) 내의 반응 매질의 시간-평균 공탑 기체 속도는 적어도 약 0.2m/초, 0.4m/초, 0.8m/초 또는 1m/초일 수 있되, 상기 공탑 기체 속도는 제 1 반응 대역(116)의 임의의 높이에서, 제 1 반응 대역(116)의 1/4-높이에서, 제 1 반응 대역(116)의 1/2-높이에서, 제 1 반응 대역(116)의 3/4-높이에서 측정되고/되거나, 제 1 반응 대역(116)의 전체 높이에 대한 평균 값이다. 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)이 제 1 반응 대역(116) 내의 반응 매질(120a)과 동일한 공탑 기체 속도를 가질 수 있지만, 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)의 시간-평균 공탑 기체 속도는 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)의 시간-평균 공탑 기체 속도보다 적을 수 있다. 이러한 제 2 반응 대역(118) 내의 감소된 공탑 기체 속도는, 예컨대 제 1 반응 대역(116)에 비해 제 2 반응 대역(118)에서의 산소 분자에 대한 감소된 요구에 의해 가능하다. 제 1 반응 대역(116) 내의 반응 매질(120a) 대 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)의 시간-평균 공탑 기체 속도의 비는 적어도 약 1.25:1, 2:1 또는 5:1일 수 있되, 상기 공탑 기체 속도는 제 1 및 반응 대역(116) 및 제 2 반응 대역(118)의 임의의 높이에서, 제 1 및 반응 대역(116) 및 제 2 반응 대역(118)의 임의의 상응하는 높이에서, 제 1 및 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 1/4-높이에서, 제 1 및 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 1/2-높이에서, 제 1 및 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 3/4-높이에서 측정되고/되거나, 제 1 및 반응 대역(116) 및/또는 제 2 반응 대역(118)의 전체 높이에 대한 평균 값이다. 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)의 시간-평균 및 부피-평균 공탑 기체 속도는 약 0.2m/초, 0.1m/초 또는 0.06m/초 미만일 수 있되, 상기 공탑 기체 속도는 제 2 반응 대역(118)의 임의의 높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 1/4-높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 1/2-높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 3/4-높이에서 측정되고/되거나, 제 2 반응 대역(118)의 전체 높이에 대한 평균 값이다. 이러한 낮은 공탑 기체 속도에서는, 제 2 반응 대역(118) 내 반응 매질(120b)의 슬러리 상(phase)의 하향 유동이 방향적으로 플러그 유동 쪽으로 이동될 수 있다. 예를 들면, TPA를 형성하기 위한 파라-자일렌의 산화 도중, 파라-톨루산의 액상 농도의 상대적 수직 구배는 제 1 반응 대역(116)보다 제 2 반응 대역(118)에서 더 높을 수 있다. 그럼에도 불구하고, 제 2 반응 대역(118)은, 액체와 슬러리 조성물들의 측방향 혼합을 갖는 기포탑이다. 제 2 반응 대역(118) 내의 반응 매질(120b)의 슬러리 상(고체 + 액체) 및 액상의 시간-평균 공탑 속도는 약 0.2m/초, 0.1m/초 또는 0.06m/초 미만일 수 있되, 상기 공탑 속도는 제 2 반응 대역(118)의 임의의 높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 1/4-높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 1/2-높이에서, 제 2 반응 대역(118)의 3/4-높이에서 측정되고/되거나, 제 2 반응 대역(118)의 전체 높이에 대한 평균 값이다.

[0088] 다양한 실시양태에서, 제 2 반응 대역(118) 내에 위치하는 반응 매질(120b)의 액상은 약 1분 이상, 약 2 내지 약 60분 범위, 또는 5 내지 30분 범위의 제 2 반응 대역(118) 내 질량-평균 체류 시간을 가질 수 있다.

[0089] 전술된 바와 같이, 도 1을 참조하여 전술된 기포탑 반응기의 특정한 물리적 특징 및 조작 특징은 처리된 반응 매질의 압력, 온도 및 반응물(즉, 산소 및 산화가능한 화합물)의 수직 구배를 제공한다. 앞서 논의된 바와 같이, 이들 수직 구배는, 전반적으로 비교적 균일한 압력, 온도 및 반응물 농도의 잘-혼합된 반응 매질을 선호하는 통상의 산화 공정에 비해 더 효과적이고 경제적인 산화 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따른 산화 시스템을 이용함으로써 가능해지는 산소, 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 및 온도의 수직 구배를 하기에서 더 상세하게 논의할 것이다.

[0090] 이제 도 4를 참조하면, 기포탑 반응기에서의 산화 동안 반응 매질 중에 존재하는 반응물 농도 구배를 정량화하기 위하여, 반응 매질의 전체 부피를 30개의 동일한 부피의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분배할 수 있다. 도 4는 반응 매질을 30개의 동일한 부피의 개별 수평 분층으로 나누는 개념을 도시한다. 가장 위쪽 및 가장 아래쪽의 수평 분층을 제외하고, 각각의 수평 분층은 가상의 수평면에 의해 상부 및 하부 경계가 지어지고 반응기의 벽에 의해 측부 경계가 지어지는 개별 부피이다. 가장 위쪽의 수평 분층은 가상의 수평면에 의해 하부 경계가 지어지고 반응 매질의 상부 표면에 의해 상부 경계가 지어진다. 가장 아래쪽의 수평 분층은 가상의 수평면에 의해 상부 경계가 지어지고 용기 쉘의 기저부에 의해 하부 경계가 지어진다. 반응 매질을 30개의 동일한 부



피의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분배하면, 각각의 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 농도를 결정할 수 있다. 30개의 모든 수평 분층들 중 최대 농도를 갖는 개별 수평 분층은 "C-최대 수평 분층"으로 확인될 수 있다. C-최대 수평 분층보다 위쪽에 위치하고 C-최대 수평 분층보다 위쪽에 위치한 모든 수평 분층들 중 최소 농도를 갖는 개별 수평 분층을 "C-최소 수평 분층"으로 확인될 수 있다. 이어, C-최대 수평 분층에서의 농도 대 C-최소 수평 분층에서의 농도의 비로서 수직 농도 구배를 계산할 수 있다.

[0091] 산소 농도 구배의 정량화와 관련하여, 반응 매질이 30개의 동일한 부피의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분배되는 경우,  $O_2$ -최대 수평 분층은 30개의 모든 수평 분층들 중 최대 산소 농도를 갖는 것으로 확인되고,  $O_2$ -최소 수평 분층은  $O_2$ -최대 수평 분층보다 위쪽에 위치하는 수평 분층들 중 최소 산소 농도를 갖는 것으로 확인된다. 시간-평균 및 부피-평균 몰 기준으로(습식) 반응 매질의 기상에서 수평 분층의 산소 농도를 측정한다. 다양한 실시양태에서,  $O_2$ -최대 수평 분층의 산소 농도 대  $O_2$ -최소 수평 분층의 산소 농도의 비는 약 2:1 내지 약 25:1 범위, 약 3:1 내지 약 15:1 범위, 또는 4:1 내지 10:1 범위일 수 있다.

[0092] 전형적으로,  $O_2$ -최대 수평 분층은 반응 매질의 기저부 근처에 위치하고,  $O_2$ -최소 수평 분층은 반응 매질의 상부 근처에 위치할 것이다. 하나 이상의 실시양태에서,  $O_2$ -최소 수평 분층은 30개의 개별 수평 분층에서 5개의 가장 위쪽의 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 또한,  $O_2$ -최소 수평 분층은, 도 4에 도시된 바와 같이 30개의 개별 수평 분층들 중 가장 위쪽의 분층일 수 있다. 다양한 실시양태에서,  $O_2$ -최대 수평 분층은 30개의 개별 수평 분층에서 10개의 가장 아래쪽의 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 또한,  $O_2$ -최대 수평 분층은 30개의 개별 수평 분층에서 5개의 가장 아래쪽의 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 예를 들면, 도 4는 반응기의 기저부로부터 세 번째 수평 분층으로서  $O_2$ -최대 수평 분층을 도시한다. 하나 이상의 실시양태에서,  $O_2$ -최소 수평 분층과  $O_2$ -최대 수평 분층 사이의 수직 간격은 약 2W 이상, 약 4W 이상, 또는 6W 이상일 수 있다. 또한,  $O_2$ -최소 수평 분층과  $O_2$ -최대 수평 분층 사이의 수직 간격은 약 0.2H 이상, 약 0.4H 이상, 또는 0.6H 이상일 수 있다.

[0093]  $O_2$ -최소 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)는 약 0.1몰% 내지 약 3몰% 범위, 약 0.3몰% 내지 약 2몰% 범위, 또는 0.5몰% 내지 1.5몰% 범위일 수 있다.  $O_2$ -최대 수평 분층의 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도는 약 4몰% 내지 약 20몰% 범위, 약 5몰% 내지 약 15몰% 범위, 또는 6몰% 내지 12몰% 범위일 수 있다. 기체 배출구를 통해 반응기로부터 배출되는 기상 유출물 중 시간-평균 산소 농도(건식 기준)는 약 0.5몰% 내지 약 9몰% 범위, 약 1몰% 내지 약 7몰% 범위, 또는 1.5몰% 내지 5몰% 범위일 수 있다.

[0094] 산소 농도가 반응 매질의 상부 쪽으로 갈수록 현저히 감소하기 때문에, 반응 매질의 상부에서의 산소 요구량이 감소될 수 있다. 이렇게 감소된 산소 요구량은, 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌) 농도의 수직 구배를 생성시킴으로써 달성될 수 있으며, 이때 산화가능한 화합물의 최소 농도는 반응 매질의 상부 근처에 위치한다.

[0095] 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 농도 구배를 정량화함과 관련하여, 반응 매질이 30개의 동일한 부피의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분배되는 경우, OC-최대 수평 분층은 30개의 모든 수평 분층들 중 산화가능한 화합물의 최대 농도를 갖는 것으로 확인되며, OC-최소 수평 분층은 OC-최대 수평 분층 위쪽에 위치하는 수평 분층들 중 산화가능한 화합물의 최소 농도를 갖는 것으로 확인된다. 수평 분층의 산화가능한 화합물의 농도는 시간-평균 및 부피-평균 질량 분율 기준으로 액상에서 측정된다. 다양한 실시양태에서, OC-최대 수평 분층의 산화가능한 화합물의 농도 대 OC-최소 수평 분층의 산화가능한 화합물의 농도의 비는 약 5 초과:1, 약 10 초과:1, 약 20 초과:1, 또는 40:1 내지 1000:1 범위일 수 있다.

[0096] 전형적으로, OC-최대 수평 분층은 반응 매질의 기저부 근처에 위치하고, OC-최소 수평 분층은 반응 매질의 상부 근처에 위치할 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, OC-최소 수평 분층은 30개의 개별 수평 분층에서 5개의 가장 위쪽의 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 또한, OC-최소 수평 분층은, 도 4에 도시된 바와 같이 30개의 개별 수평 분층들 중 가장 위쪽의 분층일 수 있다. 다양한 실시양태에서, OC-최대 수평 분층은 30개의 개별 수평 분층에서 10개의 가장 위쪽의 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 또한, OC-최대 수평 분층은 30개의 개별 수평 분층에서 5개의 가장 아래쪽의 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 예를 들면, 도 4는 반응기의 기저부로부터 다섯 번째 수평 분층으로서 OC-최대 수평 분층을 도시한다. 다양한 실시양태에서, OC-최소 수평 분층과 OC-최대 수평 분층 사이의 수직 간격은 약  $2W_p$  이상(여기에서, " $W_p$ "는 반응 매질의 최대 폭임), 약  $4W_p$  이상, 또는  $6W_p$  이상일 수 있다. 반응 매질의 높이 " $H_p$ "가 주어지는 경우, OC-최소 수평 분층과 OC-최대 수평 분층 사이의 수직

간격은 약  $0.2H_p$  이상, 약  $0.4H_p$  이상, 또는  $0.6H_p$  이상일 수 있다.

[0097] OC-최소 수평 분층의 액상 중 산화가능한 화합물(예컨대, 파라-자일렌)의 시간-평균 및 부피-평균 농도는 약 5,000ppmw 미만, 약 2,000ppmw 미만, 약 400ppmw 미만, 또는 1ppmw 내지 100ppmw 범위일 수 있다. OC-최대 수평 분층의 액상 중 산화가능한 화합물의 시간-평균 및 부피-평균 농도는 약 100ppmw 내지 약 10,000ppmw 범위, 약 200ppmw 내지 약 5,000ppmw 범위, 또는 500ppmw 내지 3,000ppmw 범위일 수 있다.

[0098] 기포탑 반응기가 산화가능한 화합물의 농도의 수직 구배를 제공할 수 있지만, 1,000ppmw보다 높은 액상 중 산화가능한 화합물의 농도를 갖는 반응 매질의 부피%를 최소화시킬 수도 있다. 다양한 실시양태에서, 1,000ppmw보다 높은 액상 중 산화가능한 화합물의 농도를 갖는 반응 매질의 시간-평균 부피%는 약 9% 미만, 약 6% 미만, 또는 3% 미만일 수 있다. 또한, 2,500ppmw보다 높은 액상 중 산화가능한 화합물의 농도를 갖는 반응 매질의 시간-평균 부피%는 약 1.5% 미만, 약 1% 미만, 또는 0.5% 미만일 수 있다. 또한, 10,000ppmw보다 높은 액상 중 산화가능한 화합물의 농도를 갖는 반응 매질의 시간-평균 부피%는 약 0.3% 미만, 약 0.1% 미만, 또는 0.03% 미만일 수 있다. 또한, 25,000ppmw보다 높은 액상 중 산화가능한 화합물의 농도를 갖는 반응 매질의 시간-평균 부피%는 약 0.03% 미만, 약 0.015% 미만, 또는 0.007% 미만일 수 있다. 본 발명자들은 높은 수준의 산화가능한 화합물을 갖는 반응 매질의 부피가 단일 인접(contiguous) 부피에 속할 필요는 없음에 주목한다. 수차례, 기포탑 반응 용기에서의 혼란한 유동 패턴은, 높은 수준의 산화가능한 화합물을 갖는 반응 매질의 둘 이상의 연속적이지만 분리된 부분을 동시에 생성시킨다. 시간 평균화에 이용되는 각각의 시간에서, 전체 반응 매질의 0.0001 부피%보다 큰 이러한 연속적이지만 분리된 부피 모두를 함께 합산하여, 액상 중 높은 수준의 산화가능한 화합물 농도를 갖는 전체 부피를 결정한다.

[0099] 앞서 논의된 산소 및 산화가능한 화합물의 농도 구배에 덧붙여, 반응 매질에 온도 구배가 존재할 수 있다. 다시 도 4를 참조하면, 이러한 온도 구배는, 반응 매질을 30개의 동일한 부피의 개별 수평 분층으로 이론적으로 분배하고 각 분층의 시간-평균 및 부피-평균 온도를 측정함으로써, 농도 구배와 유사한 방식으로 정량화될 수 있다. 이에 따라, 가장 아래쪽 15개의 수평 분층들 중 최저온을 갖는 수평 분층이 T-최소 수평 분층으로 확인될 수 있고, T-최소 수평 분층 위쪽에 위치하고 T-최소 수평 분층 위쪽의 모든 분층들 중 최대 온도를 갖는 수평 분층이 "T-최대 수평 분층"으로 확인될 수 있다. 다양한 실시양태에서, T-최대 수평 분층의 온도는 T-최소 수평 분층의 온도보다 적어도 약  $1^{\circ}\text{C}$  높거나, T-최소 수평 분층의 온도보다 약  $1.25$  내지 약  $12^{\circ}\text{C}$  범위로 높거나, T-최소 수평 분층의 온도보다 2 내지  $8^{\circ}\text{C}$  범위로 더 높을 수 있다. T-최대 수평 분층의 온도는 약  $125$  내지 약  $200^{\circ}\text{C}$  범위, 약  $140$  내지 약  $180^{\circ}\text{C}$  범위, 또는  $150$  내지  $170^{\circ}\text{C}$  범위일 수 있다.

[0100] 전형적으로, T-최대 수평 분층은 반응 매질의 중심 근처에 위치하고, T-최소 수평 분층은 반응 매질의 기저부 근처에 위치할 것이다. 다양한 실시양태에서, T-최소 수평 분층은 15개의 아래쪽 수평 분층에서 10개의 가장 아래쪽 수평 분층들 중 하나, 또는 15개의 아래쪽 수평 분층에서 5개의 가장 아래쪽 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 예를 들면, 도 4는 반응기의 기저부로부터 두번째 수평 분층으로서 T-최소 수평 분층을 도시한다. 다양한 실시양태에서, T-최대 수평 분층은 30개의 개별 수평 분층에서 20개의 중간 수평 분층들 중 하나, 또는 30개의 개별 수평 분층의 14개의 중간 수평 분층들 중 하나일 수 있다. 예를 들면, 도 4는 반응기의 기저부로부터 12번째 수평 분층(즉, 10개의 중간 수평 분층들 중 하나)으로서 T-최대 수평 분층을 도시한다. T-최소 수평 분층과 T-최대 수평 분층 사이의 수직 간격은 약  $2W_p$  이상, 약  $4W_p$  이상,  $6W_p$  이상일 수 있다. T-최소 수평 분층과 T-최대 수평 분층 사이의 수직 간격은 약  $0.2H_p$  이상, 약  $0.4H_p$  이상, 또는  $0.6H_p$  이상일 수 있다.

[0101] 앞서 논의된 바와 같이, 반응 매질에 수직 온도 구배가 존재하는 경우, 특히 회수된 생성물을 더 높은 온도에서 추가적으로 하류 처리하는 경우, 반응 매질의 온도가 최고인 높은 위치에서 반응 매질을 회수하는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 도 2에 도시된 바와 같이 하나 이상의 높은 배출구를 통해 반응 매질(36)을 반응 대역으로부터 회수하는 경우, 높은 배출구(들)는 T-최대 수평 분층 근처에 위치할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 높은 배출구는 T-최대 수평 분층들 중 10개의 수평 분층 이내에, T-최대 수평 분층들 중 5개의 수평 분층 이내에, 또는 T-최대 수평 분층들 중 2개의 수평 분층 이내에 위치할 수 있다.

[0102] 이제, 본원에 기술된 본 발명의 특징 중 다수를, 단일 산화 반응기를 사용하는 시스템만이 아니라 다중 산화 반응기 시스템에도 이용할 수 있음에 주목한다. 또한, 본원에 기술된 본 발명의 특정한 특징을, 기포 교반식 반응기(즉, 기포탑 반응기)만이 아니라 기계 교반식 및/또는 유동 교반식 산화 반응기에도 이용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명자들은 반응 매질 전체에 걸쳐 산소 농도 및/또는 산소 소모 속도를 단계화/변화시키는데 수반되는 특정한 이점을 발견하였다. 반응 매질에서의 산소 농도/소모의 단계화에 의해 달성되는 이점은, 반응 매질

의 전체 부피가 단일 용기에 함유되는지 또는 다수의 용기에 함유되는지에 관계없이 달성될 수 있다. 또한, 반응 매질의 산소 농도/소모의 단계화에 의해 달성되는 이점은 반응 용기(들)가 기계 교반식, 유동 교반식 및/또는 기포 교반식인지에 관계없이 달성될 수 있다.

[0103] 반응 매질의 산소 농도 및/또는 소모 속도의 단계화 정도를 정량화하는 하나의 방법은 반응 매질의 둘 이상의 개별 20% 연속 부피를 비교하는 것이다. 이들 20% 연속 부피는 임의의 특정 형태로 한정될 필요가 없다. 그러나, 각각의 20% 연속 부피는 반응 매질의 인접 부피를 형성해야 하고(즉, 각각의 부피는 "연속적임"), 20% 연속 부피들은 서로 중첩되지 않아야 한다(즉, 부피는 "개별적임"). 이들 개별 20% 연속 부피는 동일한 반응기 또는 다수의 반응기 내에 위치될 수 있다. 다시 도 5를 참조하면, 기포탑 반응기는, 제 1 개별 20% 연속 부피(37) 및 제 2 개별 20% 연속 부피(39)를 포함하는 반응 매질을 함유하는 것으로 도시된다.

[0104] 기상 중 산소의 물분율이 가장 풍부한 반응 매질의 20% 연속 부피를 참조하고 기상 중 산소의 물 분율이 가장 결핍된 반응 매질의 20% 연속 부피를 참조함으로써, 반응 매질 중 산소 이용효율의 단계화를 정량화할 수 있다. 최고 농도의 산소를 함유하는 반응 매질의 개별 20% 연속 부피의 기상에서, 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)는 약 3 몰% 내지 약 18몰% 범위, 약 3.5몰% 내지 약 14몰% 범위, 또는 4몰% 내지 10몰% 범위일 수 있다. 최저 농도의 산소를 함유하는 반응 매질 중 개별 20% 연속 부피의 기상에서, 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)는 약 0.3몰% 내지 약 5몰% 범위, 약 0.6몰% 내지 약 4몰% 범위, 또는 0.9몰% 내지 3몰% 범위일 수 있다. 또한, 반응 매질 중 가장 결핍된 20% 연속 부피에 비해, 반응 매질의 가장 풍부한 20% 연속 부피의 시간-평균 및 부피-평균 산소 농도(습식 기준)의 비는 약 1.5:1 내지 약 20:1 범위, 약 2:1 내지 약 12:1 범위, 또는 3:1 내지 9:1 범위일 수 있다.

[0105] 반응 매질 중 산소 소모 속도의 단계화는, 앞서 처음에 기재된 산소-STR로 정량화될 수 있다. 산소-STR은 앞서 넓은 의미로(즉, 전체 반응 매질의 평균 산소-STR의 견지에서) 기재되었으나, 산소-STR은 또한 반응 매질 전체에서의 산소 소모 속도의 단계화를 정량화하기 위하여 국부적인 의미로(즉, 반응 매질의 일부) 생각될 수도 있다.

[0106] 본 발명자들은, 반응 매질의 압력 및 반응 매질의 기상 중 산소 분자의 물 분율과 관련하여 본원에 개시된 바람직한 구매와 대체적으로 조화를 이루어, 산소-STR을 반응 매질 전체에 걸쳐 변화시키는 것이 유용할 수 있음을 발견하였다. 따라서, 다양한 실시양태에서, 반응 매질의 제 2 개별 20% 연속 부피의 산소-STR에 비해, 반응 매질의 제 1 개별 20% 연속 부피의 산소-STR의 비는 약 1.5:1 내지 약 20:1 범위, 약 2:1 내지 약 12:1 범위, 또는 3:1 내지 9:1 범위일 수 있다. 하나의 실시양태에서, "제 1 개별 20% 연속 부피"는, 산소 분자가 반응 매질로 처음 도입되는 위치에 대해 "제 2 개별 20% 연속 부피"보다 더 가깝게 위치할 수 있다. 산소-STR의 이러한 큰 구매는, 부분 산화 반응 매질이 기포탑 산화 반응기에 함유되는지에 관계없이, 또는 반응 매질 중의 기상의 압력 및/또는 산소 분자의 물 분율에서 구매가 생성되는 임의의 다른 유형의 반응 용기[예를 들면, 일반적으로 수평인 배플 어셈블리에 의해 보강될 수 있는, 강한 반경방향 유동을 갖는 다수의 임펠러를 사용함으로써 달성되는 다수의 수직 배치 교반 대역을 갖는 기계 교반식 용기(여기에서는, 산화제 유동이 반응 용기의 기저부 근처에서 공급물로부터 일반적으로 위쪽으로 상승함에도 불구하고, 각각의 수직 배치된 교반 대역 내에서 산화제 유동의 상당한 역-혼합이 일어날 수 있고 인접한 수직 배치 교반 대역들 사이에서 산화제 유동의 일부 역-혼합이 일어날 수 있음)]에 함유되는지에 관계없이 바람직할 수 있다. 즉, 반응 매질의 기상 중 압력 및/또는 산소 분자의 물 분율에 구매가 존재하는 경우, 본 발명자들은 용해된 산소에 대한 화학적 요구량에 유사한 구매를 생성시키는 것이 바람직할 수 있음을 발견하였다.

[0107] 국부적인 산소-STR을 변화시키는 하나의 방법은, 산화가능한 화합물의 공급 위치를 제어하고 반응 매질의 액상의 혼합을 제어함으로써, 본 발명의 다른 개시내용에 따라 산화가능한 화합물의 농도 구매를 제어하는 것이다. 국부적인 산소-STR이 변하도록 하는 다른 유용한 방법은, 국부적인 온도 변화를 야기함으로써 및 촉매와 용매 성분의 국부적인 혼합물을 변화시킴으로써(예컨대, 추가의 기체를 도입하여 반응 매질의 특정 부분에서 증발에 의한 냉각을 야기하고/하거나, 다량의 물을 함유하는 용매 스트림을 첨가하여 반응 매질의 특정 부분에서의 활성을 감소시킴으로써) 반응 활성의 변화를 야기함을 포함한다.

[0108] 이제 도 6을 참조하면, 제 1 산화 반응기(200a) 및 제 2 산화 반응기(200b)를 포함하는 산화 반응기 시스템(200)을 사용하여 정제된 테레프탈산("PTA")을 제조하는 개선된 공정이 도시되어 있다. 도 6에 도시된 구성에서, 초기 슬러리는 제 1 산화 반응기(200a)로부터 제조된 후, 제 2 산화 반응기(200b)가 부품인 정제 시스템(202)에서 정제된다. 제 1 산화 반응기(200a)로부터 회수된 초기 슬러리는 고체 조절 테레프탈산("CTA") 입자 및 액체 모액을 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 초기 슬러리는 약 10 내지 약 50중량% 범위의 고체 CTA 입

자를 함유할 수 있으며 그 나머지는 액체 모액이다. 제 1 산화 반응기(200a)로부터 회수된 초기 슬러리에 존재하는 고체 CTA 입자는 약 400ppmw 이상의 4-카복시벤즈알데하이드("4-CBA"), 약 800ppmw 이상의 4-CBA, 또는 1,000 내지 15,000ppmw의 4-CBA를 함유할 수 있다.

[0109] 정제 시스템(202)은 제 1 산화 반응기(200a)로부터 초기 슬러리를 수송하고 CTA에 존재하는 4-CBA 및 다른 불순물의 농도를 감소시킨다. 더 순수한/정제된 슬러리가 정제 시스템(202)으로부터 생성되고, 분리 시스템(204)에서 분리 및 건조되어, 약 400ppmw 미만의 4-CBA, 약 250ppmw 미만의 4-CBA, 또는 10 내지 200ppmw의 4-CBA를 포함하는 더 순수한 고체 테레프탈산 입자가 생성될 수 있다.

[0110] 정제 시스템(202)은 제 2 산화 반응기(200b), 증해기(digester)(206) 및 단일 결정화기(208)를 포함한다. 제 2 산화 반응기(200b)에서, 초기 슬러리는 도 2의 제 2 산화 반응기(104)에 대해 기술된 바와 같은 조건에서 산화된다. 제 2 산화 반응기(200b)에서 나가는 슬러리는 증해기(206)로 도입된다. 증해기(206)에서는, 제 1 산화 반응기(200a)에서 사용된 것보다 약간 더 높은 온도에서 추가 산화 반응을 수행할 수 있다.

[0111] 제 1 산화 반응기(200a)에서 제조된 CTA 입자의 큰 표면적, 작은 입자 크기 및 낮은 밀도는, 증해기(206)에서 CTA 입자를 완전히 용해시킬 필요 없이, CTA 입자에 포획된 특정 불순물이 증해기(206)에서의 산화에 이용되게 할 수 있다. 따라서, 증해기(206) 내의 온도는 다수의 유사한 종래 기술의 공정보다 더 낮을 수 있다. 증해기(206)에서 수행되는 추가의 산화는 CTA 중의 4-CBA의 농도를 200ppmw 이상, 약 400ppmw 이상, 또는 600 내지 6,000ppmw 범위로 감소시킬 수 있다. 증해기(206)에서의 증해 온도는 반응기(200a)에서의 제 1 산화 온도보다 약 10℃ 이상, 반응기(200a)에서의 제 1 산화 온도보다 약 20 내지 약 80℃ 이상, 또는 반응기(200a)에서의 제 1 산화 온도보다 30 내지 50℃ 이상 더 높을 수 있다. 증해 온도는 약 160 내지 약 240℃ 범위, 약 180 내지 약 220℃ 범위, 또는 190 내지 210℃ 범위일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 증해기(206)로부터 정제된 생성물은 분리 시스템(204)에서의 분리 이전에 결정화기(208)에서의 단일 결정화 단계만을 필요로 한다. 적합한 제 2 산화/증해 기법은 미국 특허 제 7,132,566 호에서 더 자세히 논의되어 있으며, 상기 특허의 전체 개시 내용을 본원에 참고로 명백히 인용한다.

[0112] 도 6에 도시된 시스템에 의해 제조된 테레프탈산(예컨대, PTA)은, 약 40 μm 이상, 약 50 내지 약 2,000 μm 범위, 또는 60 내지 200 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 PTA 입자로 형성될 수 있다. 상기 PTA 입자는, 약 0.25m<sup>2</sup>/g 미만, 약 0.005 내지 약 0.2m<sup>2</sup>/g 범위, 또는 0.01 내지 0.18m<sup>2</sup>/g 범위의 평균 BET 표면적을 가질 수 있다. 도 6에 도시된 시스템에 의해 제조된 PTA는 PET 제조시 공급원료로 사용하기에 적합하다. 전형적으로, PET는, 테레프탈산을 에틸렌 글라이콜로 에스터화시킨 후 중축합함으로써 제조된다. 다양한 실시양태에서, 본 발명의 하나의 실시양태에 의해 제조된 테레프탈산은, 미국 특허 제 6,861,494 호에 기술된 파이프 반응기 PET 공정에 공급물로서 사용될 수 있으며, 상기 특허의 전체 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0113] 본원에서 개시된 형태를 갖는 CTA 입자는, 4-CBA 함량의 감소를 위한 전술된 산화적 증해 공정에 특히 유용하다. 또한, 이러한 CTA 입자는, 상기 입자의 용해 및/또는 화학 반응을 포함하는 광범위한 다른 후-공정에 이점을 제공할 수 있다. 이러한 추가적인 후-공정은 비제한적으로, 하나 이상의 하이드록실-함유 화합물과 반응시켜 에스터 화합물을 생성시키는 것, 특히 CTA를 메탄올과 반응시켜 다이메틸 테레프탈레이트 및 불순물 에스터를 생성시키는 것; 하나 이상의 다이올과 반응시켜 에스터 단량체 및/또는 중합체 화합물을 제조하는 것, 특히 CTA를 에틸렌 글라이콜과 반응시켜 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 생성시키는 반응; 및 비제한적으로 물, 아세트산, 및 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 않는 용매 중에서 완전히 또는 부분적으로 용해시키는 것(이는, 비제한적으로 더 많은 순수한 테레프탈산의 재침전 및/또는 카복실산 기 이외의 카보닐 기의 선택적인 화학적 환원을 포함하는 추가적 처리를 포함할 수 있음)을 포함한다. 특히, 알데하이드, 특히 4-CBA, 플루오렌온, 페논 및/또는 안트라퀴논의 양을 감소시키는 부분적인 수소화와 결합된, 물을 포함하는 용매 중에서의 CTA의 실질적 용해를 포함한다.

[0114] 정의

[0115] 하기 용어는, 정의된 용어의 배타적인 목록으로 의도되지 않음을 이해해야 한다. 예를 들어, 정의된 용어가 문맥에서 사용되는 경우, 전술된 기술내용에서 다른 정의가 제공되어 있을 수도 있다.

[0116] 본원에서 단수는 하나 이상을 의미한다.

[0117] 본원에서 2개 이상의 물품의 목록에 사용되는 "및/또는"이라는 용어는, 열거된 물품 중 임의의 것이 그 자체로 사용되거나 2개 이상의 열거된 물품들의 임의의 조합이 사용될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 조성물이 성분 A, B 및/또는 C를 함유하는 것으로 기술된 경우, 그 조성물은 A 단독, B 단독, C 단독, A와 B의 조합, A와 C은



조합, B와 C의 조합, 또는 A, B 및 C의 조합을 함유할 수 있다.

[0118] 본원에서 "~을 포함하는" 및 "~을 포함하다"라는 용어는, 상기 용어 앞의 인용된 대상으로부터의 상기 용어 뒤에 인용된 하나 이상의 요소로의 전이에 사용되는 개방-종지형 전이 용어(open-ended transition term)이며, 이때 상기 전이 용어 뒤의 요소(들)로만 상기 대상이 구성되는 것은 아니다.

[0119] 본원에서 "~을 갖는" 및 "~을 갖는다"라는 용어는, 상기 제시된 "~을 포함하는" 및 "~을 포함하다"라는 용어와 동일한 개방-종지형 의미를 갖는다.

[0120] 수치 범위

[0121] 본원은 본 발명과 관련된 특정 매개변수를 정량화하기 위해 특정 수치 값을 사용한다. 수치 범위가 제공되는 경우, 이러한 범위는, 상기 범위의 하한치만 인용하는 한정 주장뿐만 아니라 상기 범위의 상한치만 인용하는 한정 주장에 대한 문언적 지지를 제공하는 것으로 해석되어야 한다. 예를 들어, 10 내지 100으로 개시된 수치 범위는 "10 초과"(상한 없음)를 인용하는 주장 및 "100 미만"(하한 없음)을 인용하는 주장에 대한 문언적 지지를 제공한다.

[0122] 본원은 본 발명과 관련된 특정 매개변수를 정량화하기 위해 특정 수치값을 사용하는데, 이때 이 특정 수치값은 명백한 수치 범위 부분이 아니다. 본원에 제공되는 각각의 특정 수치 값은 넓은 범위, 중간 범위 및 좁은 범위에 대한 문언적 지지를 제공하는 것으로서 해석되어야 한다. 각각의 특정 수치값과 관련된 넓은 범위는, 2개의 유효숫자로 반올림된 상기 수치값의  $\pm 60\%$ 의 수치값이다. 각각의 특정 수치값과 관련된 중간 범위는, 2개의 유효숫자로 반올림된 상기 수치값의  $\pm 30\%$ 의 수치값이다. 각각의 특정 수치값과 관련된 좁은 범위는, 2개의 유효숫자로 반올림된 상기 수치값의  $\pm 15\%$ 의 수치값이다. 예를 들어, 명세서에서 62°F의 특정 온도를 기술하는 경우, 이러한 기술은 25°F 내지 99°F( $62^{\circ}\text{F} \pm 37^{\circ}\text{F}$ )의 넓은 수치 범위, 43°F 내지 81°F( $62^{\circ}\text{F} \pm 19^{\circ}\text{F}$ )의 중간 수치 범위, 및 53°F 내지 71°F( $62^{\circ}\text{F} \pm 9^{\circ}\text{F}$ )의 좁은 수치 범위에 대한 문언적 지지를 제공한다. 이러한 넓은 수치 범위, 중간 수치 범위 및 좁은 수치 범위는 특정 값으로만 적용되서는 안되며, 이러한 특정 값들 사이의 차이로도 적용되어야 한다. 따라서, 명세서가 110 psia의 제 1 압력 및 48 psia의 제 2 압력(62 psi의 차이)을 기술하는 경우, 이들 2개의 스트림 간의 압력차에 대한 넓은 수치 범위, 중간 수치 범위 및 좁은 수치 범위는 각각 25 내지 99 psi, 43 내지 81 psi, 및 53 내지 71 psi일 것이다.

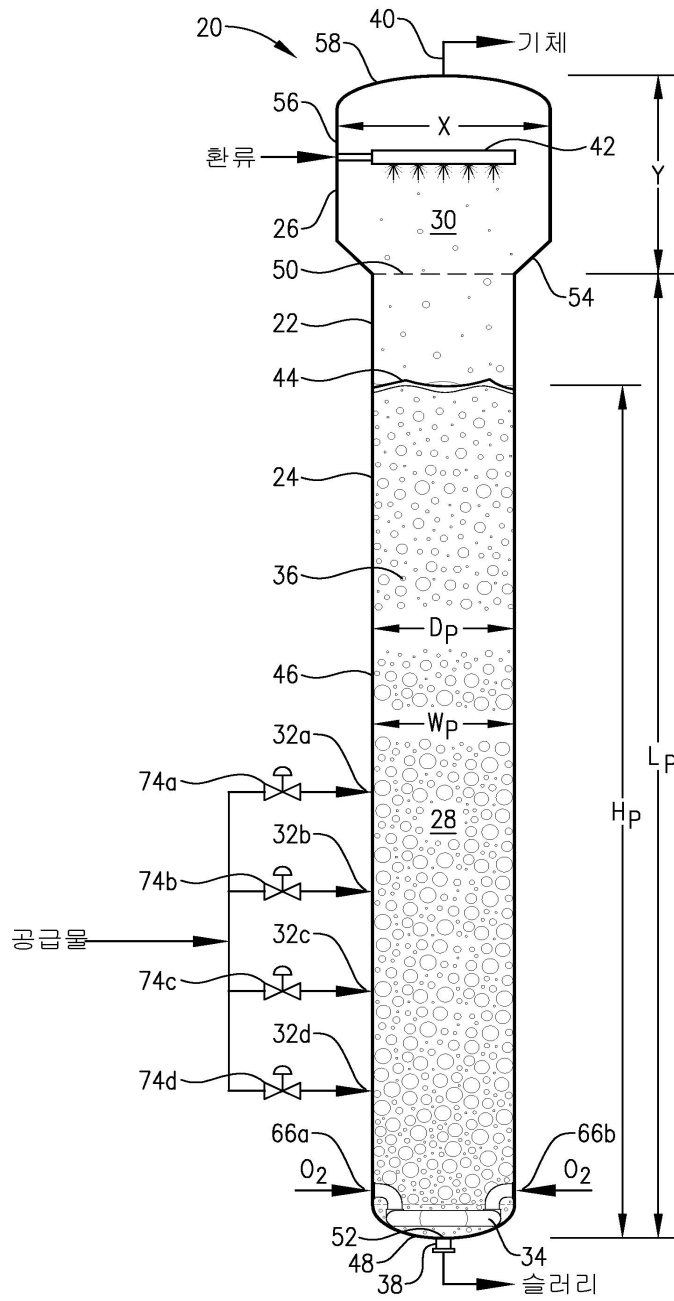
[0123] 개시된 실시양태에 한정되지 않는 청구범위

[0124] 전술된 본 발명의 형태는 단지 예시로서 사용되어야 하며, 청구되는 본 발명의 범주를 해석하는 데 있어서 한정적인 의미로 사용되어서는 안된다. 본 발명의 진의로부터 벗어나지 않으면서, 당업자는 전술된 예시적인 실시양태에 대한 변형을 용이하게 수행할 수 있다.

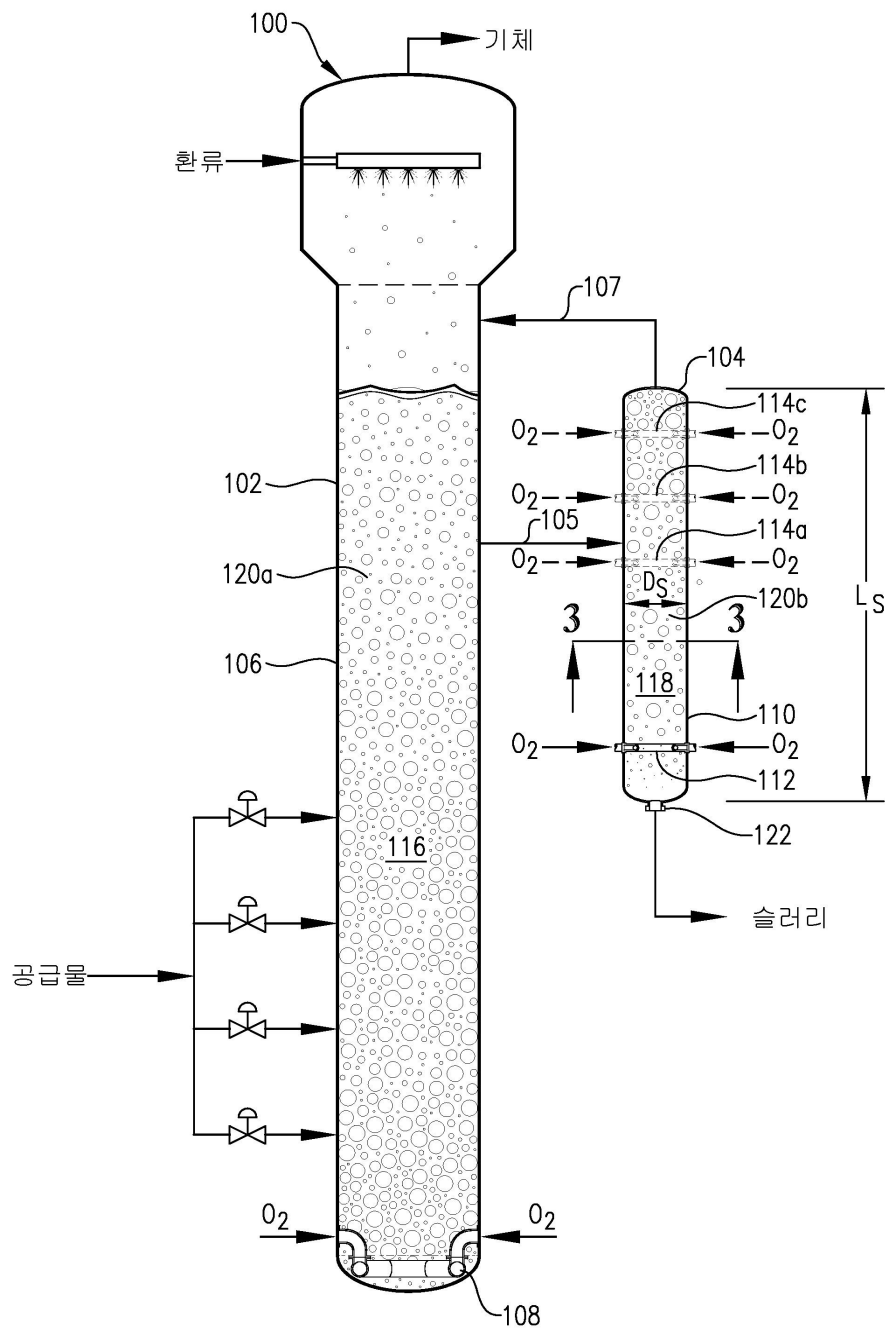


도면

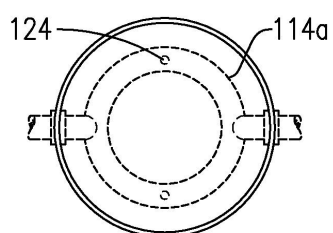
도면1



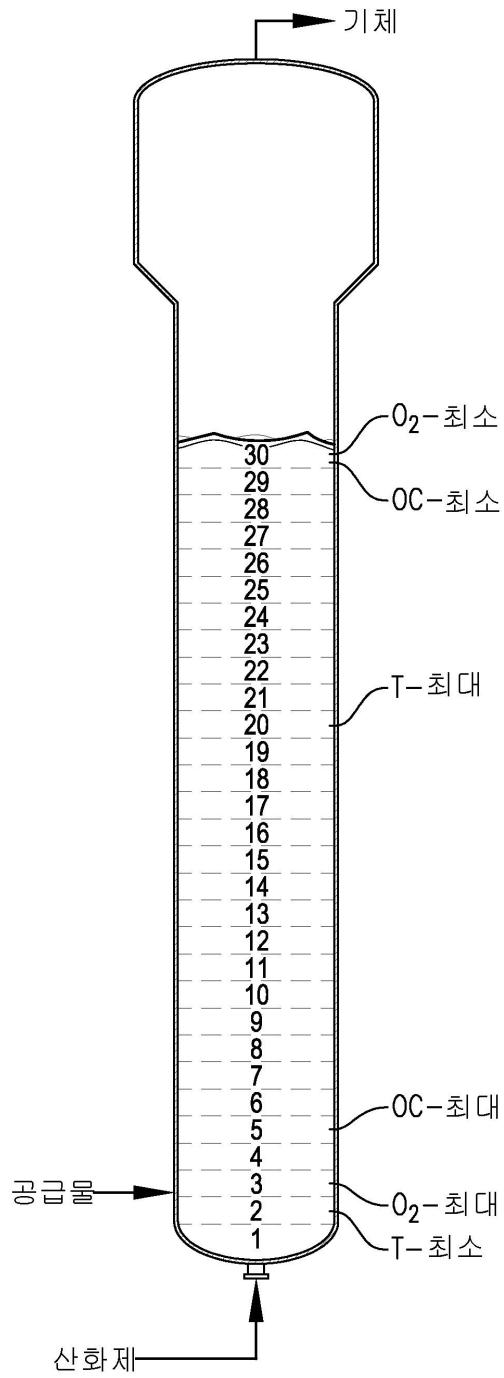
도면2



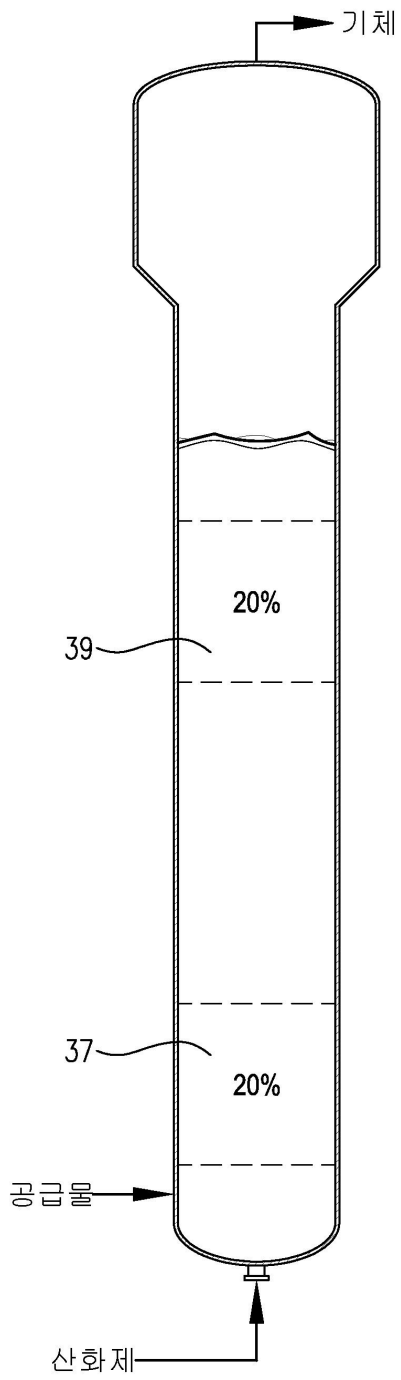
도면3



도면4



도면5



도면6

