

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034735**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.13

(21) Номер заявки
201792031

(22) Дата подачи заявки
2016.03.11

(51) Int. Cl. *C07C 51/145* (2006.01)
C07C 51/21 (2006.01)
C07C 51/255 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)
B01J 8/08 (2006.01)
B01J 8/22 (2006.01)

(54) АВТОКЛАВ НА ОСНОВЕ БАРБОТАЖНОГО КОЛОННОГО РЕАКТОРА И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

(31) 14/657,523

(32) 2015.03.13

(33) US

(43) 2018.02.28

(86) PCT/US2016/021912

(87) WO 2016/149060 2016.09.22

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ГРУПО ПЕТРОТЕМЕКС, С.А. ДЕ
С.В. (MX)**

(72) Изобретатель:
Уандерс Алан Г. (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-B2-7816556
US-A1-20070293699
US-A1-20060205976
US-A1-20070155985

(57) Представлен способ автоклавирования суспензии сырой терефталевой кислоты, полученной окислением параксилола, в процессе окисления в барботажном колонном реакторе. Способ выполняется в одном или многих барботажных колонных реакторах, имеющих одну или многие отделенные друг от друга зоны, определяемые горизонтальными перегородками, и поток частиц через систему автоклавирования контролируется для максимизации конверсии промежуточных продуктов частичного окисления в терефталевую кислоту, в то же время с минимизацией образования других загрязняющих продуктов. Температура, течение и содержание кислорода, а также другие технологические параметры и переменные характеристики оборудования контролируются на протяжении всего процесса для поддержания образования терефталевой кислоты. Также представлены системы барботажного колонного автоклавирования, сконфигурированные для исполнения способа автоклавирования.

B1

034735

034735

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу окислительного автоклавирования частиц сырой терефталевой кислоты для получения частиц очищенной терефталевой кислоты с применимыми чистотой и распределением частиц по размеру, который является экономически эффективным, сокращает расходы на энергию, капитальные затраты на оборудование, расходы на техническое обслуживание и обеспечение безопасности и обеспечивает минимальное или вообще не допускает переокисление органического растворителя и ароматических соединений до оксидов углерода (СО и СО₂), и к установке для исполнения способа.

Уровень техники

Терефталевая кислота представляет собой важный промышленный сырьевой материал для разнообразных вариантов применения, главным из которых является получение полиэтилентерефталата (РЕТ). РЕТ представляет собой общеизвестный пластик, используемый в огромных количествах по всему миру для изготовления таких изделий, как бутылки, волокна и упаковочные материалы.

Терефталевую кислоту обычно получают жидкофазным окислением параксилола. В типичном способе жидкофазного окисления поток жидкофазного исходного сырья и поток газофазного окислителя вводится в реактор первичного окисления и образует многофазную реакционную среду в реакторе. Поток жидкофазного исходного сырья, вводимый в первичный реактор, содержит параксилол, тогда как поток газофазного окислителя содержит молекулярный кислород. По меньшей мере часть молекулярного кислорода, вводимого в первичный реактор в виде газа, растворяется в жидкостной фазе реакционной среды, чтобы обеспечивать доступность кислорода для жидкофазной реакции. Если некоторые части жидкостной фазы в многофазной реакционной среде содержат молекулярный кислород в недостаточной концентрации (т.е. если определенные части реакционной среды являются "обедненными кислородом"), нежелательные побочные реакции могут образовывать загрязняющие примеси и/или могут снижаться скорости заданных реакций. Если жидкостная фаза реакционной среды содержит слишком мало окисляемого соединения, скорость реакции может быть неблагоприятно низкой сравнительно с реакциями переокисления. Кроме того, если жидкостная фаза реакционной среды содержит окисляемое соединение в чрезмерно высокой концентрации, дополнительные нежелательные побочные реакции могут образовывать примеси.

Присутствующий в жидкостной фазе растворитель, как правило, включает органическую кислоту с низкой молекулярной массой, такую как уксусная кислота, и воду. В производственных системах, в которых растворитель регенерируют, растворитель может содержать небольшие количества примесей, например, таких как паратолуиловый альдегид, терефталевый альдегид, 4-карбоксивензальдегид (4-СВА), бензойная кислота, паратолуиловая кислота, паратолуиловый альдегид (4-метилбензальдегид), α -бромпаратолуиловая кислота, изофталевая кислота, фталевая кислота, тримеллитовая кислота, полиароматические соединения, и/или взвешенные дисперсные частицы.

Каталитическая система, обычно применяемая в частичном окислении параксилола, представляет собой гомогенный жидкофазный катализатор, включающий кобальт, бром и марганец.

Применение барботажных колонных реакторов для реакций первичного окисления обеспечивает многие преимущества перед традиционными реакторами с перемешиваемым резервуаром непрерывного действия, и процессы окисления с использованием барботажных колонных реакторов раскрыты, например, в патентных документах US 7355068, US 7371894, US 7568361, US 7829037, US 7910769, US 8501986, US 8685334 и US 8790601, содержание которых включено здесь ссылкой. Барботажные колонные реакторы обеспечивают перемешивание реакционной среды без необходимости в дорогостоящем и ненадежном механическом оборудовании. Барботажные колонные реакторы обычно включают удлиненную вертикальную реакционную зону, внутри которой содержится реакционная среда. Перемешивание реакционной среды в реакционной зоне производится главным образом естественной плавучестью газовых пузырьков, поднимающихся через жидкостную фазу реакционной среды. Это обеспечиваемое естественной плавучестью перемешивание, создаваемое в барботажных колонных реакторах, снижает расход энергии, капиталовложения и затраты на техническое обслуживание, сравнительно с реакторами с механическим перемешиванием. Кроме того, по существу, отсутствие движущихся механических деталей, связанное с барботажными колонными реакторами, создает систему окисления, которая менее предрасположена к механической неисправности по сравнению с реакторами с механическим перемешиванием.

При жидкофазном частичном окислении параксилола выделенный из реактора первичного окисления продукт обычно представляет собой суспензию, включающую дисперсную твердую фазу сырой терефталевой кислоты (СТА) и маточную жидкость. СТА имеет относительно высокое содержание примесей (например, 4-карбоксивензальдегида, паратолуиловой кислоты, флуоренонов и других окрашенных веществ), которые делают ее непригодной в качестве сырьевого материала для получения РЕТ. Таким образом, СТА обычно подвергают обработке в процессе очистки, которая преобразует частицы СТА в частицы очищенной терефталевой кислоты (РТА), которые могут быть пригодными для получения полиэтилентерефталата. В недавней промышленной практике дополнительная очистка СТА часто представляет собой способ гидрирования или способ окислительного автоклавирования.

Традиционный способ гидрирования для преобразования СТА в РТА может включать следующие

стадии: (1) обмен маточной жидкости в содержащей СТА суспензии на воду, (2) нагревание водной суспензии СТА для растворения СТА в воде, (3) каталитическое гидрирование водного раствора СТА для преобразования примесей в более желательные и/или легко отделяемые соединения, (4) селективное осаждение терефталевой кислоты из полученного после гидрирования раствора путем многочисленных стадий кристаллизации и (5) выделение кристаллизованной РТА из оставшихся жидкостей. Хотя и будучи эффективным, традиционный способ очистки этого типа может быть очень дорогостоящим. Индивидуальные факторы, вносящие вклад в высокую стоимость обычных способов очистки СТА, включают, например, тепловую энергию, требуемую для стимулирования растворения СТА в воде, катализатор, необходимый для гидрирования, поток водорода, нужный для гидрирования, потерю выхода, обусловленную гидрированием некоторой части терефталевой кислоты, и многочисленные резервуары, необходимые для многостадийной кристаллизации.

В альтернативном варианте СТА может быть преобразована в РТА в серии дополнительных окислительных реакторов, обычно называемых "автоклавами". Как правило, в такой системе исходная суспензия частиц СТА маточной жидкости реакции начального окисления может содержать от около 10 до около 50 вес.% частиц СТА, с остальным количеством, составленным жидкой маточной жидкостью. Твердые частицы СТА, присутствующие в выделенной из реактора первичного окисления начальной суспензии, могут содержать от около 400 до около 15000 млн⁻¹ по весу 4-карбоксибензальдегида (4-СВА). Реакторная система начального окисления может включать как реактор первичного окисления, в основном предназначенный для окисления большей части жидкофазного окисляемого соединения, так и необязательный по меньшей мере один реактор вторичного окисления, главным образом предназначенный для чистовой обработки с конверсией жидкофазного окисляемого соединения перед поступлением в автоклавы.

Как правило, суспензия СТА, выведенная из реакторной системы начального окисления, переносится в систему автоклавных блоков, в которой проводится реакция дополнительного окисления при температурах от слегка до значительно более высоких, чем были использованы в реакторах первичного и необязательно вторичного окисления. Суспензия частиц СТА необязательно может быть подвергнута обработке в стадии обмена растворителя перед обработкой в автоклавных блоках, в результате чего замененный растворитель имеет пониженные концентрации примесей ароматических соединений и/или измененные концентрации катализатора и воды, которые повторно регулируются, чтобы быть более пригодными для катализа окисления в автоклавных блоках. Также может быть необязательно скорректирована массовая доля твердых частиц в суспензии СТА, с обменом или без обмена растворителя, перед поступлением в автоклавные блоки.

Частицы СТА, полученные относительно быстрым и однородным осаждением в реакторе первичного окисления, обычно имеют относительно большую степень дефектов кристаллической структуры, в том числе высокую пористость, большую площадь поверхности и малый и неравномерный размер частиц, и высушенная СТА типично проявляет более низкую объемную плотность, чем СТА, полученная в условиях окисления в корпусных реакторах с непрерывным перемешиванием (CSTR). Кроме того, относительно быстро осажденные частицы СТА обычно включают многие из образованных при окислении примесей в сверхравновесных концентрациях, включая связанные полиароматические вещества и промежуточные продукты неполного окисления. Промежуточные продукты неполного окисления, такие как 4-СВА и паратолуиловая кислота, создают особенно большие проблемы, поскольку они обычно образуются при концентрациях от немногих сотен до нескольких тысяч частей на миллион по весу. Напротив, применение РТА в формировании конденсационных полимеров, таких как PET, требует, чтобы концентрации монокарбоновых кислот, действующих как обрывающие полимерную цепь агенты, были настолько низки, насколько возможно, причем 300 ч./млн является типичным верхним пределом для суммы всех монокарбоновых кислот в РТА.

Суспензию СТА из первичного окисления более предпочтительно обрабатывают в барботажном колонном реакторе (BCR) вторичного окисления перед подачей на автоклавирование. Основной целью этого вторичного окисления, которое также называется постокислением или начальным окислительным автоклавированием, как в патентном документе US 7393973, является окисление значительной доли жидкофазных ароматических промежуточных продуктов окисления после первичного окисления с образованием терефталевой кислоты (РТА) перед поступлением в более жесткие условия окисления при автоклавировании. Этим достигается приемлемое сокращение общей степени переокисления до оксидов углерода, происходящего после первичного окисления.

Чтобы сделать осажденные примесные промежуточные продукты окисления доступными для окисления в серии автоклавов, частицы подвергаются воздействию более высоких температур, чем при первичном окислении, чтобы, по меньшей мере частично, растворить частицы СТА и подвергнуть примеси жидкофазному окислению, включающему дополнительный нагнетаемый в автоклав молекулярный кислород. Большая площадь поверхности, дефекты кристаллической структуры и сверхравновесные концентрации примесей в мелких частицах СТА благоприятны как в кинетическом, так и в термодинамическом плане, для частичного растворения и протекающей рекристаллизации терефталевой кислоты, когда температуру суспензии СТА умеренно повышают выше температуры, при которой СТА была образована

при первичном окислении.

Дополнительное окисление, проводимое в автоклавной системе, предназначено для снижения концентрации 4-СВА в частицах СТА. Температура автоклавирования может быть на величину от 5 до около 90°C выше, чем температура первичного окисления, и типично может составлять от около 150 до около 280°C. Очищенный продукт окислительного автоклавирования может быть кристаллизован и собран в одном или многих блоках кристаллизации и рекристаллизации.

Вторым результатом способа окислительного автоклавирования является то, что частицы терефталевой кислоты могут претерпевать созревание Оствальда, которое содействует образованию более крупных частиц, имеющих более узкое распределение частиц по размеру, по сравнению с частицами СТА в потоке на выходе из первичного окисления.

Третьим результатом способа окислительного автоклавирования является то, что частицы рекристаллизованной терефталевой кислоты включают пониженные концентрации многих из примесей, которые устойчивы к каталитическому окислительному преобразованию до терефталевой кислоты, таких примесей, как частицы полиароматических карбоновых кислот, в особенности включающие, среди прочих, многие окрашенные вещества, такие как 2,6-дикарбоксифлуоренон (2,6-DCF) или 2,7-DCF. Это сокращение обуславливается более прямым путем к равновесному распределению устойчивых к окислению примесей между твердой и жидкостной фазами, который обеспечивается как более высокой температурой обработки, чем при начальном окислении, так и продолжительным временем рекристаллизации во время процесса автоклавирования. Сокращение концентрации устойчивых к окислению примесей в твердой фазе дополнительно усиливается, если в необязательной стадии обмена растворителя использовали относительно более чистый растворитель, например, такой как перегнанную водную уксусную кислоту из процесса обезвоживания растворителя, применяемого для удаления воды, образованной окислением параксилола.

Барботажные колонные автоклавы (BCR) обеспечивают механические преимущества, описанные выше для барботажных колонных окислительных реакторов. Однако, когда применяются традиционные многочисленные BCR в последовательном или параллельном порядке, это приводит к обширной занимаемой установкой производственной площади, а также к сложным системам инженерного трубопроводного оборудования для снабжения и контроля многочисленных колонн. В дополнение, однако, конфигурация процесса автоклавирования СТА и BCR-установки создает ряд трудностей проектирования, иных, нежели в случае BCR-установок начального окисления, для достижения выгодных технологических параметров способа автоклавирования.

Решения для некоторых из этих технологических параметров способа автоклавирования представлены в патентном документе US 7393973, содержание которого включено здесь ссылкой. Отмечая более конкретно для настоящего изобретения, сюда входят предпочтительные диапазоны распределения времени пребывания (RTD) для жидкостной и твердой фаз, которые применимы для обеспечения конкурирующих технологических параметров вблизи впускного канала для твердых веществ и вблизи выпускного канала для твердых веществ, средства сокращения проскока подаваемых твердых веществ от впускного канала до выпускного канала для твердых веществ и средства регулирования переокисления до оксидов углерода, в то же время, тем не менее, с достижением желательного окисления промежуточных продуктов частичного окисления с образованием ТРА.

Как раскрыто в патентном документе US 7393973, скорость растворения твердых веществ является особенно высокой вблизи места поступления твердых веществ в автоклавирование благодаря локальной концентрации большей фракции мелких частиц, полученных из начального окисления в раскрытых условиях барботажной колонны. Соответственно этому вблизи впускного канала для твердых веществ в отличие от места вблизи выпускного канала для твердых веществ существует локальная необходимость в наибольшей скорости подведения растворенного кислорода из газовой фазы в жидкостную фазу вследствие более высокой скорости растворения промежуточных продуктов окисления, например 4-СВА и паратолуиловой кислоты, из твердой фазы. Тесно связанным с этим затруднением вблизи впускного канала для твердых веществ является необходимость в подходящей комбинации разбавления при смешении с жидкостью и одновременного окисления так, чтобы постоянная концентрация жидкофазных промежуточных продуктов окисления, например 4-СВА и паратолуиловой кислоты, поддерживались достаточно малой для предотвращения слишком интенсивного переосаждения в более крупные, более кинетически и термодинамически стабильные частицы РТА, которые формируются. В совокупности для этих затруднений рекомендуется создавать более высокую степень локального перемешивания и/или аэрации суспензии в области впускного канала автоклава для твердых веществ, в отличие от области выпускного канала для твердых веществ, чтобы разбавлять выброс растворенных ароматических промежуточных продуктов окисления и обеспечивать необходимую локальную скорость подачи растворенного молекулярного кислорода. Локальная скорость подачи растворенного молекулярного кислорода может быть обеспечена разнообразными комбинациями большей мольной доли газообразного молекулярного кислорода и более интенсивной аэрацией для улучшения коэффициента межфазного массопереноса, обычно обозначаемого как произведение "kLa" эффекта переноса через межфазную пленку "kL" и характеристики "a" площади

поверхности раздела фаз.

Еще одно затруднение способа автоклавирования, раскрытое в патентном документе US 7393973, состоит в необходимости ограничения проскока твердых веществ, подводимых из начального окисления, от места их поступления в автоклавирование до выпускного канала для твердых веществ из автоклавирования. Проскочившие частицы будут уноситься чем больше, чем выше желательная концентрация твердофазных промежуточных продуктов окисления, тем самым нежелательно завышая средневзвешенное содержание промежуточных продуктов окисления, например 4-СВА, во всех выходящих твердых веществах. В дополнение, проскочившие частицы также будут нежелательно расширять распределение частиц по размеру и снижать по-разному рассчитанные средние размеры частиц для твердой РТА, выходящей из процесса автоклавирования; и это неблагоприятно влияет в различной степени на фильтрацию, промывание, высушивание и бестарное транспортирование порошкообразного продукта РТА.

В отношении трудности сбалансирования в автоклавах между желательным окислением ароматических промежуточных продуктов окисления и переокислением карбоновых кислот, например уксусной кислоты и ТРА, с образованием оксидов углерода изобретение в патентном документе US 7393973 описывает, что "поздняя стадия окислительного автоклавирования проводится в "обедненных кислородом" условиях, где в газообразном вытекающем потоке молекулярный кислород присутствует в очень низкой концентрации". Это также сочетается с перепадом температур, причем температура в поздней стадии является более высокой, чем в ранней стадии. Кроме того, согласно этому изобретению "молекулярный кислород подается в автоклавирование на многочисленных высотах", и "отдельные высоты для подачи молекулярного кислорода в автоклавирование включают по меньшей мере одно отверстие в верхней половине реакционной среды автоклавирования и по меньшей мере одно отверстие в нижней половине реакционной среды автоклавирования".

В патентном документе US 7393973 описаны многочисленные конфигурации автоклавных блоков. Однако автоклавная система, основанная только на технологии барботажной колонны, не описана. Как отмечалось здесь ранее, барботажные колонные реакторы (BCR) создают механические и экономические преимущества в сравнении с реакторами с механическим перемешиванием, которые требуют высоких капиталовложений, высоких эксплуатационных расходов и строгих условий эксплуатации и технического обслуживания.

Патентный документ CN 202700501 описывает ТРА-процесс, в котором "глубокое окисление" (автоклавирование) проводится в одном или многих BCR. После первичного окисления в барботажном колонном окислительном реакторе суспензию из реакции окисления проводят через "разгрузочный барабан" меньшего диаметра, в котором продолжается процесс первичного окисления. Суспензию из первичного окисления переводят из разгрузочного барабана в срединную часть первой барботажной колонны "реактора глубокого окисления", в который подается кислородсодержащий газ у дна BCR. В одном варианте исполнения используется только один реактор глубокого окисления. Во втором варианте исполнения суспензию, выведенную из донной части первого реактора глубокого окисления, переводят в срединную часть второго реактора глубокого окисления, также имеющего впускной канал для воздуха в донной части. Отходящий газ первого реактора глубокого окисления подается по трубопроводу на участок вблизи дна второго реактора глубокого окисления и является источником кислородсодержащего газа для второго реактора глубокого окисления. В обоих вариантах исполнения отходящий газ из реактора первичного окисления используется для разбавления окружающего воздуха перед сжатием и подачей в первый реактор глубокого окисления. Хотя описано удельное объемное отношение для BCR глубокого окисления в 70-80% сравнительно с "окислительными" BCR (первичными окислителями), наряду с отношением длины к диаметру в диапазоне от 5 до 8, отсутствует описание резервуаров реактора первичного окисления или BCR глубокого окисления в плане их объемов относительно величин расхода потоков жидкостей и твердых веществ. Кроме того, нет описания подходящей величины потока молекулярного кислорода, мольной доли молекулярного кислорода или потока всех газообразных соединений, содержащихся в комбинации регенерированного отходящего газа плюс окружающего воздуха в сравнении либо с потоками суспензии СТА, либо с диаметрами резервуаров в BCR глубокого окисления. Эти величины расхода потоков и долей молекулярного кислорода, подводимых в реакторы глубокого окисления, являются существенными для регулирования потребности в энергии, гидродинамических характеристик перемешивания и массопереноса, желательных химических реакций, включающих реакции жидкофазного окисления паратолуиловой кислоты и 4-СВА с образованием терефталевой кислоты, реакций выгорания углерода карбоновых кислот как отходов до CO и CO₂, седиментации растущих твердых частиц в отсутствие механического перемешивания и распределения времени пребывания твердых веществ внутри BCR глубокого окисления. В обобщение, патентный документ CN 202700501 представляет недостаточное раскрытие признаков, существенных для масштабирования и проектирования 3-фазных BCR для эффективной конверсии СТА в РТА автоклавированием.

Таким образом, существует потребность в способе автоклавирования и соответственно сконструированном реакторе для суспензий СТА, полученных при начальном окислении параксилола, в барботажных колонных блоках, который является эффективным, более экономичен в требованиях относительно капиталовложений, технического обслуживания механических узлов, практичности процесса, потерь

сырьевых материалов и является простым по конструкции, для проведения окислительного автоклавирования и получения РТА хорошего качества.

Сущность изобретения

Поэтому цель настоящего изобретения состоит в создании способа эффективного и результативного автоклавирования частиц СТА, которым получается терефталевая кислота с уровнем качества, необходимым для получения ПЕТ.

Целью настоящего изобретения также является создание конструкции системы автоклавирования, в которой СТА преобразуется в терефталевую кислоту с уровнем качества, необходимым для получения ПЕТ.

Эти и другие цели достигаются настоящим изобретением, первый вариант осуществления которого включает способ очистки сырой терефталевой кислоты, включающий:

а) получение суспензии частиц сырой терефталевой кислоты, включающей терефталевую кислоту, 4-карбоксибензальдегид и паратолуиловую кислоту, в жидком растворителе, включающем водную уксусную кислоту и каталитическую систему, включающую по меньшей мере одно соединение тяжелого металла;

б) подачу суспензии сырой терефталевой кислоты в первую зону автоклавирования барботажной колонной системы, которая, по существу, не имеет механического перемешивания;

в) нагревание суспензии сырой терефталевой кислоты до температуры от около 150 до около 280°C, либо до поступления в первую зону автоклавирования, либо когда она находится внутри первой зоны автоклавирования;

г) подачу содержащего кислород газа в первую зону автоклавирования, где приведенная скорость газа, поднимающегося вблизи верха первой зоны автоклавирования, составляет величину в диапазоне от около 0,1 до около 8 см/с;

д) по меньшей мере частичное растворение частиц сырой терефталевой кислоты в уксусной кислоте, с высвобождением тем самым, по меньшей мере, некоторой части 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты из частиц и подвергание растворенных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты воздействию кислорода для совершения окисления до терефталевой кислоты и для получения суспензии первой ступени автоклава;

е) пропускание суспензии первой ступени автоклава во вторую зону автоклавирования, которая необязательно размещается вертикально под первой зоной автоклавирования и, по существу, не имеет механического перемешивания;

ж) подачу содержащего кислород газа в нижнюю часть второй зоны автоклавирования;

з) причем скорость подачи газа во вторую зону автоклавирования является меньшей, чем скорость подачи в первую зону автоклавирования; и

и) растворение и высвобождение дополнительных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты из частиц и подвергание растворенных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты воздействию кислорода для проведения окисления до терефталевой кислоты и для получения суспензии второй ступени автоклава;

к) необязательно, перемещение суспензии второй ступени автоклава через одну или многие дополнительные зоны автоклавирования, конфигурированные подобно второй зоне автоклавирования, и, необязательно, размещенные вертикально под второй зоной автоклавирования;

л) выведение полученной суспензии кристаллической терефталевой кислоты из последней зоны автоклавирования и

м) выделение полученных частиц кристаллической терефталевой кислоты.

Во втором варианте осуществления настоящее изобретение включает систему окислительного автоклавирования, включающую

серию по меньшей мере двух зон окислительного автоклавирования, размещенных по меньшей мере в одном барботажном колонном реакторе;

по меньшей мере один впускной канал для суспензии реактантов, размещенный в нижней части первой зоны автоклавирования;

впускные каналы для подачи газообразного кислорода в первую зону автоклавирования и по меньшей мере одну зону в серии после первой зоны;

причем каждый подвод газообразного кислорода предусматривает газораспределительный блок, который подает газообразный кислород в зону в виде потока пузырьков;

выпускной канал для суспензии продуктов у дна по меньшей мере одной барботажной колонны.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение включает систему окислительного автоклавирования, включающую

серию по меньшей мере двух зон окислительного автоклавирования, размещенных вертикально в одном барботажном колонном реакторе;

по меньшей мере один впускной канал для суспензии реактантов, размещенный в нижней части первой самой верхней зоны автоклавирования;

впускные каналы для подачи газообразного кислорода в первую самую верхнюю зону автоклавиро-

вания и по меньшей мере одну зону в серии вертикально под первой зоной;

по меньшей мере одну горизонтальную перегородку, размещенную между первой самой верхней зоной и второй зоной вертикально под ней;

по меньшей мере одну горизонтальную перегородку, размещенную между каждыми соответствующими смежными по вертикали зонами, когда более чем одна зона присутствует ниже первой самой верхней зоны;

выпускной канал для суспензии продуктов у дна по меньшей мере одной барботажной колонны, причем

каждый подвод газообразного кислорода предусматривает газораспределительный блок, который подает газообразный кислород в зону в виде потока пузырьков, и

каждая горизонтальная перегородка включает тарелку, имеющую многочисленные сформированные вогнутыми наклонными поверхностями с многочисленными открытыми участками.

В третьем варианте осуществления настоящего изобретения представляет барботажную колонную автоклавную систему, включающую

первый BCR-блок, конфигурированный для конвективного течения и

по меньшей мере один BCR-блок, конфигурированный для течения в пробковом режиме, в последовательном порядке после первого BCR-блока;

причем первый BCR-блок включает

впускной канал для суспензии в центральном по вертикали положении колонны;

впускной канал для кислородсодержащего газа ниже впускного канала для суспензии;

выпускной канал для суспензии у дна колонны;

выпускной канал для отходящего газа у верха колонны, оснащенный устройством для мониторинга содержания кислорода; и

необязательно, горизонтальную перегородку между газовпускным каналом и выпускным каналом для суспензии;

причем по меньшей мере один второй BCR-блок включает

от 1 до 5 разделенных по горизонтали зон, причем каждая зона необязательно оснащена впускным каналом для газообразного кислорода;

горизонтальные перегородки между каждой зоной;

впускной канал для суспензии в самой верхней зоне и

выпускной канал для суспензии у дна BCR-блока;

причем по меньшей мере одна зона оснащена впускным каналом для газообразного кислорода.

В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения системы окислительного автоклавирования согласно вышеуказанным вариантам исполнения не предусматривают механическое перемешивание.

Приведенное выше описание предназначено для представления общего введения и обобщения настоящего изобретения и не предполагает ограничения его содержания, если определенно не оговаривается иное. Предпочтительные в данный момент варианты исполнения вместе с дополнительными преимуществами будут лучше поняты со ссылкой на нижеследующее подробное описание, приведенное в сочетании с сопроводительными чертежами.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет схематическое изображение системы окисления параксилола, включающей блок окислительного автоклавирования согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения;

фиг. 2 - схематическое изображение блока окислительного автоклавирования согласно обязательному варианту исполнения, в котором два отдельных BCR применяются с последовательным перетеканием суспензионной фазы, с подачей свежего молекулярного кислорода в каждый BCR;

фиг. 3 - схематическое изображение блока окислительного автоклавирования согласно одному варианту осуществления изобретения, имеющего нижние зоны меньшего диаметра, чем самая верхняя зона;

фиг. 4А - схематическое изображение размещения перегородок в горизонтальной проекции согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения;

фиг. 4В - схематическое изображение одной перегородки 4А в вертикальной проекции;

фиг. 5А - схематическое изображение еще одной перегородки в горизонтальной проекции согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения;

фиг. 5В - схематическое изображение перегородки 5А в вертикальной проекции;

фиг. 6 - схематическое изображение дефлекторного узла в виде перевернутого конуса для подводки суспензии впускного канала согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения.

Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

В описании настоящего изобретения термин "и/или", когда используется в списке двух или более объектов, означает, что любой из перечисленных объектов может быть использован сам по себе или может быть применена любая комбинация двух или более из перечисленных объектов. Например, если со-

став описывается как содержащий компоненты А, В и/или С, состав может содержать только А; только В; только С; А и В в комбинации; А и С в комбинации, В и С в комбинации или А, В и С в комбинации. Термины "содержащий", "содержит" и "содержат" представляют собой неограничивающие переходные термины, используемые для перехода от объекта, указанного перед термином, на один или многие элементы, перечисленные после термина, где элемент или элементы, перечисленные после переходного термина, не обязательно представляют собой только элементы, которые дополняют объект. Термины "имеющий", "имеет" и "имеют", а также термины "включающий", "включает" и "включают" имеют то же неограничивающее значение, как вышеуказанные "содержащий", "содержит" и "содержат".

Как используемые здесь, все из задержки газа, задержки пузырьков, газовой фракции и пузырьковой фракции аэрируемой реакционной среды означают одно и то же, и представляют собой просто объемную долю многофазной среды, которая находится в газообразном состоянии. Единицы являются безразмерными, будучи, например, кубическими метрами, деленными на кубические метры, или они могут быть указаны как объемный процент. Как используемая здесь приведенная скорость газа представляет собой величину объемного расхода потока компонентов многофазной среды, которая находится в газообразном состоянии, деленную на площадь поперечного сечения трубопровода или резервуара, через который протекают газообразные компоненты. Единицами приведенной скорости газа являются, например, кубические метры в секунду, деленные на квадратные метры, приводя к метрам в секунду. Приведенная скорость суспензии, приведенная скорость жидкости и приведенная скорость твердого вещества подобным образом определяются заменой величины объемного расхода потока газа на величину объемного расхода потока суспензии, величину объемного расхода потока жидкости и величину объемного расхода потока твердого вещества соответственно. Важно обращать внимание на то, что приведенная скорость газа является расчетной величиной и не обязательно представляет фактическую пространственную скорость любого пузырька или любой аликвоты газообразного компонента. Подобные формулировки применимы любой из приведенных скоростей. Важно иметь в виду, что приведенные скорости жидкости и твердого вещества могут отличаться друг от друга и, в свою очередь, отличаться от приведенной скорости суспензии, когда эффекты разности плотностей жидкости и твердого вещества и гравитационная сила относительно велики по сравнению с преобладающей локальной конвективной турбулентностью жидкости, т.е. когда имеет место значительная седиментация твердых веществ вследствие уменьшенной турбулентности жидкостной фазы, и/или вследствие увеличенных размеров частиц твердой фазы. Как используемый здесь, воздух подразумевает любую газовую смесь, включающую молекулярный кислород с любой мольной концентрацией, если только определено не указана дополнительная модификация, такая как окружающий воздух, сжатый окружающий воздух и окружающий воздух плюс регенерированный отходящий газ, помимо всего прочего.

Где приведены численные диапазоны для количественной оценки относящихся к изобретению определенных параметров, должно быть понятно, что такие диапазоны следует толковать как представляющие буквальное подтверждение заявленных ограничений, которые перечисляют только меньшее значение диапазона, а также заявленные ограничения, которые указывают только наибольшее значение диапазона. Представленные значения также включают диапазоны и поддиапазоны внутри указанных предельных значений.

Согласно настоящему изобретению, суспензию сырой терефталевой кислоты (СТА), полученную обработкой в условиях первичного окисления, такого как описано в патентных документах US 7355068, US 7393973, US 7829037, US 7910769, US 8501986, US 8685334 и US 8790601, подвергают обработке в автоклавном блоке колонной конструкции, включающем серию размещенных по вертикали зон. Суспензия СТА содержит частицы сырой терефталевой кислоты, включающие терефталевую кислоту, 4-карбоксистензальдегид, паратолуиловую кислоту, в уксуснокислой среде, как было описано выше. Для автоклавирования температуру суспензии СТА, полученной из системы первичного окисления, повышают до значения, более высокого на величину от по меньшей мере 5 до около 90°C, предпочтительно более высокого на величину от около 10 до около 60°C и более предпочтительно на величину от около 15 до около 40°C более высокого, чем температура суспензии, поступающей из начального окисления. Температура суспензии, выходящей после начального окисления, может быть в диапазоне от около 125 до около 200°C, предпочтительно от около 140 до около 185°C, более предпочтительно от около 150 до около 175°C. Таким образом, температура суспензии в стадии автоклавирования находится в диапазоне от около 150 до около 280°C, предпочтительно от около 160 до около 240°C и более предпочтительно от 170 до 210°C. Это повышение температуры может быть выполнено в нагревательном блоке, размещенном перед автоклавным блоком, или любым способом, пригодным для повышения температуры суспензии частиц в водной смеси уксусной кислоты.

Повышенная температура при автоклавировании типично предусматривает более высокое давление в верхней части, чем при первичном и вторичном окислении, чтобы контролировать испарение растворителя в зонах автоклавирования. Давление отходящего газа в верхней части по меньшей мере одной зоны автоклавирования относительно давления отходящего газа в верхней части первичного окисления находится в диапазоне от около того значения, которое примерно на 4 МПа выше, предпочтительно выше на

величину от около 0,5 до 3 МПа и наиболее предпочтительно выше на величину от около 1 до около 2 МПа. Давление отходящего газа в верхней части по меньшей мере одной зоны автоклавирования предпочтительно находится в диапазоне от около 0,4 до около 8 МПа, от около 0,5 до около 4 МПа или от 1 до 2 МПа.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что можно подавать суспензию из положения с меньшим манометрическим давлением при верхней части профиля в BCR первичного окисления в положение с более высоким манометрическим давлением, расположенное в нижней части профиля в BCR вторичного окисления, без использования механического перекачивающего устройства или любой дополнительной энергии течения, такого как эжектор, и несмотря на обычно более высокую плотность реакционной среды в BCR вторичного окисления. Кроме того, авторы настоящего изобретения нашли, что подача суспензии СТА из блока первичного окисления в нижнюю часть профиля BCR вторичного окисления неожиданно оказалась благоприятной для оптимизации параметров повышенной конверсии жидкофазных ароматических промежуточных продуктов при уменьшенном образовании связанных и окрашенных полиароматических соединений, одновременно с сокращением реакций переокисления с образованием оксидов углерода.

Переход от меньшего манометрического давления к большему манометрическому давлению предпочтительно выполняется отделением аэрированной реакционной среды, выведенной из верхней части профиля блока первичного окисления, и деаэрацией ее с образованием, по существу, деаэрированной суспензии. Деаэрация реакционной среды более предпочтительно производится на протяжении минимального времени, согласно описанию патентного документа US 7371894, тем самым сводя к минимуму формирование примесных ароматических соединений, включающих полиароматические и окрашенные примеси. Предпочтителен либо внутренний, либо внешний деаэрационный резервуар. Деаэрационный резервуар для реакционной среды более предпочтительно является внешним относительно блока первичного окисления.

Деаэрированная суспензия, выведенная из нижней части деаэрационного резервуара, имеет более высокую объемную плотность и действительную высоту напора на метр высоты, чем аэрированная суспензия в BCR как первичного, так и вторичного окисления. Согласно соединительному трубопроводу от нижней части деаэрационного резервуара, она может перетекать только под действием силы тяжести в любую нижнюю часть BCR как первичного, так и вторичного окисления, когда они действуют в условиях аэрации. По существу, газ и пары растворителя, поднимающиеся вверх в BCR первичного окисления, расширяют реакционную среду по типу газлифтового нагнетания, хотя суспензия, остающаяся внутри BCR первичного окисления, непрерывно падает обратно вниз через поднимающийся газ соответственно силе тяжести, во взаимодействии с силами вязкости и поверхностного натяжения, помимо прочих.

Однако в практическом плане контроля процесса, является полезным и предпочтительным иметь определенные взаимосвязи между высотой основания деаэрационного резервуара на выходе из блока первичного окисления, высотой верха аэрированной реакционной среды в блоке вторичного окисления, высотой, на которой сначала производится аэрация внутри BCR вторичного окисления, и степенью аэрации внутри BCR вторичного окисления. Должно быть обеспечено то, что достаточный поток суспензии может быть транспортирован по трубопроводам и устройствам регулирования течения приемлемых в промышленном плане габаритов.

Предпочтительно, чтобы задержка газа в BCR вторичного окисления составляла по меньшей мере около 14, более предпочтительно по меньшей мере около 20, еще более предпочтительно по меньшей мере около 26, наиболее предпочтительно по меньшей мере около 32 об.% при нормальных эксплуатационных условиях разнообразных потоков, давлений, температур и уровней внутри первичных и вторичных BCR. Кроме соображений относительно поддержания достаточного течения и контроля суспензии, выводимой из верхней части BCR первичного окисления, эта степень аэрации полезна для поддержания массопереноса из газа в жидкость для подведения растворенного молекулярного кислорода в BCR вторичного окисления. Предпочтительным является достижение этой задержки газа с использованием приведенных скоростей газа по меньшей мере около 0,04, более предпочтительно по меньшей мере около 0,08, еще более предпочтительно по меньшей мере около 0,12, наиболее предпочтительно по меньшей мере около 0,16 м/с по измерению или расчету в положении на половине высоты профиля BCR, четверти высоты и трех четвертей высоты. Эту приведенную скорость рассчитывают с использованием объемного расхода потока всех поднимающихся газообразных компонентов как настоящих газов, например O₂, N₂, Ar, CO, CO₂ и т.п., так и паров испаренных жидкостей, например пара уксусной кислоты, водяного пара и т.п., деленного на площадь поперечного сечения BCR на рассматриваемой высоте.

Предпочтительно, чтобы по меньшей мере около 25, более предпочтительно по меньшей мере около 50, еще более предпочтительно по меньшей мере около 75, наиболее предпочтительно по меньшей мере около 100% суспензии, подаваемой в BCR вторичного окисления, выводились из BCR первичного окисления в положении на высоте, которая составляет по меньшей мере около 12, более предпочтительно по меньшей мере около 18, еще более предпочтительно по меньшей мере около 24, наиболее предпочтительно около 30 м выше самого низкого положения по высоте, в котором газообразный молекулярный кислород подается в BCR первичного окисления.

Предпочтительно, чтобы по меньшей мере около 25, более предпочтительно по меньшей мере около 50, еще более предпочтительно по меньшей мере около 75, наиболее предпочтительно по меньшей мере около 100% по массе суспензии, выводимой из верхней части BCR первичного окисления, подавались в BCR вторичного окисления в положении на высоте, которая составляет менее чем около 12, более предпочтительно менее чем около 8, еще более предпочтительно менее чем около 4, наиболее предпочтительно менее чем около 2 м выше самого низкого положения по высоте, в котором газообразный молекулярный кислород подается в BCR вторичного окисления.

Предпочтительно, чтобы нормальный эксплуатационный уровень BCR вторичного окисления составлял менее чем около 45, более предпочтительно менее чем около 40, еще более предпочтительно менее чем около 35, наиболее предпочтительно менее чем около 30 м и более чем около 8, более предпочтительно более чем около 12, еще более предпочтительно более чем около 16, наиболее предпочтительно более чем 20 м выше самого низкого положения по высоте, в котором газообразный молекулярный кислород подается в BCR вторичного окисления.

Предпочтительно, чтобы касательная линия к высоте касательной линии BCR вторичного окисления составляла менее чем около 50, более предпочтительно менее чем около 45, еще более предпочтительно менее чем около 40, наиболее предпочтительно менее чем около 35 м и более чем около 10, более предпочтительно более чем около 14, еще более предпочтительно более чем около 18, наиболее предпочтительно более чем около 22 м.

Предпочтительно, чтобы самое низкое положение по высоте, в котором газообразный молекулярный кислород подается в BCR вторичного окисления, было смещено на величину менее чем около 16, более предпочтительно менее чем около 12, еще более предпочтительно менее чем около 8, наиболее предпочтительно менее чем около 4 м по вертикали от самого низкого положения по высоте, в котором газообразный молекулярный кислород подается в BCR первичного окисления.

Предпочтительно выбирать комбинацию из вышеуказанных диапазонов для нормального эксплуатационного уровня и нормальной задержки газа внутри BCR вторичного окисления так, чтобы манометрическое давление в подводящем суспензию трубопроводе у самого высокого положения подачи суспензии в BCR вторичного окисления из блока первичного окисления было больше, чем давление внутри BCR вторичного окисления на той же высоте, на величину по меньшей мере около 30, предпочтительно по меньшей мере около 60, еще более предпочтительно по меньшей мере около 90, наиболее предпочтительно по меньшей мере около 120 кПа, когда поток суспензии быстро останавливается, т.е. разность давлений между подводящим суспензию трубопроводом и внутренностью BCR вторичного окисления в самом высоком положении подачи суспензии, измеренная или рассчитанная без любой потери давления в подводящем трубопроводе, имеющего отношение к потерям на вязкое течение, потерям на давление динамического напора или потерям в устройствах контроля давления. Тем самым имеется избыток статического манометрического давления в подводящем суспензию трубопроводе сравнительно с манометрическим давлением внутри BCR вторичного окисления, в обоих случаях измеренных в самом высоком положении, где суспензия подается в BCR вторичного окисления, для развития динамического напора, для потерь на трение в трубопроводе для суспензии и поступления в BCR вторичного окисления и для контрольных устройств регулирования скорости течения суспензии. Величину расхода потока суспензии из блока первичного окисления в блок вторичного окисления предпочтительно регулируют в ответ по меньшей мере на одно измерение технологического параметра, включающего уровень аэрированной реакционной среды в BCR первичного окисления, уровень аэрированной реакционной среды в BCR вторичного окисления, объемную или массовую скорость подачи параксилола в блок первичного окисления и массовую или объемную скорость подачи суспензии в блок вторичного окисления и/или из него.

Неожиданные благоприятные условия подачи суспензии из BCR первичного окисления в положение вблизи основания BCR вторичного окисления имеют отношение к согласованию области наибольшей скорости газо-жидкостного массопереноса растворенного молекулярного кислорода с областью наибольшей потребности в растворенном молекулярном кислороде, в сочетании с обеспечением наибольшего аксиального разделения положений входа и выхода суспензии по высоте. Например, когда суспензию подают в положение на срединной высоте, возможно, место максимальной потребности в растворенном кислороде ближе к подведению свежего газообразного молекулярного кислорода, или может быть для обеспечения развития в жидкостной фазе концентрации растворенных ароматических промежуточных продуктов как вверх, так и вниз, чтобы снизить максимальное требуемое количество растворенного молекулярного кислорода, то концентрация ароматических промежуточных продуктов в выпускном канале у дна BCR также нежелательно возрастает. В случае как подачи суспензии, так и подведения газообразного молекулярного кислорода вблизи основания и затем выведения суспензии из положения вблизи верха BCR вторичного окисления, возможно одновременное достижение таких преимуществ, как сокращение образования связанных полиароматических примесей, снижение необходимости в избытке молекулярного кислорода вблизи верха BCR вторичного окисления и повышение конверсии жидкофазных промежуточных продуктов частичного окисления в суспензии, выходящей из блока вторичного окисления. Повышенная конверсия жидкофазных промежуточных продуктов частичного окисления может содействовать снижению выгорания углерода в последующей операции автоклавирования,

в особенности, когда суспензия СТА подается непосредственно на операцию обмена растворителя, минуя автоклавирование.

Соответственно этому предпочтительно, чтобы по меньшей мере около 25, более предпочтительно по меньшей мере около 50, еще более предпочтительно по меньшей мере около 75, наиболее предпочтительно по меньшей мере около 100% подачи газообразного молекулярного кислорода в BCR вторичного окисления подводились в положение на расстоянии от самого нижнего места внутри BCR вторичного окисления, составляющем величину в пределах 1, предпочтительно в пределах 0,5, еще более предпочтительно в пределах 0,25, наиболее предпочтительно в пределах 0,1 диаметра основной цилиндрической части и в пределах около 0,64, более предпочтительно в пределах около 0,32, еще более предпочтительно в пределах около 0,16, наиболее предпочтительно в пределах около 0,08 м. Кроме того, предпочтительно, чтобы по меньшей мере около 25, предпочтительно по меньшей мере около 50, еще более предпочтительно в пределах около 75, наиболее предпочтительно по меньшей мере около 100% подачи суспензии СТА в BCR вторичного окисления подводились в положение на расстоянии от самого нижнего места внутри BCR вторичного окисления, составляющем величину в пределах 3, более предпочтительно в пределах 2, еще более предпочтительно в пределах 1, наиболее предпочтительно в пределах 0,5 диаметра основной цилиндрической части и в пределах около 6, более предпочтительно в пределах около 4, еще более предпочтительно в пределах около 2, наиболее предпочтительно в пределах около 1 м.

Повышенная конверсия жидкофазных промежуточных продуктов окисления в поднятом выпускном канале для суспензии получается потому, что BCR вторичного окисления не является резервуаром с идеальным перемешиванием в отношении постоянства продолжительности реакции и массопереноса, существенных для частичного окисления параксилола с образованием ТРА. Соответственно этому, когда точки входа и выхода суспензии могут быть отделены на значительное расстояние друг от друга, конверсия в реакции может быть улучшена даже без изменения размера колонны. Предпочтительно, чтобы выпускные и выпускные каналы для суспензии в BCR вторичного окисления были разнесены по вертикали на величину, кратную по меньшей мере 8, более предпочтительно по меньшей мере около 12, еще более предпочтительно по меньшей мере около 16, наиболее предпочтительно по меньшей мере примерно 20 величинам максимального диаметра BCR вторичного окисления. В дополнение предпочтительно, чтобы выпускной канал для суспензии в BCR вторичного окисления был размещен ниже нормального, усредненного по времени рабочего уровня реакционной среды на расстоянии, кратном менее чем около 8, более предпочтительно менее чем около 6, еще более предпочтительно менее чем около 4, наиболее предпочтительно менее чем примерно 2 величинам максимального диаметра основной цилиндрической части резервуара. Часть объема резервуара, которая находится выше усредненного по времени рабочего уровня, может быть использована для выделения газа и/или колебаний уровня, обусловливаемых нарушениями скоростей течения выше по потоку и ниже по потоку. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения нормальный, усредненный по времени рабочий уровень реакционной среды в BCR вторичного окисления находится, по существу, на высоте выпускного канала для суспензии, в результате чего резервуар работает в режиме перелива суспензии.

Однако повышенное разнесение по осевому направлению, создаваемое большим расстоянием между положениями входа и выхода суспензии, и/или увеличением объема BCR вторичного окисления, может приводить к ситуации, где возвращение к режиму жидкофазного окисления сокращается по сравнению с тем, что остается в частицах твердой фазы.

Во избежание слишком высокой конверсии жидкофазной паратолуиловой кислоты объем BCR вторичного окисления может быть уменьшен, чтобы сократить капиталовложения и также снизить переокисление до оксидов углерода. В этой ситуации часто желательнее уменьшать внутренний диаметр D резервуара, нежели высоту H резервуара так, чтобы возрастало отношение H:D BCR вторичного окисления, и тем самым содействовать большей стадийности для реакционного объема, который сохраняется. Конечно, сокращение объема будет повышать концентрацию промежуточных продуктов жидкофазного окисления, выходящих из BCR вторичного окисления, но уменьшение объема резервуара сокращением диаметра обеспечивает гораздо более плавное перемещение сравнительно с сокращением объема уменьшением высоты. Соответственно этому предпочтительно, чтобы отношение высоты к диаметру реакционной среды в BCR вторичного окисления было в диапазоне по меньшей мере 6:1, более предпочтительно по меньшей мере 12:1, еще более предпочтительно по меньшей мере 16:1, наиболее предпочтительно 20:1.

Также полезно увеличивать стадийность жидкофазного окисления по осевому направлению в BCR вторичного окисления использованием по меньшей мере около 1, 2, 4, 8 "незагрязняющихся" перегородок, согласно изобретению патентного документа US 7568361 (следует отметить, что на протяжении остального описания перечисление многочисленных численных значений, как в предшествующей фразе, подразумевает вложенный диапазон от предпочтительного до наиболее предпочтительного). Это становится все более важным в производственных установках, размеры которых рассчитаны на более высокие величины производительности, в которых высокое отношение H:D показывает чрезмерно большие абсолютные высоты. Добавление незагрязняющихся перегородок может содействовать хорошей постадийной производительности в BCR вторичного окисления даже при увеличенном D и сниженном отношении H:D.

Как правило, предпочтительным является размещение большинства этих перегородок выше уровня седиментации твердых веществ, происходящей после подачи свежего молекулярного кислорода, которые остаются взвешенными в течение по меньшей мере около 2, 8, 16, 32 ч. После того как твердые частицы СТА осели и уплотнились, на конструкции перегородок могут воздействовать очень большие силы, когда быстро возобновляется аэрация. Тем не менее, можно создать незагрязняющиеся перегородки с достаточной механической целостностью, чтобы противостоять силам, возникающим при аэрации в пусковом режиме, даже при значительно осажденной СТА, когда общая конструкция BCR первичного и вторичного окисления и автоклавов показывает, что это размещение перегородок полезно для сокращения переокисления до оксидов углерода, в то же время с достижением заданных степеней чистоты РГА.

Для уменьшения или предотвращения вышеуказанных затруднений с осажденными твердыми веществами во время простоя, также предпочтительно предусматривать трубопровод для слива суспензии, ведущий от донной части или очень близкого ко дну места в BCR вторичного окисления к выпускному каналу с пониженным давлением. Этот нижний дренажный трубопровод более предпочтительно соединяется с всасывающими патрубками насосов, используемых для подачи суспензии в автоклавную систему. Однако предпочтительно, чтобы этот альтернативный трубопровод был полностью перекрыт закрытым вентилем во время нормальной работы BCR вторичного окисления.

Подобная ситуация с седиментацией при простое имеет место в трубопроводе, проводящем деаэрированную суспензию из блока первичного окисления в положение вблизи основания BCR вторичного окисления. Эксплуатационные условия в трубопроводе для суспензии с меньшим диаметром являются относительно более важными, чем в блоках BCR с большим диаметром. Всякий раз, когда аэрация в BCR первичного окисления прерывается, относительно высокий узкий трубопровод, ведущий от деаэриционного резервуара, может оказаться не в состоянии подавать суспензию в газлифтовом режиме вверх до высоты бокового выпуска суспензии и впускного канала деаэриционного резервуара. Сразу же после этого течение суспензии в трубопроводе прекратится, когда давление сравняется с положением впускного канала BCR вторичного окисления. Когда это происходит в течение по меньшей мере около 2, 8, 16, 32 ч, то предпочтительно охлаждать суспензию, оставшуюся в трубопроводе для суспензии, подачей инертного газа вблизи наинизшего положения трубопровода. Предпочтительно подавать достаточное количество газа, чтобы обеспечить охлаждение испарением оставшейся суспензии на величину по меньшей мере около 10, 20, 30, 40°C ниже нормальной рабочей температуры, чтобы, тем самым, в основном замедлить цементирующее связывание твердых частиц СТА. Более предпочтительно дренировать подводящий трубопровод через блок вторичного окисления посредством его донного выпускного трубопровода, во время или после дренирования BCR вторичного окисления. Необязательно предусматривается дренажный трубопровод от места вблизи самого низкого положения трубопровода для подачи суспензии непосредственно на всасывающие патрубки насосов, используемых для подведения суспензии в автоклавную систему, но без пропускания через BCR вторичного окисления. Опять же, предпочтительно, чтобы этот дренажный трубопровод был полностью перекрыт закрытым вентилем во время нормальной работы BCR вторичного окисления.

Вопреки таким условиям для режима повторного пуска после простоев и перерывов в процессе, предпочтительно, что многие варианты осуществления настоящего изобретения действуют в режиме по существу равномерных и непрерывных потоков.

Средневременная концентрация паратолуиловой кислоты в жидкостной фазе суспензии, выводимой из BCR вторичного окисления, предпочтительно составляет менее чем около 50, 10 или 5% от средневременной концентрации паратолуиловой кислоты в жидкостной фазе суспензии, вводимой в BCR вторичного окисления. Средневременная концентрация паратолуиловой кислоты в жидкостной фазе суспензии, вводимой в BCR вторичного окисления, предпочтительно варьирует в диапазоне от около 50 до около 10000, от около 100 до около 6000 или от 500 до 5000 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация паратолуиловой кислоты в жидкостной фазе суспензии, выводимой из BCR вторичного окисления, предпочтительно составляет менее чем около 1000, 200 или 60 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация 4-СВА в жидкостной фазе суспензии, выводимой из BCR вторичного окисления, предпочтительно составляет менее чем около 50, 10 или 5% от средневременной концентрации 4-СВА в жидкостной фазе суспензии, вводимой в BCR вторичного окисления. Средневременная концентрация 4-СВА в жидкостной фазе суспензии, вводимой в BCR вторичного окисления, предпочтительно варьирует в диапазоне от около 100 до около 6000, от около 200 до около 4000 или от 400 до 3500 мл⁻¹ по весу. Средневременная концентрация 4-СВА в жидкостной фазе суспензии, выводимой из BCR вторичного окисления, предпочтительно составляет менее чем около 500, 100 или 30 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация 4-СВА в твердой фазе суспензии, выводимой из BCR вторичного окисления, предпочтительно варьирует в диапазоне от около 5 до около 95, от около 10 до около 90, от около 20 до около 80 или от 30 до 70% от средневременной концентрации 4-СВА в твердой фазе суспензии, вводимой в BCR вторичного окисления. Средневременная концентрация 4-СВА в твердой фазе суспензии, вводимой в BCR вторичного окисления, предпочтительно варьирует в диапазоне от около 100 до около 15000, от около 400 до около 8000 или от 1000 до 6000 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация 4-СВА в твердой фазе суспензии, выводимой из BCR вторичного окисления, предпочтительно варьирует в диапазоне от около 100 до

около 12000, от около 300 до около 8000 или от 8000 до 4000 млн⁻¹ по весу.

Сочетание первичного окисления и вторичного окисления, если применяется, здесь называется начальным окислением, и продукт в виде суспензии СТА называется исходной суспензией.

Каталитическая система, присутствующая в жидкофазной подаваемом в автоклав потока, предпочтительно является гомогенной, жидкофазной каталитической системой, способной стимулировать окисление (в том числе частичное окисление) параксилола. Каталитическая система может включать один или многие элементы из кобальта, брома и марганца.

Когда в каталитической системе присутствует кобальт, предпочтительно, чтобы количество кобальта, присутствующего в жидкофазном сырьевом потоке, было таким, что концентрация кобальта в жидкофазной реакционной среде поддерживалась в диапазоне от около 300 до около 6000 ч./млн по весу (млн⁻¹ по весу), более предпочтительно в диапазоне от около 700 до около 4200 млн⁻¹ по весу и наиболее предпочтительно в диапазоне от 1200 до 3000 млн⁻¹ по весу. Когда в каталитической системе присутствует бром, предпочтительно, чтобы количество брома, присутствующего в жидкофазном сырьевом потоке, было таким, что концентрация брома в жидкофазной реакционной среде поддерживается в диапазоне от около 300 до около 5000 млн⁻¹ по весу, более предпочтительно в диапазоне от около 600 до около 4000 млн⁻¹ по весу и наиболее предпочтительно в диапазоне от 900 до 3000 млн⁻¹ по весу. Когда в каталитической системе присутствует марганец, предпочтительно, чтобы количество марганца, присутствующего в жидкофазном сырьевом потоке, было таким, что концентрация марганца в жидкофазной реакционной среде поддерживается в диапазоне от около 20 до около 1000 млн⁻¹ по весу, более предпочтительно в диапазоне от около 40 до около 500 млн⁻¹ по весу, наиболее предпочтительно в диапазоне от 50 до 200 млн⁻¹ по весу.

Концентрации кобальта, брома и/или марганца в жидкофазной реакционной среде могут быть выражены на средневременной и среднеобъемной основе. Как используемый здесь, термин "средневременной" подразумевает усредненное значение по меньшей мере 10 измерений, проведенных одинаково на протяжении непрерывного периода в течение по меньшей мере 100 с. Как используемый здесь, термин "среднеобъемной" означает усредненное значение по меньшей мере 10 измерений, выполненных с равномерными интервалами в трехмерном пространстве по всему определенному объему. Весовое отношение кобальта к бром (Co:Br) в каталитической системе, введенной в реакцию окисления, предпочтительно варьирует в диапазоне от около 0,25:1 до около 4:1, более предпочтительно в диапазоне от около 0,5:1 до около 3:1 и наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,75:1 до 2:1. Весовое отношение кобальта к марганцу (Co:Mn) в каталитической системе, введенной в реакцию окисления, предпочтительно варьирует в диапазоне от около 0,3:1 до около 40:1, более предпочтительно в диапазоне от около 5:1 до около 30:1 и наиболее предпочтительно в диапазоне от 10:1 до 25:1.

Необязательно, исходная суспензия СТА из начального окисления может быть обработана в операции обмена растворителя или операции концентрирования суспензии перед подачей ее в автоклавирувание. Когда эти необязательные операции применяются, технологические параметры включают корректирование каталитической композиции, например жидкофазных композиций кобальта, марганца, брома и воды, удаление дополнительных количеств жидкофазных ароматических промежуточных продуктов окисления перед автоклавируванием, удаление трудноокисляемых жидкофазных примесей, например 2,6-DCF и 2,7-DCF, для повышения чистоты и белизны подвергнутой автоклавируванию РТА, и регулирование массовой доли твердых веществ в суспензии для изменения общего объема суспензии, и/или регулирования гидродинамических характеристик суспензии. После такой обработки исходная суспензия называется здесь сольвент-модифицированной суспензией СТА.

Когда применяется эта необязательная операция обмена растворителя, предпочтительно удалять по меньшей мере около 40, 60, 80, 90% растворителя и растворимых соединений, присутствующих в жидкофазной исходной суспензии. После этого предпочтительным является применение очищенного растворителя для формирования вновь созданной суспензии, имеющей массовую долю твердых веществ, как здесь раскрыто в других местах. Как применяемый здесь термин "очищенный растворитель" означает растворитель, имеющий в жидкофазной фазе совокупную концентрацию каталитических соединений, которая является меньшей, чем совокупная концентрация каталитических соединений в жидкофазной суспензии, к которой добавлен очищенный растворитель. Очищенный растворитель предпочтительно содержит менее чем около 90, 50, 10 или 2 вес.% концентрации в жидкофазной фазе всех каталитических соединений и/или мене чем около 90, 50, 10 или 2 вес.% концентрации в жидкофазной фазе всех ароматических соединений по сравнению с жидкофазной фазой суспензии, к которой добавлен очищенный растворитель.

Когда в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, по существу, исключают обмен растворителя между первичным окислением и окислительным автоклавируванием, может быть предпочтительным, чтобы по меньшей мере около 30, 60, 80 или 95 вес.% исходной жидкости, с самого начала присутствующей в исходной суспензии, выводимой из первичного окисления, оставались в суспензии, подвергаемой окислительному автоклавируванию. Так, может быть предпочтительным, чтобы менее чем около 70, 40, 20 или 5 вес.% исходной жидкости, с самого начала присутствующей в исходной суспензии, выводимой из первичного окисления, были удалены из суспензии, подвергаемой

окислительному автоклавированию. Весовое отношение кобальта, других каталитических соединений и/или бензойной кислоты в суспензии, поступающей в окислительное автоклавирование, к тому же соединению в исходной суспензии, полученной из первичного окисления, предпочтительно составляет по меньшей мере около 0,3, 0,6, 0,8 или 0,95. Весовое отношение кобальта, других каталитических соединений и/или бензойной кислоты в суспензии, выходящей из окислительного автоклавирования, к тому же соединению в исходной суспензии, полученной из первичного окисления, более предпочтительно составляет по меньшей мере около 0,3, 0,6, 0,8 или 0,95. Когда окислительное автоклавирование проводится в многочисленных стадиях, описание в этом абзаце может быть применимо к любой или всем стадиям окислительного автоклавирования, наиболее предпочтительно включая последнюю стадию окислительного автоклавирования.

Соответственно этому суспензия, подаваемая в автоклав, может представлять собой либо исходную суспензию СТА, либо сольвент-модифицированную суспензию СТА и далее может называться подаваемой в автоклав суспензией.

Предпочтительно, чтобы массовая доля твердой СТА в подаваемой в автоклав суспензии составляла более чем около 0,1, 0,20, 0,30 и менее чем около 0,50, 0,45, 0,40.

Количество молекулярного кислорода, необходимое для окисления ароматических промежуточных продуктов, остающихся в подаваемой в автоклав суспензии, предусматриваемое согласно настоящему изобретению, является относительно малым.

Предпочтительно, чтобы число моль молекулярного кислорода, подводимого на всех стадиях автоклавирования, составляло меньше, чем количество, содержащееся в подводимых 3, 2, 1 кг сжатого окружающего воздуха на 100 кг подаваемой в автоклав суспензии. В порядке сравнения скорость подачи сжатого окружающего воздуха в блок первичного окисления часто составляет около 100 кг на 100 кг исходной суспензии. В дополнение к относительно малым молярным количествам и величинам массового расхода потока воздуха в автоклавировании повышенная рабочая температура автоклавной системы предусматривает значительно более высокое рабочее давление по сравнению с начальным окислением, и это обуславливает дополнительное сокращение объемной скорости подачи молекулярного кислорода, подводимого в автоклавную систему. В сочетании малая объемная скорость подачи молекулярного кислорода в автоклавную систему создает серьезные трудности в обеспечении достаточной мощности перемешивания газом в BCR-автоклаве, чтобы удовлетворять технологическим условиям, включающим содержание твердых веществ в суспензии, массоперенос молекулярного кислорода из газовой фазы в жидкостную и относительно быстрое смешивание подаваемой в автоклав суспензии, где она поступает в первую зону автоклавирования.

Мощность перемешивания, обеспечиваемая поднимающимся газом внутри реакционной среды автоклава, почти совпадает с величиной объема протекающего газа, умноженной на геометрическую высоту напора суспензии, через которую поднимается газ, поскольку геометрическая высота напора суспензии типично является гораздо меньшей, чем абсолютное давление в головной части. Как используемый здесь, термин "мощность перемешивания газом" определяется как VdP и является равной величине объемного расхода потока газа, поднимающегося внутри резервуара автоклава, умноженной на геометрическую высоту напора суспензии, через которую он поднимается, с единицами, надлежащим образом образованными в единицы мощности. Как может быть понятно, для данного общего времени пребывания суспензии возможны многие возможные комбинации высоты и диаметра автоклава и возможны многие различные рабочие давления. Соответственно этому существуют многие возможные результаты для мощности перемешивания газом, но во всех рациональных ситуациях результирующая мощность перемешивания газом является довольно малой внутри зон автоклавирования согласно настоящему изобретению. Предпочтительно, чтобы мощность перемешивания газом, суммированная во всех зонах автоклавирования BCR согласно настоящему изобретению, деленная на массу суспензии внутри этих зон, составляла менее чем около 0,2, 0,1, 0,05 Вт/кг суспензии. Дополнительное раскрытие распределения этой ограниченной величины мощности перемешивания газом внутри различных зон системы автоклавирования BCR приводится здесь в других местах при обсуждении приведенных скоростей газа и размеров, т.е. высоты и ширины различных зон.

Из соображений сокращения выгорания углерода и воспламеняемости незаполненного объема в головной части, как правило, нежелательно повышать мощность перемешивания газом подачей большего избытка сжатого окружающего воздуха, чем это необходимо как абсолютный минимум для достижения удаления промежуточных продуктов окисления, включающих паратолиловую кислоту и 4-СВА. По соображениям капитальных затрат на оборудование, стоимости энергии на сжатие и стоимости тепловой энергии часто нежелательно ни повышать, ни снижать мольную долю молекулярного кислорода добавлением или удалением газообразных инертных разбавителей, включающих молекулярный азот, диоксид углерода, монооксид углерода, молекулярный водород, метан, метилбромид и аргон, помимо прочих. Однако в пределах объема изобретений остается подача по меньшей мере в одну зону автоклавирования потока сжатого воздуха, который либо обогащен, либо обеднен молекулярным кислородом в плане его мольной доли, сравнительно с составом окружающего воздуха.

Варианты осуществления настоящего изобретения устраняют необходимость в перемешивании с

использованием мощности механической мешалки в реакционной среде автоклава, когда применяется предпочтительный диапазон размеров частиц СТА и состав исходной суспензии, наряду с прочим. Однако авторы настоящего изобретения также обнаружили, что адаптация мощности перемешивания потоком газовых пузырьков к менее идеальным ситуациям может быть обеспечена перемешиванием с неожиданно малыми величинами мощности механической мешалки. Например, модифицирование изобретений здесь в отношении существующего резервуара автоклава с относительно плоской 2:1 эллиптической донной частью может потребовать слабого механического перемешивания внутри самой низкой зоны автоклавирования для обеспечения того, что твердые вещества в суспензии не будут осаждаться, застаиваться и образовывать зацементированные агломераты в виде больших кусков твердых веществ внутри донной части. Когда применяют дополнительное механическое перемешивание, предпочтительно, чтобы мощность механического перемешивания составляла менее чем около 0,2, 0,1, 0,05 Вт/кг суспензии, будучи усредненной по всему объему реакционной среды автоклава, и предпочтительно, чтобы объединенная сумма мощности перемешивания газом и мощности механического перемешивания составляла величину менее чем около 0,30, 0,15, 0,10 Вт/кг суспензии, усредненную по всему объему реакционной среды автоклава.

Известные в технологии способы нагревания суспензии в автоклаве включают окисление иных органических веществ, нежели параксилон, например окисление подводимого гексана с образованием оксидов углерода и уксусной кислоты; другие химические реакции, например гидролиз уксусного ангидрида с образованием уксусной кислоты; подачу паров способного в конденсации растворителя в суспензию, например, водяного пара и пара уксусной кислоты; и бесконтактное нагревание суспензии и/или подводимого газообразного молекулярного кислорода с использованием теплообменного устройства. В особенности предпочтительно бесконтактное нагревание суспензии. При бесконтактном нагревании с использованием теплообменного устройства избегают дополнительных химической сложности и/или объема резервуара, часто нужного, когда используют химическое нагревание или нагревание паров растворителя.

Теплообменный нагревательный блок для суспензии в автоклаве может быть любой конструкции, пригодной для суспензии СТА, причем такой, чтобы предотвращались засорение и загрязнение блока. Он также должен быть выполнен из материалов, стабильных к коррозионному воздействию уксуснокислых смесей. Поверхности теплообменника могут быть размещены вблизи первой зоны автоклавирования выше по потоку относительно нее, которая предпочтительно представляет собой верхнюю секцию BCR-автоклава, будучи соединенной трубопроводами для суспензии между зонами начального окисления и автоклавирования. Предпочтительно подводить по меньшей мере около 30, 60, 90, 100% общей тепловой нагрузки для зоны автоклавирования с использованием по меньшей мере одного бесконтактного теплообменного устройства к суспензии из зоны начального окисления, прежде чем она будет подана в резервуар автоклава.

В одном варианте исполнения нагревательного блока для суспензии СТА может представлять собой такую вертикальную кожухотрубную конструкцию, что суспензия проходит через трубу в режиме вертикального потока перед поступлением в резервуар автоклава. Необязательно поверхности теплообменника могут быть размещены внутри, т.е. внутри самого реакционного автоклавного резервуара.

В еще одном предпочтительном варианте исполнения по меньшей мере около 25, 50, 75, 100% подаваемого молекулярного кислорода для первой зоны автоклавирования, предпочтительно вершины или самой верхней секции BCR-автоклава, подводят в автоклав смешанными с подаваемой в автоклав суспензией. Этот молекулярный кислород предпочтительно объединяют с подаваемой в автоклав суспензией в пределах около 8, 2, 0,5 мин после того, как суспензия была сначала нагрета по меньшей мере примерно на 10°C выше температуры на выходе из начального окисления. Более предпочтительно по меньшей мере около 25, 50, 75, 100% подаваемого молекулярного кислорода для первой зоны автоклавирования предпочтительно самой верхней секции BCR-автоклава смешивают с суспензией перед выходом из внешнего теплообменника, более предпочтительно вблизи впускного канала для суспензии во внешнем теплообменнике. Это тесное согласование во времени между нагреванием исходной суспензии и подведением молекулярного кислорода является важным для предотвращения слишком большого накопления в жидкостной фазе непрореагировавших паратолуиловой кислоты и 4-СВА во время начального всплеска активности растворения СТА. Например, нагревание суспензии СТА от около 160 до около 210°C повышает равновесную массовую долю растворенной ТРА от около половины процента массы жидкостной фазы до более чем около двух процентов массы жидкостной фазы; и самые мелкие кристаллы СТА растворяются всего за несколько секунд после такого нагревания суспензии.

Важно, чтобы частицы СТА, полученной из операции первичного окисления согласно настоящему изобретению, характеризовались морфологиями частиц, которые являются более мелкими и более пористыми, чем частицы СТА, образованной многими другими способами окисления параксилонла, действующими при отличающихся характеристиках перемешивания в реакторе, временах пребывания, интенсивностях объемных скоростей окисления, профилей давления и температуры и составов растворителей, помимо всего прочего. В предпочтительных вариантах исполнения твердый продукт СТА, полученный

при окислении, имеет средний размер частиц в диапазоне от 20 до 150 мкм, предпочтительно от 25 до 100 мкм и наиболее предпочтительно от 30 до 80 мкм. Морфология частиц является такой, что каждая частица обычно сформирована из большого числа мелких агломерированных частиц, и тем самым частицы СТА имеют высокую удельную площадь поверхности по BET (методу Брунауэра-Эммета-Теллера), варьирующую от около 0,6 до 4,0 м²/г, предпочтительно от 0,8 до 3,0 м²/г и наиболее предпочтительно от 0,9 до 2,0 м²/г. Эта комбинация размера частиц, площади поверхности и агломерированной морфологии приводит к частицам с высокой пористостью, низкой плотностью и низкой скоростью седиментации, которые представляют собой свойства, которые облегчают процесс автоклавирования согласно настоящему изобретению.

По сравнению с этим частицы СТА, полученные некоторыми способами окисления, отличаются средним размером частиц приблизительно от 180 до 220 мкм и удельной площадью поверхности по BET от около 0,4 до 0,8 м²/г. Такие обычные частицы имеют гораздо меньшую пористость и значительно более высокую теоретическую плотность, измеренную в жидком растворителе.

Описанные выше физические свойства частиц СТА согласно настоящему изобретению позволяют проводить эффективное и результативное автоклавирование способом барботажного колонного автоклавирования согласно настоящему изобретению, поскольку мелкие частицы, имеющие большую площадь поверхности, с большей легкостью растворяются с высвобождением захваченных примесей в раствор, где окисление преобразовывает примесь в продукт. В равной степени важно, что меньший размер частиц и высокая пористость частиц СТА обеспечивают большее сопротивление седиментации в среде потока пузырьков, и тем самым поток частиц через барботажную колонную систему можно регулировать на достаточное время пребывания для достижения очистки, как описано.

Среднемассовое время пребывания твердой фазы и жидкостной фазы, которые могут отличаться друг от друга вследствие частичной седиментации в BCR-автоклаве, в каждом случае варьируют в диапазоне от около 10 до около 480 мин, предпочтительно от около 20 до около 360 мин и более предпочтительно от 40 до 120 мин, суммарно для всех зон автоклава в последовательном течении.

Распределение времени пребывания твердой фазы желателно улучшают с использованием настоящего изобретения. Хотя существует необходимость в значительном перемешивании жидкостной фазы, где суспензия сначала поступает в автоклав, после этого предпочтительно перемещение твердой фазы через автоклавную систему с распределением времени пребывания (RTD), более близким к RTD в режиме пробкового течения. Перемешивание жидкостной фазы, необходимое вблизи места поступления суспензии, имеет отношение к начальному высвобождению в жидкостную фазу 4-СВА и паратолуиловой кислоты, где более мелкие частицы в подводимой суспензии СТА сначала поступают в автоклав. Вблизи места подачи суспензии желателно обеспечивать достаточное конвективное перемешивание для контроля локальной потребности жидкостной фазы в растворенном O₂, поддерживая желательное окисление ароматических соединений в жидкостной фазе, и для регулирования локальной концентрации 4-СВА и паратолуиловой кислоты в жидкостной фазе, которые могли бы повторно осаждаться и закрепляться по мере увеличения твердых частиц. После удовлетворения требований химизма реакций, перемешивания и массопереноса из газа в жидкость вблизи места подачи суспензии, после этого предпочтительно регулировать и делать более продолжительным время пребывания в автоклаве более мелких частиц с более высокими концентрациями твердого 4-СВА и твердой паратолуиловой кислоты. Такому RTD содействуют разнообразные варианты осуществления настоящего изобретения, включающие диапазоны приведенной скорости газа, диапазоны аксиальной скорости суспензии вблизи осевой центральной линии резервуара, диапазоны распределения частиц по размеру, отношение H к D, и системы незагрязняющихся перегородок.

В нижеследующем описании изобретения принята система обозначений, в которой t представляет время; функция распределения времени пребывания представляет собой суммарную массовую долю (CMF) фазы, первоначально подводимой в реакционную зону во время t=0, которая затем выходит из реакционной зоны перед временем t/t_{avg}; где t_{avg} представляет среднемассовое время пребывания, определяемое согласно описываемому ниже расчету, и t/t_{avg} представляет "приведенное время", означающее время, деленное на среднемассовое время пребывания. Приведенное время является безразмерной величиной. Выражение CMF (t/t_{avg}) представляет функцию распределения приведенного времени пребывания. Например, CMF(0,2) представляет суммарную массовую долю, первоначально подводимую в фазу реакционной зоны во время t=0, которая затем выходит из реакционной зоны перед приведенным временем 0,2. Среднемассовое время пребывания (t_{avg}) аликвоты массы, первоначально подводимой в камеру во время t=0, рассчитывается как [(t)·(масса аликвоты, выходящей во время t)]/(общая масса аликвоты), интегрированное от начала отсчета времени до тех пор, пока по меньшей мере около 99,9% массы аликвоты не выйдут из камеры. Единицы t_{avg} представляют собой просто любую единицу времени.

Стадия окислительного автоклавирования и/или серия стадий окислительного автоклавирования могут быть проведены в единственной проточной камере или в многочисленных проточных камерах с сообщением по текучей среде. В одном варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительно, чтобы по меньшей мере в одной стадии окислительного автоклавирования, более предпочтительно в стадии, в которую сначала поступают по меньшей мере около 25, 50, 75, 100% суспензии из началь-

ного окисления, наиболее предпочтительно на верх или в самую верхнюю секцию BCR-автоклава, проводилось достаточно хорошее перемешивание так, что $SMF(0,5)$ только для этой стадии/секции составляет по меньшей мере около 0,20, 0,25 или 0,30, и так, что $SMF(1,5)$ также составляет менее чем около 0,95, 0,90, 0,85 для каждой из твердой, жидкостной и объединенной фаз суспензии. Для этого значения SMF нормализованное время представляет собой среднее время пребывания суспензии в единственной стадии автоклавирования.

Кроме того, предпочтительно, чтобы твердая фаза в автоклавировании после первой стадии окислительного автоклавирования и/или во всех зонах BCR-автоклава ниже верхней зоны достигала RTD пробкового течения (поршневого течения) так, что $SMF(0,5)$ составляет менее чем около 0,35, 0,25, 0,20 для каждой из твердой, жидкостной и объединенной фаз суспензии. Для этого значения SMF нормализованное время представляет собой общее среднее время пребывания суспензии во всех стадиях автоклавирования, не включая первую, относительно хорошо перемешиваемую стадию автоклавирования.

Для всех стадий автоклавирования в целом, будь то в единственном BCR или в многочисленных BCR в последовательном соединении, предпочтительно, чтобы совокупное RTD имело $SMF(0,5)$ менее чем около 0,35, 0,25, 0,18, и $SMF(1,5)$ более чем около 0,80, 0,85, 0,90 и менее чем около 0,98, 0,95 для каждой из твердой, жидкостной и объединенной фаз суспензии. Для этого значения SMF нормализованное время представляет собой общее среднее время пребывания суспензии во всех стадиях автоклавирования.

Для достижения желательного перемешивания в стадии автоклавирования, где суспензия подводится из начального окисления, предпочтительно, чтобы средневременная скорость движения суспензии вверх вблизи осевой центральной линии поблизости от середины высоты BCR-ступени составляла по меньшей мере около 6, 8, 10 см/с. Авторы настоящего изобретения нашли, что это может быть достигнуто даже в пузырьковом режиме течения с приведенной скоростью газа и приведенной скоростью суспензии в раскрытых здесь диапазонах, при условии, что BCR-ступень имеет достаточный внутренний диаметр. Например, равномерная аэрация с приведенной скоростью газа около 0,5 см/с в малых BCR экспериментального масштаба с внутренними диаметрами до 30 см достигает осевой центральной скорости суспензии вверх менее чем около 6 см/с, тогда как при такой же приведенной скорости газа в применимом в промышленности BCR с внутренним диаметром 2 м или более достигается осевая центральная скорость суспензии вверх более чем около 10 см/с. Вблизи стенки BCR существует необходимость в компенсации нисходящего течения суспензии. В BCR даже с большими внутренними диаметрами внутренняя циркуляция будет происходить даже с более высокими аксиальными скоростями без повышения приведенной скорости газа. Это является неожиданным результатом сложного энергетического баланса многофазной естественной конвекции, включающего общую энергию, подводимую поднимающимися пузырьками; скольжение, торможение и локальную турбулентность в суспензии вблизи отдельных пузырьков, обусловленным общим конвективным течением суспензии, и силы торможения на стенке BCR.

Для достижения желательного перемешивания в последующих, предпочтительно более низких, стадиях автоклавирования, где предпочтителен более пробковый режим течения, предпочтительно, чтобы средневременная скорость суспензии вверх на осевой центральной линии вблизи середины высоты каждой BCR-ступени была менее чем около 20, 15, 10 см/с. Вблизи стенки BCR существует необходимость в компенсации нисходящего течения суспензии. Эта сниженная скорость циркуляции суспензии в последующих, предпочтительно более низких, стадиях автоклавирования обеспечивается подходящими комбинациями приведенных здесь изобретений, включающими приведенные скорости газа, внутренние диаметры резервуара, высоты ступеней автоклава и способы подачи газа.

Для получения желательного баланса гидродинамического перемешивания в сочетании с надлежащим растворением молекулярного кислорода вблизи верха зоны автоклава, где сначала входит подаваемая в автоклав суспензия, которая предпочтительно представляет собой самую верхнюю зону BCR, авторы настоящего изобретения обнаружили, что желательно, чтобы приведенная скорость газа была более чем около 0,1, 0,2, 0,4 см/с и менее чем около 8, 4, 1 см/с. Более предпочтительной является подача неразбавленного сжатого воздуха, в то же время с работой при комбинации давления и температуры в автоклаве, которая обеспечивает то, что испаренный уксусно-кислый растворитель включает значительную часть этой раскрытой приведенной скорости.

Для получения желательного баланса гидродинамического перемешивания в сочетании с надлежащим растворением молекулярного кислорода по меньшей мере в одной зоне автоклава после предпочтительно ниже зоны подведения подаваемой в автоклав суспензии, авторы настоящего изобретения нашли, что желательно, чтобы приведенная скорость газа в этой последующей, предпочтительно нижней зоне составляла более чем около 0,01, 0,02, 0,04 см/с и менее чем около 4, 1, 0,2 см/с. Более предпочтительно подавать неразбавленный сжатый воздух, в то же время с работой при комбинации давления и температуры в автоклаве, которая обеспечивает то, что испаренный уксусно-кислый растворитель включает значительную часть этой раскрытой приведенной скорости. Эти приведенные скорости являются исключительно малыми, и вследствие этого необходимо позаботиться о начальном распределении образующихся пузырьков для обеспечения надлежащего распределения растворенного молекулярного кислорода наря-

ду с желательной суспензией твердых веществ вместе с желательным RTD твердых веществ.

Предпочтительно, чтобы приведенные вертикальные скорости твердых веществ, жидкости и суспензии, усредненные по всему объему реакционной среды автоклавирования, в каждом случае были более чем около 0,05, 0,1, 0,2 см/с и менее чем около 12, 8, 4 см/с вниз. Однако обычно более важны соответственные выборы приведенных скоростей газа и времен пребывания суспензии в различных зонах автоклавирования.

Способ окислительного автоклавирования согласно настоящему изобретению значительно сокращает количество по меньшей мере одного ароматического соединения как реакционного промежуточного продукта. Средневременная концентрация паратолуиловой кислоты в жидкостной фазе суспензии, выводимой из последней стадии окислительного автоклавирования, предпочтительно составляет менее чем около 50, 10 или 2 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация 4-СВА в жидкостной фазе суспензии, выводимой из последней стадии окислительного автоклавирования, предпочтительно составляет менее чем около 50, 10 или 2 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация паратолуиловой кислоты в твердом продукте РТА, выведенном из последней стадии окислительного автоклавирования, предпочтительно составляет величину в диапазоне от около 1 до около 1000, от около 1 до около 500, от около 5 до около 125 или от 10 до 60 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация 4-СВА в твердом продукте РТА, выведенном из последней стадии окислительного автоклавирования, предпочтительно составляет величину в диапазоне от около 1 до около 1000, от около 1 до около 500, от около 10 до около 250 или от 20 до 125 млн⁻¹ по весу. Средневременная концентрация 4,4'-дикарбоксистильбена (DCS) в твердом продукте ТРА предпочтительно составляет менее чем около 6, 4 или 2 млн⁻¹ по весу.

Первый вариант осуществления настоящего изобретения представляет способ автоклавирования для очистки сырой терефталевой кислоты, включающий:

a) получение суспензии частиц сырой терефталевой кислоты, включающей терефталевую кислоту, 4-карбоксибензальдегид и паратолуиловую кислоту, в жидком растворителе, включающем водную уксусную кислоту и каталитическую систему, включающую по меньшей мере одно соединение тяжелого металла;

b) подачу суспензии сырой терефталевой кислоты в первую зону автоклавирования барботажной колонной системы, которая, по существу, не имеет механического перемешивания;

c) нагревание суспензии сырой терефталевой кислоты до температуры от около 150 до около 280°C, либо до поступления в первую зону автоклавирования, либо когда она находится внутри первой зоны автоклавирования;

d) подачу содержащего кислород газа в первую зону автоклавирования, где приведенная скорость газа, поднимающегося вблизи верха первой зоны автоклавирования, составляет величину в диапазоне от около 0,1 до около 8 см/с;

e) по меньшей мере частичное растворение частиц сырой терефталевой кислоты в уксусной кислоте с высвобождением тем самым, по меньшей мере, некоторой части 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты из частиц и подвергание растворенных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты воздействию кислорода для совершения окисления до терефталевой кислоты и для получения суспензии первой ступени автоклава;

f) пропускание суспензии первой ступени автоклава во вторую зону автоклавирования, которая обязательно размещается вертикально под первой зоной автоклавирования и, по существу, не имеет механического перемешивания;

g) подачу содержащего кислород газа в нижнюю часть второй зоны автоклавирования;

причем скорость подачи газа во вторую зону автоклавирования является меньшей, чем скорость подачи в первую зону автоклавирования; и

h) растворение и высвобождение дополнительных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты из частиц и подвергание растворенных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты воздействию кислорода для проведения окисления до терефталевой кислоты и для получения суспензии второй ступени автоклава;

i) необязательно, перемещение суспензии второй ступени автоклава через одну или многие дополнительные зоны автоклавирования, конфигурированные подобно второй зоне автоклавирования и, необязательно, размещенные вертикально под второй зоной автоклавирования;

j) выведение полученной суспензии кристаллической терефталевой кислоты из последней зоны автоклавирования и

k) выделение полученных частиц кристаллической терефталевой кислоты.

Во втором варианте осуществления настоящее изобретение включает систему окислительного автоклавирования, включающую

серию по меньшей мере двух зон окислительного автоклавирования, размещенных по меньшей мере в одном барботажном колонном реакторе;

по меньшей мере один впускной канал для суспензии реактантов, размещенный в нижней части первой зоны автоклавирования;

впускные каналы для подачи газообразного кислорода в первую зону автоклавирования и по мень-

шей мере одну зону в серии после первой зоны;

причем каждый подвод газообразного кислорода предусматривает газораспределительный блок, который подает газообразный кислород в зону в виде потока пузырьков;

выпускной канал для суспензии продуктов у дна по меньшей мере одной барботажной колонны.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение включает систему окислительного автоклавирования, включающую

серию по меньшей мере двух зон окислительного автоклавирования, размещенных вертикально в одном барботажном колонном реакторе;

по меньшей мере один впускной канал для суспензии реактантов, размещенный в нижней части первой самой верхней зоны автоклавирования;

впускные каналы для подачи газообразного кислорода в первую самую верхнюю зону автоклавирования и по меньшей мере одну зону в серии вертикально под первой зоной;

по меньшей мере одну горизонтальную перегородку, размещенную между первой самой верхней зоной и второй зоной вертикально под ней;

по меньшей мере одну горизонтальную перегородку, размещенную между каждыми соответствующими смежными по вертикали зонами, когда более чем одна зона присутствует ниже первой самой верхней зоны;

выпускной канал для суспензии продуктов у дна по меньшей мере одной барботажной колонны,

причем каждый подвод газообразного кислорода предусматривает газораспределительный блок, который подает газообразный кислород в зону в виде потока пузырьков, и

каждая горизонтальная перегородка включает тарелку, имеющую многочисленные сформированные вогнутыми наклонные поверхности с многочисленными открытыми участками.

В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения система окислительного автоклавирования может не предусматривать механическое перемешивание.

Самая верхняя первая зона автоклавирования и дополнительные зоны автоклавирования могут быть сконструированы в виде одного барботажного колонного реактора, в котором соответствующие зоны размещены по вертикали с нижними дополнительными зонами последовательно под самой верхней зоной.

В этом варианте исполнения нагретую суспензию СТА нагнетают в самую верхнюю зону колонного автоклавного реактора, имеющего многочисленные зоны, размещенные вертикально в колонном реакторе, причем каждая зона отделена позиционированными горизонтально устройствами в форме перегородок. Предпочтительно, чтобы самая верхняя зона включала от около 10 до 50%, от 20 до 40%, от 25 до 35% объема всей реакционной среды в резервуаре при нормальном эксплуатационном уровне. Предпочтительно, чтобы резервуар на высоте вершины обеспечивал дополнительный контрольный уравнивающий объем и объем для отведения газа, который равен по меньшей мере около 10, 15, 20% объема всей реакционной среды в резервуаре, когда работа проводится при нормальном эксплуатационном уровне, и также предпочтительно, чтобы промежуток от нормального эксплуатационного уровня до выпускного патрубка отходящего газа составлял по меньшей мере около 1 м, более предпочтительно 2 м выше максимального эксплуатационного уровня. Хотя приведенная скорость газа является очень низкой, и выведение газа обычно не составляет проблемы, в незаполненной части объема для дополнительного предотвращения вспенивания и образования тумана с увлечением суспензии в отходящий газ автоклава могут быть использованы известные в технологии устройства для распыления флегмы и механические устройства принудительного выведения любого типа.

Благодаря довольно низкой мощности перемешивания газом и общей мощности перемешивания, используемых в нижних дополнительных зонах автоклавирования согласно настоящему изобретению, предпочтительным является применение донной части резервуара с конической формой, предпочтительно с углом наклона в обращенной вниз вершине конического дна по меньшей мере около 40, 60, 80° и менее чем около 140, 120, 100°, предпочтительно с выпускным отверстием для выведения суспензии вертикально вниз из обращенной вниз вершины конического дна.

Конструкция перегородки отделяет каждую зону от зоны, размещенной непосредственно ниже по вертикали и выше по вертикали, и каждая перегородка конфигурирована для обеспечения прохода вверх газовых пузырьков и прохода вниз частиц. Самая верхняя зона имеет только нижнюю перегородку, тогда как самая нижняя зона имеет только одну верхнюю перегородку. Каждая промежуточная зона имеет как нижнюю перегородку, так и верхнюю перегородку. Узел перегородки может включать тарелку, имеющую многочисленные сформированные вогнутыми наклонные поверхности с многочисленными открытыми областями.

Открытая область перегородки или перегородок имеет площадь в диапазоне от около 5 до около 75%, более предпочтительно в диапазоне от 10 до 35% общей горизонтальной площади перегородки.

Перегородки устойчивы к загрязнению. Перегородки, имеющие значительную величину площади почти горизонтальной обращенной вверх плоской поверхности, могут быть подвержены загрязнению, где твердые вещества наслаиваются на обращенных вверх поверхностях перегородок, и по мере увели-

чения количества твердых веществ, осажденных на перегородках, куски осажденных твердых веществ могут отделяться от перегородок и падать в сторону дна реактора. Эти куски удаленных твердых веществ могут забивать отверстия в перегородках, вызывая ухудшение режима течения твердых веществ и распределения времени пребывания внутри реактора. Эти куски твердых веществ также могут наслаиваться на дне реактора и могут вызывать ряд проблем, включающих, например, препятствование выведению суспензии со дна автоклава. В одном варианте исполнения перегородка не имеет обращенные вверх плоские наружные поверхности и может быть сформирована из трубообразных материалов, имеющих круглое поперечное сечение. Схематическое изображение одного примера такой перегородки показано в различных проекциях в фиг. 5А и 5В. В фиг. 5А перегородка показана в виде сбоку, тогда как в фиг. 5В перегородка показана в виде сверху.

Если здесь не оговаривается иное, обращенная вверх поверхность представляет собой поверхность, имеющую вектор нормали, выступающий выше горизонтали. В еще одном варианте исполнения, по существу, плоские поверхности небольшой величины могут быть использованы, пока менее чем около 50% общей площади обращенной вверх наружной поверхности перегородки включают, по существу, плоские поверхности, наклоненные под углом менее 35°С от горизонтали. Кроме того, предпочтительно, чтобы обращенные вверх открытые наружные поверхности перегородки имели, по существу, гладкую чистовую отделку, чтобы дополнительно повышать устойчивость к загрязнению. По меньшей мере, значительная часть обращенных вверх открытых наружных поверхностей перегородки или перегородок имеют шероховатость поверхности менее чем около 125 мкм среднеквадратичной величины (RMS), более предпочтительно менее чем около 64 мкм RMS и наиболее предпочтительно менее чем около 32 мкм RMS. В особенности предпочтительны чистовые обработки электрополированием и чистовые обработки гладкими "2В" прокатными вальками.

В еще одном варианте исполнения перегородка может включать многочисленные удлиненные отдельные элементы перегородки. В этом варианте исполнения каждый элемент перегородки сформирован из элемента с L-сечением и представляет собой в особенности перевернутую V-образную обращенную вниз открытую наружную поверхность. Число, величина зазоров и ориентация угла железных элементов перегородки могут быть, по существу, такими же, как описано выше для вышеописанных цилиндрических элементов перегородки.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения перегородка выполнена как серия горизонтальных секций с перевернутым V-образным сечением, разделенных открытыми зазорами. Наклон каждой полки перевернутой "V" составляет около 45°, тем самым обеспечивая возможность перемещения частиц вниз, чтобы проходить через перегородку в режиме плавного течения без закупоривания перегородки. В то же время перемещающиеся вверх воздушные пузырьки могут одновременно проходить через перегородку. Схематическое изображение такой перегородки показано в виде сбоку в фиг. 4А и в виде сверху в фиг. 4В. В показанном в фиг. 4А варианте исполнения продольная ось каждого параллельно протяженного сегмента варьирует от одной перегородки к другой. В фиг. 4А чередующиеся сегменты перегородки могут быть использованы для варьирования параметров потоков твердых веществ и газа, как описано в других местах в этом описании.

Фиг. 5А и 5В показывают перегородку, состоящую из группы параллельно размещенных на расстоянии друг от друга труб, которые в серии в BCR-колонне ориентированы под углами относительно друг друга от одной перегородки к следующей. Хотя фиг. 5А показывает относительную ориентацию как перпендикулярную, перегородки могут быть размещены под другими относительными углами, чтобы варьировать потоки твердых веществ и газа.

В еще одном предпочтительном варианте исполнения перегородка может быть выполнена как серия смежных конусов, имеющих угол схождения конуса приблизительно 45°, и каждый конус открывается в отверстие.

В конструкции перегородки открытая область занимает от около 5 до около 75% общей площади горизонтальной области перегородки, более предпочтительно в диапазоне от 10 до около 35%. Такая конструкция необходима для предотвращения противоточного смешения между смежными по вертикали зонами, в то же время по-прежнему обеспечивая возможность течения вниз частиц и течения вверх воздушных пузырьков.

В дополнение к воздуховпускному каналу первой зоны автоклавирования по меньшей мере одна из нижних дополнительных зон автоклавирования оснащена воздуховпускным каналом, размещенным в нижней части зоны. Каждая промежуточная зона автоклавирования может необязательно включать воздуховпускной канал. В одном варианте осуществления настоящего изобретения все зоны автоклава оснащены воздуховпускными каналами.

Предпочтительно, чтобы каждый впускной канал для подачи воздуха, размещенный в зоне автоклавирования, включал подходящую распылительную систему так, что воздух равномерно распределяется в зону с созданием "пузырькового течения", причем выделяющиеся газовые пузырьки находятся относительно далеко друг от друга по горизонтали и перемещаются вверх с относительно небольшой степенью слияния и схлопывания пузырьков. При надлежащей конструкции распылителя газа часто можно под-

держивать пузырьковое течение до приведенной скорости газа около 4 см/с. BCR, имеющий приведенную скорость газа от около 4 см/с вверх до около 10 см/с, часто действует в переходном режиме гидродинамических характеристик барботажной колонны. Границы этого переходного режима в некоторой мере являются переменными в зависимости от свойств текучей среды и геометрии системы. От приведенной скорости газа около 10 см/с и выше гидродинамические характеристики барботажной колонны все в большей степени смещаются к "эмульсионному" режиму, в котором пузырьки хаотично сливаются, разрушаются и образуют рои пузырьков. В одном варианте осуществления настоящего изобретения распылитель может быть сконструирован в виде звезды или спиц колеса, чтобы создавать эффективный поток пузырьков. Конструкция распылительной системы в отношении размера отверстий, промежутков между ними, углов и т.д. является общеизвестной и может быть спроектирована и получена в промышленном масштабе.

Каждая система распыления воздуха может быть оснащена "промывочной системой" так, чтобы пар и/или маточная жидкость водной уксусной кислоты или пар под высоким давлением (НР) смешивались с воздухом и проходили через распылитель, чтобы предотвращать загрязнение распылителя твердыми веществами. Дополнительное преимущество непрерывного промывания паром состоит в избегании чрезмерных скоростей окисления, когда водная уксусная кислота, содержащая компоненты катализатора, просачивается или иным образом протекает из суспензии внутрь распылительного узла. Конечно, добавленная масса и энергия любой промывной текучей среды должна приниматься во внимание в локальной и общей энергии установки и балансах масс.

Нагретую суспензию СТА пропускают в самую верхнюю зону автоклавирования через впускной канал, размещенный над распылителем воздуха первой, или самой верхней, зоны. Впускной канал СТА и распылитель воздуха первой, или самой верхней, зоны проектируются совместно, чтобы происходило максимальное перемешивание и совместное смешение частиц СТА и воздушных пузырьков, когда нагретые частицы поступают в самую верхнюю зону. Как описывалось ранее, при более высокой температуре терефталевая кислота растворяется с поверхности частиц, и 4-СВА и паратолуиловая кислота, захваченные в частице, высвобождаются в раствор, где взаимодействие с кислородом воздуха приводит к дальнейшему окислению. Этот процесс значительно интенсифицируется при мелких, пористых частицах с высокой площадью поверхности и низкой плотностью согласно настоящему изобретению, и скорость высвобождения частично окисленных примесей является особенно высокой непосредственно после нагревания суспензии.

Величина расхода потока воздуха вносит или инициирует значительную часть энергии перемешивания в трехфазной химической системе, присутствующей в барботажном колонном автоклаве. Общая энергия перемешивания в первой, или самой верхней, зоне главным образом является функцией величины расхода потока воздуха и дисперсионных сил частиц, когда суспензию СТА нагнетают в зону. Значения высоты и диаметра зоны являются важными параметрами технического проектирования, которые должны быть определены с учетом необходимой энергии перемешивания в расчете на единицу объема. Когда диаметр делают меньшим, очевидно, что высота при таком же объеме реакционной среды должна становиться большей. В дополнение, работа VdP перемешивания газом также становится большей вследствие возрастания высоты напора суспензии, которую пересекает объем газового потока. Однако сквозная высота зоны также влияет на время циркуляции при перемешивании, как следует из нелинейной взаимосвязи диаметра колонны с приведенной скоростью газа при регулировании аксиальной скорости подъема суспензии при осевой центральной линии. Эффекты перемешивания, обеспечиваемые подачей воздуха и вносимой частицами энергией в этой зоне, должны достигать желательного суспендирования или перемещения дисперсной твердой фазы так, чтобы достигалось достаточное время пребывания в зоне.

Количество воздуха, подводимого в самую верхнюю, или первую, зону автоклавирования, включающее воздух, вводимый с подаваемой в автоклав суспензией, воздух, поднимающийся из нижних зон автоклавирования, и воздух, подводимый непосредственно в первую, или самую верхнюю, зону, должно поставлять количество кислорода, которое является стехиометрически избыточным в отношении количества, необходимого для окисления 4-СВА и паратолуиловой кислоты, высвобожденных в первой, или самой верхней, зоне, до терефталевой кислоты, должно поддерживать конвективное перемещение суспензии СТА и должно избегать возникновения большого избытка молекулярного кислорода. В принципе цена избыточного молекулярного кислорода во всех зонах автоклава типично представляет собой чрезмерное "выгорание углерода" уксусной кислоты и других окисляемых соединений, присутствующих в суспензии СТА, в отличие от энергии механического сжатия для подачи воздуха.

Авторы настоящего изобретения выяснили, что при представленных условиях автоклавирования подачей газа, поднимающегося в виде пузырькового потока, обеспечивается скорость растворения кислорода в жидкостной фазе, которая может быть сделана достаточно высокой для поддержания желательного окисления растворенных промежуточных продуктов окисления, таких как 4-СВА и паратолуиловая кислота. Это условие подведения растворенного кислорода устраняет необходимость в подаче больших, чем заданные, количеств газа и подведении общей мощности перемешивания для поддержания значения " kLa " коэффициента массопереноса. В барботажных колоннах значение kLa тесно связано с

объемной долей пузырьков, и объемная доля пузырьков более существенно увеличивается приведенной скоростью газа в области пузырькового течения, чем в переходных областях переходного и эмульсионного режима течения. Подведение достаточного растворенного молекулярного кислорода также зависит от величины потребности в этом кислороде, и приведенные здесь изобретения, включающие приготовление и подведение подаваемой в автоклав суспензии СТА, предпочтительную степень нагревания для автоклавирования и промежутков времени между нагреванием и комбинацией с подачей свежего воздуха, также являются важными факторами для поддержания должных концентраций растворенного молекулярного кислорода без прибегания к более высоким мощностям перемешивания газом и общего перемешивания или к большим количествам общей подачи воздуха.

Общая потребность в молекулярном кислороде для желательной конверсии ароматических промежуточных продуктов окисления до продукта ТРА в автоклаве является неожиданно малой. Как правило, стехиометрическая потребность в кислороде для автоклавирования составляет гораздо меньше чем 1% от потребности в молекулярном кислороде для первичного окисления. Конечно, молекулярный кислород, расходуемый при нежелательных реакциях выгорания углерода при автоклавировании, является добавкой, но общий необходимый поток молекулярного кислорода при автоклавировании все же является относительно малым и типично составляющим менее 0,5% молекулярного кислорода, подаваемого на начальное окисление. В результате этого BCR-автоклав, форматированный на надлежащее время пребывания и соответствующий поток молекулярного кислорода, обычно действует на довольно низком уровне в пределах режима однородного пузырькового течения гидродинамических характеристик BCR.

Для цели получения подходящих скоростей kLa массопереноса в сочетании с соответствующими конвективными гидродинамическими характеристиками предпочтительно, чтобы скорости подачи воздуха, геометрия резервуара, температура и давление в системе, приведенные скорости газа и состав суспензии выбирались в пределах раскрытых здесь в разных местах диапазонов так, что усредненная по времени, усредненная по площади доля задержки газа вблизи верха первой, самой верхней зоны BCR-автоклава была более чем около 0,5, 1,0, 1,5% и менее чем около 6, 4, 2%. По меньшей мере в одной последующей вторичной зоне BCR-автоклава предпочтительно, чтобы усредненная по времени, усредненная по площади доля задержки газа вблизи верха первой, самой верхней, зоны BCR-автоклава составляла менее чем около 2, 1, 0,5%.

В соответствии с растворением кислорода растворитель может переходить в паровую фазу внутри воздушных пузырьков, и поднимающиеся пары приводят к насыщенному паром незаполненному объему, содержащему воздух и органические пары. Парциальное давление кислорода может быть довольно высоким в раскрытых диапазонах рабочего давления. Если это не контролируется, пары в незаполненном объеме могут становиться потенциально взрывоопасными, когда содержание кислорода достигает примерно 8 об.%, измеренному после конденсации паров растворителя, и тем самым преобразования измерения кислорода в измерение "на сухой основе", которое соответствует, но является иным, фактической концентрации кислорода при технологических условиях в незаполненном объеме и отходящем газе. Это отслеживание содержания кислорода в незаполненном объеме и регулирование содержания кислорода до уровня менее 6 об.% на сухой основе является предпочтительным из соображений безопасности процесса.

В дополнение с позиции экономичности процесса в отношении выгорания углерода и стоимости подачи воздуха предпочтительно регулировать измеренный на сухой основе молекулярный кислород, остающийся в отходящем газе в незаполненном объеме автоклава, на величину предпочтительно менее 4 об.%, более предпочтительно менее 2 об.% и наиболее предпочтительно менее чем около 1 об.%, все значения на сухой основе. Это дает результативный и эффективный способ контроля желательной конверсии паратолуиловой кислоты и 4-СВА в РТА в балансе с минимизацией выгорания углерода. Когда все зоны автоклавирования размещены вертикально в единственном BCR, это выравнивание производится, начиная с избыточной подачи воздуха в каждую зону и около 4 об.% кислорода на сухой основе в отходящем газе в незаполненном объеме. Затем скорость подачи воздуха в самую нижнюю зону снижают, пока не начнет нежелательно возрастать концентрация 4-СВА в получаемой РТА. Переходя вверх от зоны к зоне, величины подачи воздуха в различные зоны подобным образом отслеживают для согласования конечной концентрации 4-СВА в получаемой РТА относительно сниженной скорости подачи воздуха. Этим путем может быть сведено к минимуму чрезмерное выгорание углерода, в то же время с поддержанием заданной чистоты РТА. Однако обычно имеют место малые вариации всех технологических переменных параметров, так что наиболее точно минимизированный профиль скорости подачи воздуха может не обеспечивать хорошей эксплуатационной стабильности, и столь малое повышение избыточного воздуха может быть предусмотрено в одной или многих зонах для достижения совокупного влияния на содержание кислорода в отходящем газе в незаполненном объеме с доведением до вышеуказанных предпочтительных диапазонов.

Как было указано выше, размещение впускного канала для суспензии и распылителя воздуха в самой верхней зоне автоклава рассчитывается на максимизацию взаимодействия частиц и кислорода сразу же после поступления нагретой суспензии СТА в зону. Согласно определенным вариантам осуществления настоящего изобретения в любой зоне автоклава отсутствует механическое помешивание или пере-

мешивание. Перемешивание и течение внутри каждой зоны контролируется конструкцией конкретной зоны.

Подаваемая в автоклав суспензия предпочтительно выпускается в первую, или самую верхнюю, зону вблизи осевой центральной линии резервуара в положении несколько выше перегородки у нижней части зоны. Как описывается здесь в разных местах, пузырьковое течение в барботажных колоннах с большим диаметром создает значительную естественную циркуляцию конвективного аксиального течения. Жидкостная фаза суспензии внутри центральной сердцевины резервуара течет вверх, и это уравновешивается течением вниз по наружной кольцеобразной области. При пузырьковом течении эта точка перехода течения жидкостной фазы суспензии от сердцевины к кольцеобразной области обычно находится на расстоянии 0,7 величины радиуса резервуара. Впускной канал для суспензии СТА предпочтительно размещается так, что суспензия в значительной мере распределяется горизонтально внутри центральной сердцевины, но без существенного вытекания в наружную область нисходящего потока. Впускной канал для суспензии предпочтительно позиционируют на расстоянии по меньшей мере от около 1 до 2 м выше нижней перегородки с распылителем воздуха, размещенным между впускным каналом для суспензии и нижней перегородкой. Это позиционирование рассчитывается для сокращения доли частиц подаваемой в автоклав суспензии, которые быстрее проходят вниз к перегородке, через перегородку и в нижележащую зону.

Предпочтительное общее время пребывания в первой зоне автоклава может составлять от 10 до 60 мин, предпочтительно от 15 до 50 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 40 мин.

Предпочтительно, чтобы высота первой, самой верхней зоны составляла менее чем около 30, 20, 10 м. Это обеспечивает время сквозного перемешивания в первой самой верхней зоне, надлежащим образом согласующее рекристаллизацию и другие химические кинетические характеристики с профилем скорости аксиальной циркуляции из сердцевины в кольцеобразную область, что достигается раскрытыми здесь очень малыми величинами мощности перемешивания газом и общей мощностью перемешивания. Чтобы увеличить мощность перемешивания газом, обеспечиваемую малыми величинами раскрытого здесь объемного расхода (V) потока газа, предпочтительно, чтобы первые самые верхние зоны имели высоту, которая составляет более чем около 1, 2, 4 м, тем самым увеличивая член dP в значении VdP мощности перемешивания газом. Для повышения приведенной скорости газа и профиля скорости естественной конвективной аксиальной циркуляции суспензии, сделанных возможными при раскрытых здесь малых величинах объемного расхода потока газа, предпочтительно, чтобы первая самая верхняя зона имела внутренний диаметр, который составляет менее чем около 16, 12, 10 м. Чтобы увеличить профиль скорости естественной конвективной аксиальной циркуляции, избегая слишком высокого торможения на стенке, обусловливаемого стенкой резервуара, предпочтительно, чтобы первая самая верхняя зона имела внутренний диаметр, который составляет более чем около 0,5, 1,0, 1,5 м. Для уравнивания этих противоречивых гидродинамических параметров предпочтительно, чтобы первая самая верхняя зона имела отношение диаметра реакционной среды к высоте реакционной среды более чем около 0,5, 1,0, 1,5 к 1 и менее чем около 16, 8, 4 к 1.

В одном варианте исполнения впускной канал трубопровода для подачи суспензии в первую, или самую верхнюю, зону автоклавирования может включать дефлекторный узел, присоединенный к верху вертикальной впускной трубы. Дефлектор может быть в форме приблизительно горизонтальной плоской отбойной пластины, перевернутого отбойного конуса или любой формы, которая улучшает горизонтальное распределение суспензии наружу от конца подводящего трубопровода, более предпочтительно без значительного отклонения вниз в сторону перегородки в нижней части первой, или самой верхней, зоны автоклавирования. Схематическое изображение одного варианта исполнения дефлекторного узла показано в фиг. 6, где дефлектор в виде перевернутого конуса размещен поверх вертикальной впускной трубы для СТА. Угол наклона может варьировать, чтобы оптимизировать распределение суспензии для данной величины расхода поступающего потока и других параметров, связанных с конструкцией оборудования. Как указано выше, энергия, подводимая в систему таким отклонением, добавляется к энергии перемешивания в самой верхней зоне и улучшает хаотичное распределение частиц внутри сердцевинной области зоны.

Необязательно, по меньшей мере одно проточное эжекторное устройство может быть предусмотрено для использования кинетической энергии поступающей подаваемой в автоклав суспензии для иницирования дополнительной циркуляции реакционной среды вблизи конца по меньшей мере одного подводящего трубопровода для подаваемой в автоклав суспензии.

Предпочтительно, чтобы по меньшей мере около 25, 50, 75, 100% величины массового расхода потока подаваемой в автоклав суспензии, выходящей из отверстий подводящего трубопровода в зону подачи автоклава, имели приведенную скорость на соответствующих отверстиях трубопровода более чем по меньшей мере около 1, 3, 5 м/с и менее чем около 70, 50, 30 м/с.

Необязательно, подаваемая в автоклав суспензия может быть разделена на две или более приблизительно одинаковых по величине массового расхода потока части и подводилась в отдельные аксиальные положения. Эти положения подачи суспензии предпочтительно отделены аксиально друг от друга на расстояние, кратное 0,5, 1,0, 1,5 величины внутреннего диаметра резервуара барботажного колонного

автоклава на высотах, где вводится подаваемая в автоклав суспензия. Определенные комбинации состава подаваемой в автоклав суспензии и величины массового расхода потока могут предусматривать выборы скоростей подачи воздуха и диаметров резервуара, которые неадекватно перемешивают в отношении регулирования локальных составов растворенных в жидкостной фазе паратолуиловой кислоты, 4-СВА и молекулярного O_2 вблизи отверстий для подачи суспензии. В таких случаях разделение потока подаваемой в автоклав суспензии и аксиальное разделение отверстий для введения подаваемой в автоклав суспензии сокращает трудности перемешивания, когда используют естественную конвективную циркуляцию в объеме реакционной среды, главным образом обеспечиваемую мощностью перемешивания газом в режиме пузырькового течения. Разделение потока подаваемой в автоклав суспензии может включать измерение течения и элементы контроля изменений течения, возникающих в подводящих трубопроводах, геометрию конструкции подводящего трубопровода, такую как симметрию падения давления вследствие трения, с корректированием различий по высоте, и другие средства, известные в технологии.

Отходящий газ из самой верхней зоны может быть пропущен в систему для извлечения массы, и/или тепловой и/или механической энергии растворителя, как это известно в технологии, или отходящий газ может быть объединен с отходящим газом из систем первичного и/или вторичного окисления для регенерации массы, и/или тепловой и/или механической энергии растворителя.

В зонах ниже самой верхней зоны автоклавирования скорость подачи воздуха и конструкция впускного канала для подведения воздуха являются такими, что создается меньшая аксиальная циркуляция из сердцевины в кольцеобразную область, когда объем поверхностного потока суспензии продолжает протекать вниз. Это является благоприятным с позиции эффективности процесса, поскольку желательно, чтобы частицы проходили через каждую из этих нижних дополнительных зон автоклавирования в режиме приблизительно пробкового течения. Однако даже малые величины приведенной скорости газа глубоко внутри пузырькового течения все же вызывают аксиальную циркуляцию, которая является значительной относительно времени пребывания в BCR-автоклавах для РТА с габаритами промышленного масштаба. Соответственно этому предпочтительным является применение незагрязняющихся перегородок для создания аксиальных подразделений объема автоклава после, более предпочтительно ниже зоны автоклавирования, принимающей подаваемую в автоклав суспензию. Эти перегородки прерывают непрерывность аксиальных циркуляционных потоков вблизи и поперек перегородок, и в некоторых случаях высоты и диаметра зоны перегородки также могут снижать максимальную скорость стимулированных потоков циркуляции из сердцевины в кольцеобразную область между двумя перегородками. Дополнительное подробное описание механической конструкции и физического размещения этих перегородок приведено здесь в других местах.

Как было указано ранее, основная часть подаваемого в автоклав воздуха подводится в первую зону автоклавирования. Так, от 50 до 90 мас.% нагнетаемого в автоклав воздуха могут быть введены в первую зону. Остальное количество может быть распределено между второй и дополнительными зонами автоклавирования в равных долях или в переменных отношениях, регулируемых, как описано здесь в других местах.

Как было описано выше, преимуществом применения барботажных колонных реакторов является сокращение капитальных затрат на оборудование и расходов на текущее энергопотребление, связанное с эксплуатацией и техническим обслуживанием механических мешалок. В сравнении с предшествующей технологией окислительного автоклавирования, например, как в патентном документе US 7393973, варианты осуществления настоящего изобретения могут сократить проектные капиталовложения для системы СТА-автоклава, которая включает очень крупные резервуары, изготовленные из титана оборудование и трубопроводы, более чем на 10000000 долларов в установке, рассчитанной на текущие производительности около 1000 т в год ТРА. Эти экономии являются результатом сочетания главным образом предпочтения многочисленных резервуаров в последовательном соединении единственному резервуару с меньшим общим объемом, без механического перемешивания и без отдельных нагревательных устройств для отдельных резервуаров. Экономия на питании электрических двигателей превышает 300 кВт. Экономия на мощности нагревания суспензии для автоклава превышает 10% благодаря исключению применения испаренного растворителя, без ущерба способности очищать СТА при благоприятных низких температурах. Экономия в плане проектной производительности и эксплуатационных расходов для системы очистки регенерированного промывного фильтрата составляют около 10%.

Патентный документ US 7393973 раскрывает, что механическая энергия для привода автоклавных CSTR-реакторов составляет от 0,2 до 0,8 кВт на куб.м (kWh/m^3) суспензии в реакции автоклавирования. Авторы настоящего изобретения рассчитали, что в существующей системе традиционного CSTR-автоклава с двумя резервуарами равного размера в серии общее потребление энергии на механическое перемешивание и мощность перемешивания газом составляет приблизительно 0,3 Вт/кг. Напротив, расход энергии в BCR-автоклаве согласно настоящему изобретению, обрабатывающем такую же подачу в автоклав, оценивается имеющим только мощность перемешивания газом с величиной около 0,02 Вт/кг. Эта стоимость потребленной энергии в способе согласно настоящему изобретению является значительно более низкой, чем в способах типа CSTR.

Общая высота зон, размещенных для седиментации частиц в режиме подобно пробковому течению

ниже самой верхней зоны автоклавирования, может варьировать от 1,0 до 5,0 размеров длины самой верхней зоны, предпочтительно от 1,5 до 4 размеров длины и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, двукратной величины длины самой верхней зоны. Отношение общей высоты нижних дополнительных зон автоклава к диаметру нижних дополнительных зон автоклава может составлять от 2/1 до 12/1, предпочтительно от 3/1 до 8/1 и наиболее предпочтительно 4/1.

Общее число нижних дополнительных зон автоклавирования определяется числом горизонтальных перегородок, размещенных в колонне для разделения индивидуальных зон. Минимальное число перегородок в автоклаве является таким, при котором колонна содержала бы одну первую самую верхнюю зону автоклавирования с наилучшим перемешиванием и одну нижнюю дополнительную зону автоклавирования с более пробковым течением. Колонна предпочтительно содержит более чем одну перегородку и менее 10 перегородок, предпочтительно от 2 до 8 перегородок и наиболее предпочтительно от 3 до 6 перегородок, создающих соответствующее число нижних дополнительных зон автоклавирования, имеющих пониженную приведенную скорость газа относительно первой самой верхней зоны.

В одном варианте осуществления согласно настоящему изобретению диаметр автоклавной колонны является постоянным от верха до дна. В других вариантах исполнения колонна может быть сконструирована так, что диаметр варьирует от зоны к зоне. Например, диаметр нижних зон может быть меньшим, чем диаметр самой верхней зоны, таким образом, что достигается высокое отношение (H/D) высоты к диаметру, чтобы стимулировать контролируемый проход в режиме пробкового течения через вторичные зоны с минимальной необходимостью в газлифтовом режиме. С другой стороны, самая верхняя зона может быть выполнена имеющей эффективное конвективное перемешивание при меньшей необходимости в газлифтовом режиме.

Как было описано ранее, частицы СТА суспензии, полученной из системы первичного окисления, неоднородны по форме и гранулометрическому составу. Вследствие созревания Оствальда, происходящего в автоклаве, распределение частиц по размеру обычно может быть расширенным и узким, когда твердые вещества продвигаются через зоны автоклавирования. Авторы настоящего изобретения выяснили, что для эффективного проведения автоклавирования согласно настоящему изобретению, должна приниматься во внимание взаимосвязь между размером частиц и морфологией и скоростью седиментации. Температура автоклавирования может быть важным параметром в пределах такого рассмотрения. Авторы настоящего изобретения выяснили, что более высокие температуры автоклавирования приводят к увеличенному размеру частиц. Например, автоклавирование при температурах приблизительно от 240 до 260°C может иметь результатом частицы величиной приблизительно 200 мкм, и частицы с таким размером проявляют гораздо более высокую скорость седиментации, даже когда осаждение затрудняется нахождением в суспензии с долей твердых веществ, как здесь раскрыто.

Соответственно этому в предпочтительных вариантах осуществления изобретения температура автоклавирования в каждой из зон находится в диапазоне приблизительно от 180 до 230°C, предпочтительно от 190 до 220°C и наиболее предпочтительно от 200 до 210°C.

Необязательно, первая самая верхняя зона автоклавирования может работать либо при более высокой температуре, или при более низкой температуре, чем по меньшей мере одна из последующих зон автоклавирования, при разности температур около 40, 20, 10, 5°C. Эта разность температур может быть полезна для согласования удаления промежуточных продуктов окисления, например, 4-СВА, с реакциями выгорания углерода и/или достигаемым распределением частиц по размеру. Нагревание последующей зоны может быть выполнено с использованием любого из раскрытых здесь способов нагревания. Охлаждение последующей зоны может быть проведено добавлением массы жидкого охлаждающего растворителя, на теплообменных поверхностях, предпочтительно механически шабренных поверхностях, с использованием охлаждающей текучей среды и испарительным охлаждением, включающим подачу газа и снижение давления, при условии, что другие аспекты изобретения, относящиеся к приведенным скоростям газа, давлениям в системе и рабочим температурам, поддерживаются в раскрытых диапазонах.

Твердый продукт РТА, образованный автоклавированием с использованием одного или многих раскрытых здесь вариантов осуществления изобретения, предпочтительно включает главным образом частицы, имеющие средний размер частиц, который представляет собой $D(4,3)$ по меньшей мере около 30 мкм, более предпочтительно в диапазоне от около 35 до около 200 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от около 40 до около 160 мкм и наиболее предпочтительно в диапазоне от 45 до 125 мкм. Твердый продукт ТРА главным образом включает частицы, имеющие измеренное значение $D(v, 0,1)$ в диапазоне от около 5 до около 60 мкм, более предпочтительно в диапазоне от около 10 до около 50 мкм и наиболее предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 мкм. Твердый продукт ТРА главным образом включает частицы, имеющие измеренное значение медианного размера частиц, которое представляет собой $D(v, 0,5)$, в диапазоне от около 25 до около 160 мкм, более предпочтительно в диапазоне от около 30 до около 100 мкм и наиболее предпочтительно в диапазоне от 35 до 80 мкм. Твердый продукт ТРА главным образом включает частицы, имеющие измеренное значение $D(v, 0,9)$, в диапазоне от около 40 до около 300 мкм, более предпочтительно в диапазоне от около 60 до около 250 мкм и наиболее предпочтительно в диапазоне от 80 до 200 мкм. Твердый продукт ТРА главным образом включает частицы, имеющие из-

меренное значение относительного распределения частиц по размеру в диапазоне от около 0,6 до около 5,0, более предпочтительно в диапазоне от около 0,9 до около 4,0 и наиболее предпочтительно в диапазоне от 1,2 до 2,5. Твердый продукт ТРА главным образом включает частицы, имеющие среднюю удельную площадь поверхности по ВЕТ менее чем около $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно в диапазоне от около $0,005$ до около $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ и наиболее предпочтительно в диапазоне от $0,01$ до $0,18 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ввиду очень низкой мощности перемешивания газом и общей мощности перемешивания, используемых в настоящем изобретении, предпочтительно, чтобы комбинацию распределения твердых частиц по размеру, доли твердых веществ в суспензии и состава жидкостной среды, температуру и давление выбирали для обеспечения следующих диапазонов скорости седиментации. Предпочтительно, чтобы скорость незатрудненной седиментации при среднем $D(4,3)$ размере частиц РТА, выходящих из зон автоклавирования, была менее чем около 120, 100, 80 м/ч. Вместо физического измерения фактических технологических условий с использованием отделенных индивидуальных частиц подходящего размера, эта скорость незатрудненной седиментации может быть рассчитана с использованием закона Стокса при допущении сферической формы частиц, как это известно в технологии. В дополнение предпочтительно, чтобы скорость затрудненной седиментации суспензии частиц РТА, выходящих из зон автоклавирования, была менее чем около 30, 20, 10 м/ч. Вместо физического измерения фактических технологических условий, эта скорость затрудненной седиментации может быть рассчитана умножением вышеуказанной рассчитанной по закону Стокса конечной скорости седиментации со средним $D(4,3)$ размером частиц на поправочный коэффициент концентрации суспензии, который часто называется методом Ричардсона и Заки, где эpsilon представляет жидкостную объемную фракцию в суспензии

Скорость затрудненной седиментации = скорость по закону Стокса * ϵ^2 * $\epsilon^{2,65}$.

Выпускной канал для отходящего газа на верху самой верхней зоны может быть оснащен системой мониторинга кислорода для определения содержания кислорода. Выпускной канал для отходящего газа может передавать отходящий газ в систему конденсатора для извлечения испаренного растворителя и других присутствующих летучих органических материалов, и может возвращать рециркуляцией отходящий газ в систему первичного окисления.

Барботажный колонный автоклав согласно настоящему изобретению может иметь от 1 до 5 нижних вторичных зон ниже самой верхней зоны. Общая высота колонны может составлять от 16 до 40 м, предпочтительно от 20 до 30 м и наиболее предпочтительно от 22 до 28 м. Диаметр колонны может быть от 1,0 до 8,0 м, предпочтительно от 2,0 до 6,0 м и наиболее предпочтительно приблизительно от 3,0 до 5,0 м.

Длина самой верхней зоны по вертикали может быть от 4 до 12 м, предпочтительно от 6 до 10 м и наиболее предпочтительно приблизительно 8 м. Длины нижних зон автоклавирования по вертикали могут составлять от 2 до 6 м, и фактическая конструкция будет основываться на максимальном характере пробкового течения в нижних зонах.

Каждая зона может иметь одинаковый диаметр, или согласно специальным параметрам конструкции диаметр может варьировать от зоны к зоне. Например, как показано в фиг. 3, диаметр самой верхней зоны автоклавирования может быть больше, чем диаметр нижних зон. Число зон определяется числом размещенных в колонне перегородок. В любой из зон нет необходимости ни в каких устройствах механического перемешивания. Конструкция перегородок была приведена ранее в описании варианта исполнения способа.

Система получения РТА согласно варианту исполнения с одиночным BCR в соответствии с настоящим изобретением схематически показана в фиг. 1. Согласно технологическому маршруту поток суспензии СТА, полученной из системы первичного окисления, содержащей блок BCR первичного окисления и блок BCR вторичного окисления, нагнетают в самую верхнюю зону BCR, содержащего пять размещенных вертикально зон, разделенных горизонтальными перегородками. Размещение по выбору устройств нагнетания воздуха для первой зоны обозначено положениями НРА1, тогда как положения НРА2 являются необязательными устройствами нагнетания воздуха для второй и последующих зон автоклавирования ниже по вертикали первой зоны автоклавирования. В каждом случае один или многие из выпускных каналов НРА1 и НРА2 могут присутствовать в указанных положениях.

В альтернативном подходе в еще одном варианте исполнения могут быть использованы два или более BCR-реактора, в которых первый резервуар соответствует самой верхней зоне автоклава, первоначально принимающей подаваемую в автоклав суспензию, и второй BCR-реактор, принимающий обработанную суспензию из первого BCR. Поскольку капитальные затраты на BCR значительно меньше, чем на CSTR, такая двухколонная система является экономически выгодной.

Согласно этому варианту осуществления настоящего изобретения последовательные зоны могут быть разделены на две или более барботажные колонны в последовательном соединении, причем первый BCR конфигурирован для более конвективного перемешивания, как было описано выше для первой самой верхней зоны автоклавирования единой BCR-системы, и последующие один или многие блоки BCR выполнены имеющими значения RTD, более тесно приближенные к проходу в подобном пробковом течении режиме частиц суспензии, как описано для нижних дополнительных зон автоклавирования. Таким образом, настоящее изобретение также включает систему барботажного колонного автоклавирования, включающую

первый блок BCR, конфигурированный для конвективного течения; и по меньшей мере один блок BCR, конфигурированный для пробкового течения в серии после первого блока BCR;

причем первый блок BCR включает

впускной канал для суспензии в положении нижней четверти по вертикали колонны;

впускной канал для содержащего кислород газа ниже впускного канала для суспензии;

выпускной канал для суспензии у дна колонны;

выпускной канал для отходящего газа на верху колонны, оснащенный устройством мониторинга содержания кислорода; и

необязательно, горизонтальную перегородку между газовпускным каналом и выпускным каналом для суспензии;

причем по меньшей мере один второй блок BCR включает

от 1 до 5 разделенных по горизонтали зон, причем каждая зона необязательно оснащена газовпускным каналом для кислорода;

горизонтальные перегородки между каждой зоной;

впускной канал для суспензии в самой верхней зоне и

выпускной канал для суспензии у дна блока BCR;

причем по меньшей мере одна зона оснащена газовпускным каналом для кислорода.

Согласно этому варианту осуществления изобретения конструкция и порядок размещения подачи в автоклав и газовпускного канала для кислорода для первой, самой верхней, зоны в варианте исполнения одиночного BCR также применимы к варианту исполнения конструкции и размещения первого BCR из многочисленных BCR. Подобным образом, описание конструкции и порядка размещения для второй или более зон вертикально под первой, самой верхней, зоной в системе одиночного BCR применимо ко второму и необязательно последующим BCR в системе из многочисленных BCR.

В дополнительном варианте исполнения система барботажного колонного автоклавирования, имеющая по меньшей мере два блока BCR, не предусматривает механическое перемешивание. Первый блок конфигурирован для оптимизации конвективного течения, имеющий высоту по меньшей мере 8 м и отношение H/D 4 или менее, предпочтительно отношение H/D 3 или менее и наиболее предпочтительно отношение H/D около 2.

Первый блок BCR рассчитан имеющим конвективное течение, в котором центральная сердцевина восходящего пузырькового течения уравнивается наружным нисходящим течением в кольцеобразной области. Впускной канал для суспензии СТА выполнен так, что суспензия быстро распределяется внутри центральной сердцевины без вытекания в наружную область нисходящего течения, где нижняя четверть BCR находится приблизительно в 1 или 2 м выше распылителя воздуха, размещенного между впускным каналом для суспензии и выпускным каналом для суспензии у дна BCR. Как описано выше, это позиционирование рассчитано на максимизацию течения частиц вверх в центральной сердцевинной области, где взаимодействие с кислородом является наибольшим перед тем, как частицы перемещаются вниз к выпускному каналу для суспензии.

Распылитель может быть выполнен в виде звезды или спиц колеса, чтобы эффективно создавать пузырьковое течение.

Конструкция распылительной системы в отношении размера отверстий, промежутков между ними, углов и т.д. является общеизвестной и может быть спроектирована и получена в промышленном масштабе.

Система распыления воздуха может быть оснащена "промывочной системой" так, чтобы пар и/или кислотная промывная жидкость под высоким давлением (HP) смешивались с воздухом и проходили через распылитель, чтобы предотвращать загрязнение распылителя твердыми веществами.

Выпускной канал для отходящего газа на верху блока BCR может быть оснащен системой мониторинга кислорода для определения содержания кислорода. Выпускной канал для отходящего газа может передавать отходящий газ в систему конденсатора для извлечения испаренного растворителя и других присутствующих летучих органических материалов и может возвращать рециркуляцией отходящий газ в систему первичного окисления.

Перегородка, такая, как описано выше, может быть размещена ниже распылителя воздуха и выпускного канала для суспензии.

Выпускной канал для суспензии соединен с самой верхней зоной второго блока BCR перепускным трубопроводом, необязательно имеющим перекачивающее насосное устройство. Как описано, второй блок BCR рассчитан на пробковое течение, и может иметь от 1 до 5 разделенных по горизонтали зон, отделенных друг от друга перегородками, как описано ранее. По меньшей мере одна зона второго блока BCR оснащена впускным каналом для воздуха, и каждая зона необязательно может быть независимо оборудована распылителем воздуха. Общая высота второго блока BCR может быть от 16 до 40 м, предпочтительно от 20 до 30 м и наиболее предпочтительно от 22 до 28 м. Диаметр колонны может быть от 1,0 до 8,0 м, предпочтительно от 2,0 до 6,0 м и наиболее предпочтительно приблизительно от 3,0 до 5,0 м.

Длины по вертикали индивидуальных зон с пробковым течением могут составлять от 2 до 6 м, и

фактическая конструкция будет основываться на оптимальном характере пробкового течения в зонах.

Каждая зона может иметь одинаковый диаметр, или согласно специальным параметрам конструкции диаметр может варьировать от зоны к зоне. Число зон определяется числом размещенных в колонне перегородок. В любой из зон нет необходимости ни в каких устройствах механического перемешивания. Однако в системах, модифицированных согласно настоящему изобретению, может присутствовать механическое перемешивание.

Схематическое изображение системы двух BCR для автоклавирования согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения показано в фиг. 2. На этом изображении не повторена система первичного окисления, как показанная в фиг. 1. Как в фиг. 1, необязательное размещение узлов нагнетания воздуха для первой зоны BCR обозначено положениями НРА1, тогда как положения НРА2 являются необязательными узлами нагнетания воздуха для второй и последующих зон автоклавирования BCR. В каждом случае один или многие из впускных каналов НРА1 и НРА2 могут присутствовать в указанных положениях.

Как было описано ранее, суспензия СТА может быть нагрета в теплообменном блоке перед поступлением в BCR или может быть нагрета внутри BCR.

Дополнительные преимущества и другие признаки настоящего изобретения станут очевидными имеющим обычную в этой области технологии квалификацию специалистам после изучения вышеприведенного описания или могут быть выяснены при практическом исполнении настоящего изобретения. Преимущества настоящего изобретения могут быть реализованы и получены, как, в частности, указано в пунктах прилагаемой формулы изобретения. Как будет понятно, настоящее изобретение допускает другие и отличные варианты осуществления, и его некоторые подробности могут быть модифицированы без выхода за пределы сути настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система окислительного автоклавирования для очистки терефталевой кислоты, включающая серию по меньшей мере двух зон окислительного автоклавирования, размещенных по вертикали в одном барботажном колонном реакторе (BCR);
 - впускной канал для реактантов, размещенный в нижней части первой самой верхней зоны автоклавирования;
 - впускные каналы для подачи газообразного кислорода в первую самую верхнюю зону автоклавирования и по меньшей мере одну зону в серии по вертикали ниже первой самой верхней зоны;
 - по меньшей мере одну горизонтальную перегородку, размещенную между первой самой верхней зоной и второй зоной вертикально под ней;
 - по меньшей мере одну горизонтальную перегородку, размещенную между каждыми соответствующими смежными по вертикали зонами, когда более чем одна зона присутствует ниже первой самой верхней зоны;
 - выпускной канал для суспензии продуктов у дна по меньшей мере одной барботажной колонны, причем упомянутая система окислительного автоклавирования расположена ниже по потоку реакционной среды относительно реактора первичного окисления и выполнена с возможностью приема сырого продукта реакции из упомянутого реактора первичного окисления,
 - каждый подвод газообразного кислорода предусматривает газораспределительный блок, который подает газообразный кислород в зону в виде потока пузырьков, имеющего приведенную скорость движения газа вверх от 4 до 10 см/с, и
 - каждая горизонтальная перегородка включает тарелку, имеющую многочисленные сформированные вогнутыми наклонными поверхностями с многочисленными открытыми участками, выполненными таким образом, что менее 50% общей площади обращенной вверх наружной поверхности горизонтальной перегородки включают плоские поверхности, наклоненные под углом менее 35° от горизонтали, и
 - упомянутая серия по меньшей мере двух зон окислительного автоклавирования, размещенных по вертикали в одном барботажном колонном реакторе, свободна от механического перемешивания.
2. Система окисления по п.1, дополнительно включающая выпускной канал для отходящего газа, имеющий систему мониторинга содержания кислорода.
3. Система окисления по п.1, в которой общая высота барботажной колонны составляет от 16 до 40 м.
4. Система окисления по п.1, в которой диаметр всех зон является одинаковым и составляет от 1,0 до 8,0 м.
5. Система окисления по п.1, включающая от 3 до 5 зон, размещенных вертикально под первой самой верхней зоной.
6. Система окисления по п.1, в которой отношение высоты к диаметру первой самой верхней зоны составляет от 1/1 до 4/1.
7. Система окисления по п.1, в которой горизонтальная перегородка включает многочисленные размещенные сбоку друг от друга элементы перегородки.
8. Система окисления по п.7, в которой размещенные сбоку друг от друга элементы перегородки в

каждом случае включают, по существу, цилиндрическую открытую наружу поверхность.

9. Система окисления по п.1, в которой горизонтальная перегородка включает обращенную вверх открытую наружу поверхность в перевернутой V-образной форме.

10. Система окисления по п.1, в которой горизонтальная перегородка включает открытую область от 25 до 75% от общей горизонтальной площади перегородки.

11. Способ очистки сырой терефталевой кислоты, осуществляемый в системе по п.1, включающий:

а) получение подаваемой в автоклав суспензии частиц сырой терефталевой кислоты (СТА), включающей терефталевую кислоту, 4-карбоксибензальдегид и паратолуиловую кислоту, в жидком растворе, состоящем из водной уксусной кислоты и каталитической системы, включающей по меньшей мере одну соль кобальта и по меньшей мере одну соль марганца;

б) подачу суспензии сырой терефталевой кислоты в первую зону автоклавирования барботажной колонной системы;

в) нагревание суспензии сырой терефталевой кислоты до температуры от около 150 до около 280°C, либо до поступления в первую зону автоклавирования, либо когда она находится внутри первой зоны автоклавирования;

г) подачу газообразного кислорода в первую зону автоклавирования, где приведенная скорость газа, поднимающегося вблизи верха первой зоны автоклавирования, составляет величину в диапазоне от около 0,1 до около 8 см/с;

д) по меньшей мере, частичное растворение частиц сырой терефталевой кислоты в уксусной кислоте с высвобождением тем самым, по меньшей мере, некоторой части 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты из частиц и подвергание растворенных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты воздействию кислорода для совершения окисления до терефталевой кислоты и для получения суспензии первой ступени автоклава;

е) пропускание суспензии первой ступени автоклава во вторую зону автоклавирования, которая обязательно размещается вертикально под первой зоной автоклавирования;

ж) подачу газообразного кислорода в нижнюю часть второй зоны автоклавирования;

з) причем скорость подачи газообразного кислорода во вторую зону автоклавирования является меньшей, чем скорость подачи в первую зону автоклавирования; и

и) растворение и высвобождение дополнительных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты из частиц и подвергание растворенных 4-карбоксибензальдегида и паратолуиловой кислоты воздействию кислорода для проведения дополнительного окисления до терефталевой кислоты и для получения суспензии второй ступени автоклава;

к) перемещение суспензии второй ступени автоклава через одну или многие дополнительные зоны автоклавирования, конфигурированные подобно второй зоне автоклавирования и, необязательно, размещенные вертикально под второй зоной автоклавирования;

л) выведение полученной суспензии кристаллической терефталевой кислоты из последней зоны автоклавирования и

м) выделение полученных частиц кристаллической терефталевой кислоты.

12. Способ по п.11, в котором приведенная скорость газа, поднимающегося во второй зоне автоклавирования, составляет менее 1 см/с.

13. Способ по п.11, в котором средний размер частиц сырой терефталевой кислоты составляет от 20 до 150 мкм.

14. Способ по п.11, в котором удельная площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (ВЕТ) сырой терефталевой кислоты составляет от 0,6 до 4,0 м²/г.

15. Способ по п.11, в котором время удержания частиц в первой зоне автоклавирования составляет от 10 до 60 мин.

16. Способ по п.11, в котором температура суспензии СТА внутри первой зоны автоклавирования составляет от 180 до 230°C.

17. Способ по п.11, в котором температура по меньшей мере одной зоны автоклавирования является по меньшей мере на 10°C более высокой, чем температура суспензии СТА, когда получена из системы первичного окисления.

18. Способ по п.11, в котором общее время пребывания частиц терефталевой кислоты в первой и второй зонах автоклавирования составляет от 60 до 120 мин.

19. Способ по п.11, в котором содержание кислорода в отходящем газе составляет 6 об.% или менее согласно измерению на вес сухого газа.

20. Способ по п.11, в котором средний размер частиц терефталевой кислоты на выходе из автоклавирования составляет от 60 до 100 мкм.

21. Способ по п.11, в котором мощность перемешивания газом, суммированная для всех зон автоклавирования, составляет менее чем около 0,2 Вт/кг суспензии.

22. Способ по п.21, в котором мощность перемешивания газом, суммированная для всех зон автоклавирования, составляет менее чем около 0,05 Вт/кг суспензии.

23. Способ по п.11, в котором максимальная усредненная по времени, усредненная по площади задержка пузырьков внутри барботажной колонны составляет менее чем около 6%.

24. Способ по п.11, в котором максимальная усредненная по времени, усредненная по площади задержка пузырьков внутри по меньшей мере одной зоны барботажной колонны составляет менее чем около 2%.

25. Способ по п.11, в котором общее значение распределения времени пребывания (RTD) автоклавирования для каждой из твердой, жидкостной и объединенной фаз суспензии имеет значение суммарной массовой доли (SMF(0,5)) менее чем около 0,35 и SMF(1,5) более чем около 0,80.

26. Способ по п.11, в котором по меньшей мере около 25% подводимого молекулярного кислорода для первой зоны автоклавирования смешиваются с суспензией СТА в течение около 8 мин после того, как подаваемая в автоклав суспензия была нагрета до температуры по меньшей мере на 10°C выше температуры на выходе из начального окисления.

27. Способ по п.11, в котором по меньшей мере около 25% подводимого молекулярного кислорода для первой зоны автоклавирования подаются в первую зону автоклавирования смешанными с подаваемой в автоклав суспензией.

28. Способ по п.11, в котором температура по меньшей мере около 50% подаваемой в автоклав суспензии повышается по меньшей мере примерно на 10°C с использованием по меньшей мере одного бесконтактного теплообменного устройства, размещенного снаружи барботажной колонны.

29. Способ по п.28, в котором по меньшей мере около 25% подводимого молекулярного кислорода для первой зоны автоклавирования смешиваются с подаваемой в автоклав суспензией перед выходом из внешнего теплообменника.

30. Барботажная колонная автоклавная система, входящая в систему окислительного автоклавирования по п.1, предназначенная для очистки терефталевой кислоты, включающая

первый блок барботажного колонного реактора (BCR-блок), конфигурированный для конвективного течения; и

по меньшей мере один BCR-блок, конфигурированный для течения в пробковом режиме, в серии после первого BCR-блока;

причем упомянутая барботажная колонная автоклавная система расположена ниже по потоку реакционной среды относительно реактора первичного окисления и выполнена с возможностью приема сырого продукта реакции из упомянутого реактора первичного окисления,

первый BCR-блок включает

впускной канал для суспензии в центральном по вертикали положении колонны;

впускной канал для кислородсодержащего газа ниже впускного канала для суспензии;

выпускной канал для суспензии у дна колонны;

выпускной канал для отходящего газа у верха колонны, оснащенный устройством для мониторинга содержания кислорода; и

горизонтальную перегородку между газовпускным каналом и выпускным каналом для суспензии;

причем по меньшей мере один второй BCR-блок включает

от 1 до 5 разделенных по горизонтали зон;

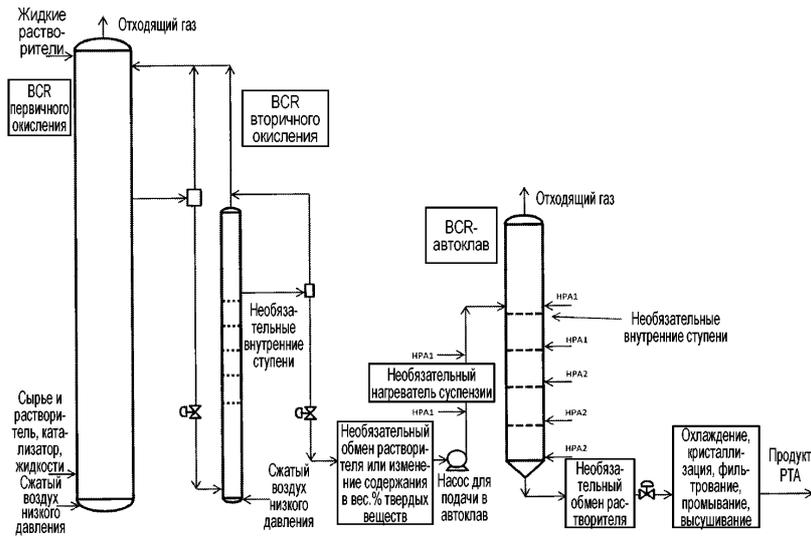
горизонтальные перегородки между каждой зоной, при этом каждая горизонтальная перегородка включает тарелку, имеющую многочисленные сформированные вогнутыми наклонными поверхностями с многочисленными открытыми участками, выполненными таким образом, что менее 50% общей площади обращенной вверх наружной поверхности горизонтальной перегородки включают плоские поверхности, наклоненные под углом менее 35° от горизонтали;

впускной канал для суспензии в самой верхней зоне и

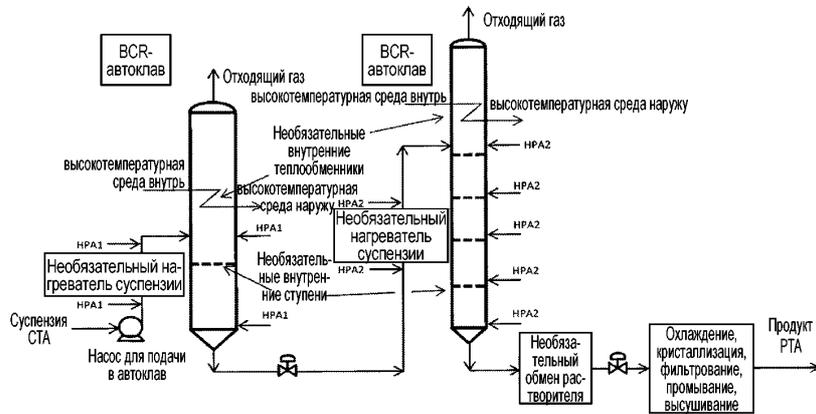
выпускной канал для суспензии у дна BCR-блока;

причем по меньшей мере одна зона оснащена газовпускным каналом для кислорода, который подает газообразный кислород в упомянутую зону в виде потока пузырьков, имеющего приведенную скорость движения газа вверх от 4 до 10 см/с,

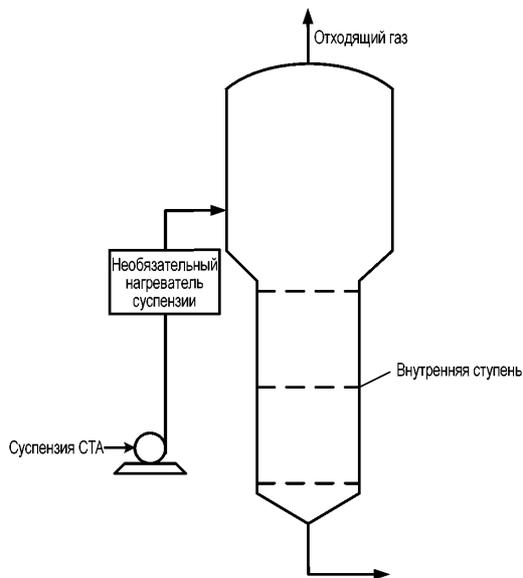
при этом каждый BCR-блок системы свободен от механического перемешивания.



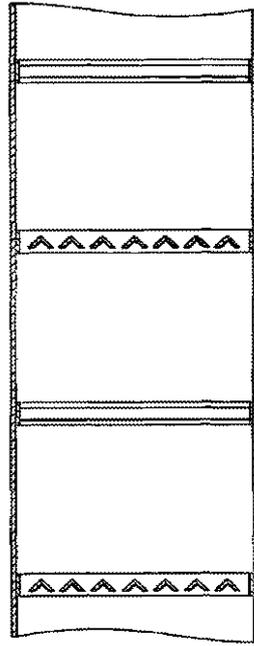
Фиг. 1



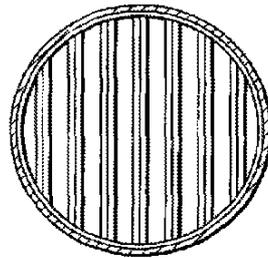
Фиг. 2



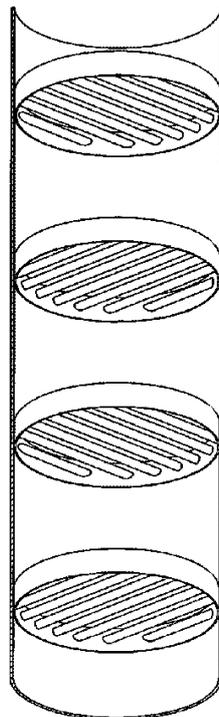
Фиг. 3



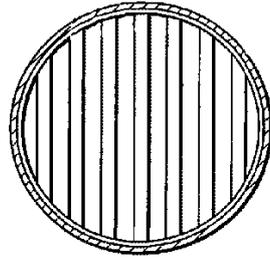
Фиг. 4А



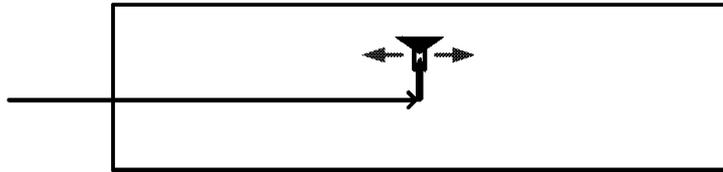
Фиг. 4В



Фиг. 5А



Фиг. 5В



Фиг. 6

