

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 246**

51 Int. Cl.:
B01J 19/24 (2006.01)
B01J 10/00 (2006.01)
B01F 3/04 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05792896 .2**
96 Fecha de presentación: **29.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1786555**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **OXIDACIÓN EN FASE LÍQUIDA OPTIMIZADA EN UN REACTOR DE COLUMNA DE BURBUJEO.**

30 Prioridad:
02.09.2004 US 606785 P
29.11.2004 US 631315 P
16.06.2005 US 154484

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.
Ricardo Margain No. 444 Torre sur, Piso 16 Col.
Valle del Campestre 66265 San Pedro Garza
García
Nuevo Leon (81) 8748-1500, MX

72 Inventor/es:
WONDERS, Alan, George;
JENKINS, Howard Wood;
PARTIN, Lee, Reynolds;
STRASSER, Wayne, Scott y
DE VREEDE, Marcel

74 Agente/Representante:
Polo Flores, Carlos

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 376 246 T3

DESCRIPCIÓN

Oxidación en fase líquida optimizada en un reactor de columna de burbujeo

5 CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere generalmente a un procedimiento para la oxidación catalítica en fase líquida de un compuesto aromático. Un aspecto de la invención se refiere a la oxidación parcial de un compuesto aromático de dialquilo (por ejemplo, para-xileno) para producir un ácido dicarboxílico aromático bruto (por ejemplo, ácido tereftálico bruto), que luego puede someterse a purificación y separación. Otro aspecto de la invención se refiere a un reactor de columna de burbujeo mejorado que proporciona un procedimiento de oxidación en fase líquida más eficaz y económico.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las reacciones de oxidación en fase líquida se emplean en una variedad de procedimientos comerciales existentes. Por ejemplo, la oxidación en fase líquida se usa actualmente para la oxidación de aldehídos a ácidos (por ejemplo, propionaldehído a ácido propiónico), la oxidación de ciclohexano a ácido adipico y la oxidación de compuestos aromáticos de alquilo a alcoholes, ácidos o diácidos. Un procedimiento de oxidación comercial particularmente significativo en la última categoría (oxidación de compuestos aromáticos de alquilo) es la oxidación parcial catalítica en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico. El ácido tereftálico es un compuesto importante con una variedad de aplicaciones. El uso primario del ácido tereftálico es como materia prima en la producción de poli(tereftalato de etileno) (PET). El PET es un plástico muy conocido usado en grandes cantidades en todo el mundo para fabricar productos tales como botellas, fibras y envases.

25 En un procedimiento de oxidación en fase líquida típico, que incluye la oxidación parcial de para-xileno a ácido tereftálico, una corriente de alimentación en fase líquida y una corriente de oxidante en fase gaseosa se introducen en un reactor y forman un medio de reacción multifásico en el reactor. La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor contiene al menos un compuesto orgánico oxidable (por ejemplo, para-xileno), mientras que la corriente de oxidante en fase gaseosa contiene oxígeno molecular. Al menos una parte del oxígeno molecular introducido en el reactor como gas se disuelve en la fase líquida del medio de reacción para proporcionar la disponibilidad del oxígeno para la reacción en fase líquida. Si la fase líquida del medio de reacción multifásico contiene una concentración insuficiente de oxígeno molecular (es decir, si ciertas porciones del medio de reacción están "privadas de oxígeno"), reacciones secundarias no deseadas pueden generar impurezas y/o las reacciones previstas pueden retardarse en velocidad. Si la fase líquida del medio de reacción contiene demasiado poco compuesto oxidable, la tasa de reacción puede ralentizarse indeseablemente. Además, si la fase líquida del medio de reacción contiene una concentración en exceso del compuesto oxidable, reacciones secundarias no deseadas adicionales pueden generar impurezas.

40 Los reactores de oxidación en fase líquida convencionales están equipados con medios de agitación para mezclar el medio de reacción multifásico contenido en su interior. La agitación del medio de reacción se facilita en un esfuerzo por promover la disolución de oxígeno molecular en la fase líquida del medio de reacción, mantener concentraciones relativamente uniformes de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción y mantener concentraciones relativamente uniformes del compuesto orgánico oxidable en la fase líquida del medio de reacción.

45 La agitación del medio de reacción que se somete a oxidación en fase líquida se proporciona frecuentemente por medios de agitación mecánicos en recipientes tales como, por ejemplo, reactores de tanque con agitación continua (CSTR). Aunque los CSTR pueden proporcionar mezclado continuo del medio de reacción, los CSTR tienen varios inconvenientes. Por ejemplo, los CSTR tienen un coste de capital relativamente alto debido a su requisito de motores caros, rodamientos y ejes de accionamiento impermeabilizados a los fluidos, y/o mecanismos de agitación complejos. Además, los componentes mecánicos de rotación y/u oscilación de los CSTR convencionales requieren un mantenimiento regular. Los tiempos de trabajo y de parada asociados a tal mantenimiento se añaden al coste de operación de los CSTR. Sin embargo, incluso con mantenimiento regular, los sistemas de agitación mecánicos empleados en los CSTR son propensos al fallo mecánico y pueden requerir sustitución durante periodos de tiempo relativamente cortos.

55 Los reactores de columna de burbujeo proporcionan una alternativa atractiva a los CSTR y otros reactores de oxidación mecánicamente agitados. Los reactores de columna de burbujeo proporcionan agitación del medio de reacción sin requerir equipo mecánico caro y poco fidedigno. Los reactores de columna de burbujeo normalmente incluyen una zona de reacción vertical alargada dentro de la que está contenido el medio de reacción. La agitación del medio de reacción en la zona de reacción se proporciona principalmente por la flotabilidad natural de las burbujas de gas que suben a través de la fase líquida del medio de reacción. Esta agitación por flotabilidad natural

proporcionada en los reactores de columna de burbujeo reduce los costes de capital y de mantenimiento con respecto a los reactores mecánicamente agitados. Además, la ausencia sustancial de partes mecánicas en movimiento asociadas a los reactores de columna de burbujeo proporciona un sistema de oxidación que es menos propenso al fallo mecánico que los reactores mecánicamente agitados.

Si la oxidación parcial en fase líquida del para-xileno se lleva a cabo en un reactor de oxidación convencional (CSTR o columna de burbujeo), la extracción de producto del reactor es normalmente una suspensión que comprende ácido tereftálico bruto (CTA) y disolución madre. El CTA contiene niveles relativamente altos de impurezas (por ejemplo, 4-carboxibenzaldehído, ácido para-toluico, fluorenonas; y otros cuerpos de color) que lo hacen inadecuado como materia prima para la producción de PET. Por tanto, el CTA producido en reactores de oxidación convencionales es normalmente sometido a un procedimiento de purificación que convierte el CTA en ácido tereftálico purificado (PTA) adecuado para preparar PET.

Un procedimiento de purificación típico para convertir CTA en PTA incluye las siguientes etapas: (1) sustituir las disolución madre de la suspensión que contiene CTA con agua, (2) calentar la suspensión de CTA/agua para disolver el CTA en agua, (3) hidrogenar catalíticamente la disolución de CTA/agua para convertir las impurezas en compuestos más deseables y/o fácilmente separables, (4) precipitar el PTA resultante de la disolución hidrogenada mediante múltiples etapas de cristalización, y (5) separar el PTA cristalizado de los restantes líquidos. Aunque es eficaz, este tipo de procedimiento de purificación convencional puede ser muy caro. Los factores individuales que contribuyen al alto coste de los procedimientos de purificación de CTA convencionales incluyen, por ejemplo, la energía térmica requerida para promover la disolución del CTA en agua, el catalizador requerido para la hidrogenación, la corriente de hidrógeno requerida para la hidrogenación, la pérdida de rendimiento producida por la hidrogenación de algo de ácido tereftálico y los múltiples recipientes requeridos para la cristalización de múltiples etapas. Por tanto, se desearía proporcionar un producto de CTA que pudiera purificarse sin requerir la disolución en agua promovida por calor, la hidrogenación y/o la cristalización de múltiples etapas.

El documento EP 0 847 800 A2 desvela reacciones de oxidación basadas en aire que tienen lugar en reactores de columna de burbujeo en los que el oxígeno se inyecta directamente en los reactores.

OBJETOS DE LA INVENCIÓN

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un reactor y procedimiento de oxidación en fase líquida más eficaz y económico.

Otro objeto de la invención es proporcionar un reactor y procedimiento más eficaz y económico para la oxidación parcial catalítica en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico.

Todavía otro objeto de la invención es proporcionar un reactor de columna de burbujeo que facilite las reacciones de oxidación en fase líquida mejoradas con formación reducida de impurezas.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un sistema más eficaz y económico para producir ácido tereftálico puro (PTA) mediante oxidación en fase líquida de para-xileno para producir ácido tereftálico bruto (CTA) y posteriormente purificar el CTA en PTA.

Otro objeto de la invención es proporcionar un reactor de columna de burbujeo para oxidar para-xileno y producir un producto de CTA que pueda purificarse sin requerir la disolución promovida por calor del CTA en agua, hidrogenación del CTA disuelto y/o cristalización de múltiples etapas del PTA hidrogenado.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas: (a) introducir una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo; (b) introducir una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida que comprende para-xileno en la zona de reacción mediante una pluralidad de aberturas de alimentación, en el que la zona de reacción tiene un diámetro máximo (D), en el que al menos dos de las aberturas de alimentación están verticalmente separadas las unas de las otras por al menos $0,5D$, en el que al menos una parte de la corriente de alimentación entra en la zona de reacción a una velocidad superficial de entrada de al menos 5 metros por segundo; y (c) oxidar al menos una parte del para-xileno en una fase líquida de un medio de reacción multifásico contenido en la zona de reacción para así producir ácido tereftálico bruto, en el que el medio de reacción tiene una altura máxima (H), una anchura máxima (W) y una relación H:W de al menos 3:1.

Otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido tereftálico que

comprende las siguientes etapas: (a) introducir una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo; (b) introducir una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida que comprende para-xileno en la zona de reacción mediante una pluralidad de aberturas de alimentación, en el que la zona de reacción tiene un diámetro máximo (D), en el que al menos dos de las aberturas de alimentación están verticalmente separadas las unas de las otras por al menos 0,5D, en el que al menos una parte de la corriente de alimentación entra en la zona de reacción a una velocidad superficial de entrada de al menos 5 metros por segundo, en el que al menos una parte de la zona de reacción está definida por una o más paredes laterales verticales del reactor, en el que al menos el 25 por ciento en peso del para-xileno entra en la zona de reacción en una o más localizaciones separadas por dentro al menos 0,05D de las paredes laterales verticales; (c) oxidar al menos una parte del para-xileno en una fase líquida de un medio de reacción trifásico contenido en la zona de reacción para así formar partículas de ácido tereftálico bruto, en el que el medio de reacción tiene una altura máxima (H), una anchura máxima (W) y una relación H:W de al menos 3:1; y (d) oxidar al menos una parte de las partículas de ácido tereftálico bruto en un reactor de oxidación secundaria para así formar ácido tereftálico más puro.

Todavía otra realización de la presente invención se refiere a un reactor de columna de burbujeo para hacer reaccionar una corriente predominantemente en fase líquida con una corriente predominantemente en fase gaseosa. El reactor de columna de burbujeo incluye un casco del recipiente, una pluralidad de aberturas de líquido y una pluralidad de aberturas de gas. El casco del recipiente define una zona de reacción alargada que se extiende a lo largo de un eje del casco central normalmente vertical. La zona de reacción tiene una longitud máxima (L) medida paralela al eje del casco, un diámetro máximo (D) medido perpendicular al eje del casco y una relación L:D en el intervalo de 6:1 a 30:1. La pluralidad de aberturas de líquido introduce la corriente en fase líquida en la zona de reacción. Al menos dos de las aberturas de líquido están axialmente separadas la una de la otra por al menos 0,5D. La pluralidad de aberturas de gas introduce la corriente en fase gaseosa en la zona de reacción. La zona de reacción presenta primer y segundo extremos opuestos separados el uno del otro por la longitud máxima (L). La mayoría del área abierta acumulada por todas las aberturas de gas se localiza dentro de 0,25D del primer extremo de la zona de reacción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención se describe en detalle a continuación con referencia a las figuras del dibujo adjuntas, en las que:

la FIG. 1 es una vista lateral de un reactor de oxidación que particularmente ilustra la introducción de corrientes de alimentación, oxidante y reflujo en el reactor, la presencia de un medio de reacción multifásico en el reactor y la extracción de un gas y una suspensión de la parte superior e inferior del reactor, respectivamente;

la FIG. 2 es una vista lateral en sección ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujeo a lo largo de la línea 2-2 en la FIG. 3 que particularmente ilustra la localización y la configuración de un burbujeador de oxidante usado para introducir la corriente de oxidante en el reactor;

la FIG. 3 es una vista desde arriba del burbujeador de oxidante de la FIG. 2 que particularmente ilustra las aberturas de oxidante en la parte superior del burbujeador de oxidante;

la FIG. 4 es una vista desde abajo del burbujeador de oxidante de la FIG. 2 que particularmente ilustra las aberturas de oxidante en la parte inferior del burbujeador de oxidante;

la FIG. 5 es una vista lateral en sección del burbujeador de oxidante a lo largo de la línea 5-5 en la FIG. 3 que particularmente ilustra la orientación de las aberturas de oxidante en la parte superior y la parte inferior del burbujeador de oxidante;

la FIG. 6 es una vista lateral ampliada de la porción inferior del reactor de columna de burbujeo que particularmente ilustra un sistema para introducir la corriente de alimentación en el reactor en múltiples localizaciones verticalmente separadas;

la FIG. 7 es una vista desde arriba en sección a lo largo de la línea 7-7 en la FIG. 6 que particularmente ilustra cómo el sistema de introducción de la alimentación mostrado en la FIG. 6 distribuye la corriente de alimentación en una zona de alimentación radial preferida (FZ) y más de un cuadrante acimutal (Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4);

la FIG. 8 es una vista desde arriba en sección similar a la FIG. 7, pero que ilustra un medio alternativo

para descargar la corriente de alimentación en el reactor usando tubos de bayoneta cada uno de los cuales tiene una pluralidad de pequeñas aberturas de alimentación;

la FIG. 9 es una vista en isométrica de un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en la zona de reacción en múltiples localizaciones verticalmente separadas sin requerir múltiples penetraciones de recipientes que particularmente ilustra que el sistema de distribución de la alimentación puede estar al menos parcialmente soportado sobre el burbujeador de oxidante;

la FIG. 10 es una vista lateral del sistema de distribución de la alimentación de una única penetración y el burbujeador de oxidante ilustrado en la FIG. 9;

la FIG. 11 es una vista desde arriba en sección a lo largo de la línea 11-11 en la FIG. 10 y que ilustra adicionalmente el sistema de distribución de la alimentación de una única penetración soportado sobre el burbujeador de oxidante;

la FIG. 12 es una vista en isométrica de un burbujeador de oxidante alternativo que tiene todas las aberturas de oxidante localizadas en la parte inferior del miembro de anillo;

la FIG. 13 es una vista desde arriba del burbujeador de oxidante alternativo de la FIG. 12;

la FIG. 14 es una vista desde abajo del burbujeador de oxidante alternativo de la FIG. 12 que particularmente ilustra la localización de las aberturas inferiores para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción;

la FIG. 15 es una vista lateral en sección del burbujeador de oxidante a lo largo de la línea 15-15 en la FIG. 13 que particularmente ilustra la orientación de las aberturas de oxidante inferiores;

la FIG. 16 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con un recipiente de desaireación interno próximo a la salida inferior del reactor;

la FIG. 17 es una vista lateral en sección ampliada de la porción inferior del reactor de columna de burbujeo de la FIG. 16 a lo largo de la línea 17-17 en la FIG. 18 que particularmente ilustra la configuración del recipiente de desaireación interno posicionado en la salida inferior del reactor de columna de burbujeo;

la FIG. 18 es una vista desde arriba en sección a lo largo de la línea 18-18 en la FIG. 16 que particularmente ilustra un rompe vórtice dispuesto en el recipiente de desaireación;

la FIG. 19 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con un recipiente de desaireación externo y que ilustra el modo en el que una parte de la suspensión desaireada que sale de la parte inferior del recipiente de desaireación puede usarse para purgar una línea de drenaje acoplada a la parte inferior del reactor;

la FIG. 20 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con un recipiente de desaireación interno/externo híbrido para separar la fase gaseosa de un medio de reacción extraído de una localización lateral elevada en el reactor;

la FIG. 21 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con un recipiente de desaireación híbrido alternativo próximo a la parte inferior del reactor;

la FIG. 22 es una vista lateral en sección ampliada de la porción inferior del reactor de columna de burbujeo de la FIG. 21 que particularmente ilustra el uso de un burbujeador de oxidante alternativo que emplea conductos de entrada que reciben la corriente de oxidante por la cabeza inferior del reactor;

la FIG. 23 es una vista lateral en sección ampliada similar a la FIG. 22 que particularmente ilustra un medio alternativo para introducir la corriente de oxidante en el reactor mediante una pluralidad de aberturas en la cabeza inferior del reactor y que opcionalmente emplea placas de impacto para distribuir más uniformemente la corriente de oxidante en el reactor;

la FIG. 24 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo que emplea un conducto de flujo interno para ayudar a mejorar la dispersión de un compuesto oxidable recirculando una parte del medio de reacción desde una porción superior del reactor a una porción inferior del reactor;

la FIG. 25 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo que emplea un conducto de flujo externo para ayudar a mejorar la dispersión del compuesto oxidable recirculando una parte del medio de reacción desde una porción superior del reactor a una porción inferior del reactor;

la FIG. 26 es una vista lateral en sección de un eductor horizontal que puede usarse para mejorar la dispersión del compuesto oxidable en un reactor de oxidación que particularmente ilustra un eductor que usa alimentación de líquido entrante para extraer medio de reacción en el eductor y descarga la mezcla de alimentación y medio de reacción en una zona de reacción a alta velocidad;

la FIG. 27 es una vista lateral en sección de un eductor vertical que puede usarse para mejorar la dispersión del compuesto oxidable en un reactor de oxidación que particularmente ilustra un eductor que combina la alimentación de líquido y el gas de entrada y usa el fluido bifásico combinado para extraer medio de reacción en el eductor y descargar la mezcla de alimentación de líquido, gas de entrada y medio de reacción en una zona de reacción a alta velocidad;

la FIG. 28 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo que contiene un medio de reacción multifásico que particularmente ilustra el medio de reacción que teóricamente se reparte en 30 rebanadas horizontales de igual volumen con el fin de cuantificar ciertos gradientes en el medio de reacción;

la FIG. 29 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo que contiene un medio de reacción multifásico que particularmente ilustra los primeros y segundos volúmenes continuos del 20% discretos del medio de reacción que tienen concentraciones de oxígeno y/o velocidades de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes;

la FIG. 30 es una vista lateral de dos recipientes de reacción apilados, con o sin agitación mecánica opcional, que contiene un medio de reacción multifásico que particularmente ilustra que los recipientes contienen volúmenes continuos del 20% discretos del medio de reacción que tienen concentraciones de oxígeno y/o velocidades de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes;

la FIG. 31 es una vista lateral de tres recipientes de reacción uno al lado del otro, con o sin agitación mecánica opcional, que contienen un medio de reacción multifásico que particularmente ilustra que los recipientes contienen volúmenes continuos del 20% discretos del medio de reacción que tienen concentraciones de oxígeno y/o velocidades de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes;

las FIGS. 32A y 32B son vistas ampliadas de partículas de ácido tereftálico bruto (CTA) producidas según una realización de la presente invención que particularmente ilustra que cada partícula de CTA es una partícula de alta área superficial de baja densidad compuesta por una pluralidad de subpartículas de CTA unidas de forma flexible;

la FIG. 33A y 33B son vistas ampliadas de un CTA convencionalmente producido que particularmente ilustra que la partícula de CTA convencional tiene un mayor tamaño de partícula, menor densidad y menor área superficial que la partícula de CTA inventiva de las FIGS. 32A y 32B;

la FIG. 34 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado de una procedimiento de la técnica anterior para preparar ácido tereftálico purificado (PTA); y

FIG. 35 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado de un procedimiento para preparar PTA según una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Una realización de la presente invención se refiere a la oxidación parcial en fase líquida de un compuesto oxidable. Tal oxidación se lleva a cabo preferentemente en la fase líquida de un medio de reacción multifásico contenido en uno o más reactores de columna de burbujeo. En una realización de la invención, la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un único reactor de columna de burbujeo.

Como se usa en este documento, el término "reactor de columna de burbujeo" debe denotar un reactor que facilita las reacciones químicas en un medio de reacción multifásico, en el que la agitación del medio de reacción se proporciona principalmente por el movimiento ascendente de burbujas de gas a través del medio de reacción. Como se usa en este documento, el término "agitación" debe denotar el trabajo disipado en el medio de reacción que

provoca el flujo de fluidos y/o mezcla. Como se usa en este documento, los términos “mayoría”, “principalmente” y “predominantemente” deben significar más del 50 por ciento. Como se usa en este documento, el término “agitación mecánica” debe denotar la agitación del medio de reacción producida por movimiento físico de un elemento(s) rígido(s) o flexible(s) contra o dentro del medio de reacción. Por ejemplo, la agitación mecánica puede proporcionarse por rotación, oscilación y/o vibración de agitadores internos, paletas, vibradores o diafragmas acústicos localizados en el medio de reacción. Como se usa en este documento, el término “agitación de flujo” debe denotar la agitación del medio de reacción producida por la inyección y/o recirculación a alta velocidad de uno o más fluidos en el medio de reacción. Por ejemplo, la agitación de flujo puede proporcionarse por boquillas, eyectores y/o eductores.

En una realización preferida de la presente invención, menos de aproximadamente el 40 por ciento de la agitación del medio de reacción en el reactor de columna de burbujeo durante la oxidación se proporciona por agitación mecánica y/o de flujo, más preferentemente menos de aproximadamente el 20 por ciento de la agitación se proporciona por agitación mecánica y/o de flujo, y lo más preferentemente menos del 5 por ciento de la agitación se proporciona por agitación mecánica y/o de flujo. Preferentemente, la cantidad de agitación mecánica y/o de flujo impartida al medio de reacción multifásico durante la oxidación es inferior a aproximadamente 3 kilovatios por metro cúbico del medio de reacción, más preferentemente inferior a aproximadamente 2 kilovatios por metro cúbico, y lo más preferentemente inferior a 1 kilovatio por metro cúbico.

Con referencia ahora a la FIG. 1 se ilustra un reactor 20 de columna de burbujeo preferido que comprende un casco 22 del recipiente que tiene una sección 24 de reacción y una sección 26 de separación. La sección 24 de reacción define una zona 28 de reacción interna, mientras que la sección 26 de separación define una zona 30 de separación interna. Una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida se introduce en la zona 28 de reacción por las entradas 32a, b, c, d de alimentación. Una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa se introduce en la zona 28 de reacción por un burbujeador 34 de oxidante localizado en la porción inferior de la zona 28 de reacción. La corriente de alimentación en fase líquida y la corriente de oxidante en fase gaseosa forman de manera cooperativa un medio 36 de reacción multifásico dentro de la zona 28 de reacción. El medio 36 de reacción multifásico comprende una fase líquida y una fase gaseosa. Más preferentemente, el medio 36 de reacción multifásico comprende un medio trifásico que tiene componentes de fase sólida, fase líquida y fase gaseosa. El componente de fase sólida del medio 36 de reacción precipita preferentemente dentro de la zona 28 de reacción como resultado de la reacción de oxidación llevada a cabo en la fase líquida del medio 36 de reacción. El reactor 20 de columna de burbujeo incluye una salida 38 de suspensión localizada próxima a la parte inferior de la zona 28 de reacción y una salida 40 de gas localizada próxima a la parte superior de la zona 30 de separación. Un efluente de suspensión que comprende componentes de fase líquida y de fase sólida del medio 36 de reacción es extraído de la zona 28 de reacción por la salida 38 de suspensión, mientras que un efluente predominantemente gaseoso es extraído de la zona 30 de separación por la salida 40 de gas.

La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor 20 de columna de burbujeo por las entradas 32a, b, c, d de alimentación comprende preferentemente un compuesto oxidable, un disolvente y un sistema de catalizador.

El compuesto oxidable presente en la corriente de alimentación en fase líquida es para-xileno.

La cantidad de compuesto oxidable presente en la alimentación en fase líquida está preferentemente en el intervalo del 2 al 40 por ciento en peso, más preferentemente en el intervalo del 4 al 20 por ciento en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 6 al 15 por ciento en peso.

Ahora se observa que el compuesto oxidable presente en la alimentación en fase líquida puede comprender una combinación de dos o más compuestos químicos oxidables diferentes. Estos dos o más materiales químicos diferentes pueden alimentarse mezclados en la corriente de alimentación en fase líquida o pueden alimentarse por separado en múltiples corrientes de alimentación. Por ejemplo, un compuesto oxidable que comprende para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, ácido para-toluico y acetaldehído puede alimentarse al reactor por una única entrada o por múltiples entradas separadas.

El disolvente presente en la corriente de alimentación en fase líquida comprende preferentemente un componente de ácido y un componente de agua. El disolvente está preferentemente presente en la corriente de alimentación en fase líquida a una concentración en el intervalo del 60 al 98 por ciento en peso, más preferentemente en el intervalo del 80 al 96 por ciento en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 85 al 94 por ciento en peso. El componente de ácido del disolvente es preferentemente principalmente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene 1-6 átomos de carbono, más preferentemente 2 átomos de carbono. Lo más preferentemente, el componente de ácido del disolvente es principalmente ácido acético. Preferentemente, el componente de ácido constituye al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del disolvente, más

preferentemente al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso del disolvente, y lo más preferentemente del 85 al 98 por ciento en peso del disolvente, siendo el resto principalmente agua. El disolvente introducido en el reactor 20 de columna de burbujeo puede incluir pequeñas cantidades de impurezas tales como, por ejemplo, para-tolualdehído, tereftaldehído, 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), ácido benzoico, ácido para-toluico, aldehído para-toluico, ácido alfa-bromo-para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, compuestos poliaromáticos y/o partículas en suspensión. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en el disolvente introducido en el reactor 20 de columna de burbujeo sea inferior a aproximadamente el 3 por ciento en peso.

El sistema de catalizador presente en la corriente de alimentación en fase líquida es preferentemente un sistema de catalizador en fase líquida homogéneo que puede promover la oxidación (incluyendo la oxidación parcial) del compuesto oxidable. Más preferentemente, el sistema de catalizador comprende al menos un metal de transición multivalente. Todavía más preferentemente, el metal de transición multivalente comprende cobalto. Incluso más preferentemente, el sistema de catalizador comprende cobalto y bromo. Lo más preferentemente, el sistema de catalizador comprende cobalto, bromo y manganeso.

Si el cobalto está presente en el sistema de catalizador, se prefiere que la cantidad de cobalto presente en la corriente de alimentación en fase líquida sea de forma que la concentración de cobalto en la fase líquida del medio 36 de reacción se mantenga en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 6.000 partes por millón en peso (ppmw), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.200 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 1.200 a 3.000 ppmw. Si el bromo está presente en el sistema de catalizador, se prefiere que la cantidad de bromo presente en la corriente de alimentación en fase líquida sea de forma que la concentración de bromo en la fase líquida del medio 36 de reacción se mantenga en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 5.000 ppmw, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 4.000 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 900 a 3.000 ppmw. Si el manganeso está presente en el sistema de catalizador, se prefiere que la cantidad de manganeso presente en la corriente de alimentación en fase líquida sea de forma que la concentración de manganeso en la fase líquida del medio 36 de reacción se mantenga en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 1.000 ppmw, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 ppmw, lo más preferentemente en el intervalo de 50 a 200 ppmw.

Las concentraciones de cobalto, bromo y/o manganeso en la fase líquida del medio 36 de reacción, proporcionadas anteriormente, se expresan en una base promedio con el tiempo y promedio en volumen. Como se usa en este documento, el término "promedio con el tiempo" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas igualmente durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Como se usa en este documento, el término "promedio en volumen" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas a separaciones tridimensionales uniformes durante un cierto volumen.

La relación de peso de cobalto con respecto a bromo (Co:Br) en el sistema de catalizador introducido en la zona 28 de reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 4:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,75:1 a 2:1. La relación de peso de cobalto con respecto a manganeso (Co:Mn) en el sistema de catalizador introducido en la zona 28 de reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 40:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 30:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 25:1.

La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor 20 de columna de burbujeo puede incluir pequeñas cantidades de impurezas tales como, por ejemplo, tolueno, etilbenceno, para-tolualdehído, tereftaldehído, 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), ácido benzoico, ácido para-toluico, aldehído para-toluico, ácido alfa-bromo-para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, compuestos poliaromáticos y/o partículas en suspensión. Si el reactor 20 de columna de burbujeo se emplea para la producción de ácido tereftálico, meta-xileno y orto-xileno también se consideran impurezas. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor 20 de columna de burbujeo sea inferior a aproximadamente el 3 por ciento en peso.

Aunque la FIG. 1 ilustra una realización en la que el compuesto oxidable, el disolvente y el sistema de catalizador se mezclan juntos y se introducen en el reactor 20 de columna de burbujeo como una única corriente de alimentación, en una realización alternativa de la presente invención, el compuesto oxidable, el disolvente y el catalizador pueden introducirse por separado en el reactor 20 de columna de burbujeo. Por ejemplo, es posible alimentar una corriente de para-xileno pura en el reactor 20 de columna de burbujeo por una entrada separada de la(s) entrada(s) de disolvente y de catalizador.

La corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa introducida en el reactor 20 de columna de burbujeo

por el burbujeador 34 de oxidante comprende oxígeno molecular (O_2). Preferentemente, la corriente de oxidante comprende en el intervalo del 5 al 40 por ciento en moles de oxígeno molecular, más preferentemente en el intervalo del 15 al 30 por ciento en moles de oxígeno molecular, y lo más preferentemente en el intervalo del 18 al 24 por ciento en moles de oxígeno molecular. Se prefiere que el resto de la corriente de oxidante esté principalmente compuesta por un gas o gases tales como nitrógeno, que son inertes a la oxidación. Más preferentemente, la corriente de oxidante consiste esencialmente en oxígeno molecular y nitrógeno. Lo más preferentemente, la corriente de oxidante es aire seco que comprende el 21 por ciento en moles de oxígeno molecular y del 78 al 81 por ciento en moles de nitrógeno. En una realización alternativa de la presente invención, la corriente de oxidante puede comprender oxígeno sustancialmente puro.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, el reactor 20 de columna de burbujeo está preferentemente equipado con un distribuidor 42 de reflujo posicionado sobre una superficie 44 superior del medio 36 de reacción. El distribuidor 42 de reflujo es operable para introducir gotitas de una corriente de reflujo predominantemente en fase líquida en la zona 30 de separación mediante cualquier medio de formación de gotitas conocido en la técnica. Más preferentemente, el distribuidor 42 de reflujo produce una pulverización de gotitas dirigida hacia abajo hacia la superficie 44 superior del medio 36 de reacción. Preferentemente, esta pulverización hacia abajo de gotitas afecta (es decir, capta e influye) al menos aproximadamente el 50 por ciento del área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 30 de separación. Más preferentemente, la pulverización de gotitas afecta al menos aproximadamente el 75 por ciento del área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 30 de separación. Lo más preferentemente, la pulverización de gotitas afecta al menos al 90 por ciento del área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 30 de separación. Esta pulverización de reflujo de líquido hacia abajo pueden ayudar a evitar la espumación en o encima de la superficie 44 superior del medio 36 de reacción y también puede ayudar en la separación de cualquier líquido o gotitas de suspensión arrastradas en el gas que se mueve hacia arriba que fluye hacia la salida 40 de gas. Además, el reflujo de líquido puede servir para reducir la cantidad de partículas y posiblemente precipitar compuestos (por ejemplo, ácido benzoico disuelto, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido tereftálico y sales metálicas de catalizador) que salen en el efluente gaseoso extraído de la zona 30 de separación por la salida 40 de gas. Además, la introducción de gotitas de reflujo en la zona 30 de separación puede ser usada por una acción de destilación para ajustar la composición del efluente gaseoso extraído por la salida 40 de gas.

La corriente de reflujo de líquido introducida en el reactor 20 de columna de burbujeo por el distribuidor 42 de reflujo tiene preferentemente aproximadamente la misma composición que el componente de disolvente de la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor 20 de columna de burbujeo por las entradas 32a, b, c, d de alimentación. Por tanto, se prefiere que la corriente de reflujo de líquido comprenda un componente de ácido y agua. El componente de ácido de la corriente de reflujo es preferentemente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene 1-6 átomos de carbono, más preferentemente 2 átomos de carbono. Lo más preferentemente, el componente de ácido de la corriente de reflujo es ácido acético. Preferentemente, el componente de ácido constituye al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de reflujo, más preferentemente al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso de la corriente de reflujo, y lo más preferentemente del 85 al 98 por ciento en peso de la corriente de reflujo, siendo el resto agua. Debido a que la corriente de reflujo tiene normalmente sustancialmente la misma composición que el disolvente en la corriente de alimentación en fase líquida, cuando esta descripción se refiere al "disolvente total" introducido en el reactor, tal "disolvente total" debe incluir tanto la corriente de reflujo como la porción de disolvente de la corriente de alimentación.

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor 20 de columna de burbujeo se prefiere que las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo sean sustancialmente continuamente introducidas en la zona 28 de reacción, mientras que las corrientes de gas y de efluente de suspensión sean sustancialmente continuamente extraídas de la zona 28 de reacción. Como se usa en este documento, el término "sustancialmente continuamente" debe significar durante un periodo de al menos 10 horas interrumpidas por menos de 10 minutos. Durante la oxidación se prefiere que el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) sea sustancialmente continuamente introducido en la zona 28 de reacción a una tasa de al menos aproximadamente 8.000 kilogramos por hora, más preferentemente a una tasa en el intervalo de aproximadamente 13.000 a aproximadamente 80.000 kilogramos por hora, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 50.000 kilogramos por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 22.000 a 30.000 kilogramos por hora. Aunque generalmente se prefiere que las velocidades de flujo de las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo entrantes sean sustancialmente estacionarias, ahora se observa que una realización de la presente invención contempla pulsar la corriente de alimentación, oxidante y/o de reflujo con el fin de mejorar la mezcla y la transferencia de masa. Si las corrientes de alimentación, oxidante y/o de reflujo entrantes se introducen en un modo pulsado, se prefiere que sus velocidades de flujo varíen dentro de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 500 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario referidas en este documento, más preferentemente dentro de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 200 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario referidas en este documento, y lo más preferentemente dentro del 80 al 120 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario referidas

en este documento.

La tasa espacio-tiempo promedio de la reacción (STR) en el reactor 20 de oxidación de columna de burbujeo se define como la masa de compuesto oxidable alimentada por unidad de volumen del medio 36 de reacción por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de para-xileno alimentados por metro cúbico por hora). En el uso convencional, la cantidad de compuesto oxidable no convertido en producto se restaría normalmente de la cantidad de compuesto oxidable en la corriente de alimentación antes de calcular la STR. Sin embargo, las conversiones y los rendimientos son normalmente altos para muchos de los compuestos oxidables preferidos en este documento (por ejemplo, para-xileno), y es conveniente definir el término en este documento como se ha establecido anteriormente. Por motivos de coste de capital e inventario de operaciones, entre otros, generalmente se prefiere que la reacción se realice con una STR alta. Sin embargo, la realización de la reacción a STR cada vez mayor puede afectar la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. El reactor 20 de columna de burbujeo es particularmente útil cuando la STR del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico por hora, todavía más preferentemente de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

La STR de oxígeno en el reactor 20 de oxidación de columna de burbujeo se define como el peso de oxígeno molecular consumido por unidad de volumen del medio 36 de reacción por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de oxígeno molecular consumidos por metro cúbico por hora). Por motivos de coste de capital y consumo oxidativo de disolvente, entre otros, generalmente se prefiere que la reacción se realice con una STR de oxígeno alta. Sin embargo, la realización de la reacción a STR de oxígeno cada vez mayor reduce eventualmente la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. Sin ceñirse a ninguna teoría, parece que esto se refiere posiblemente a la tasa de transferencia de oxígeno molecular de la fase gaseosa en el líquido en el área superficial de la interfase y luego en el líquido a granel. Una STR de oxígeno demasiado alta posiblemente conduce a un contenido de oxígeno disuelto demasiado bajo en la fase líquida a granel del medio de reacción.

La STR de oxígeno promedio global se define en este documento como el peso de todo el oxígeno consumido en todo el volumen del medio 36 de reacción por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de oxígeno molecular consumidos por metro cúbico por hora). El reactor 20 de columna de burbujeo es particularmente útil cuando la STR de oxígeno promedio global está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico por hora, todavía más preferentemente de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

Durante la oxidación en el reactor 20 de columna de burbujeo se prefiere que la relación de la velocidad de flujo másica del disolvente total (de tanto las corrientes de alimentación como de reflujo) con respecto a la velocidad de flujo másica del compuesto oxidable que entra en la zona 28 de reacción se mantenga en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 40:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 7,5:1 a 25:1. Preferentemente, la relación de la velocidad de flujo másica del disolvente introducido como parte de la corriente de alimentación con respecto a la velocidad de flujo másica del disolvente introducido como parte de la corriente de reflujo se mantiene en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a ningún flujo de corriente de reflujo en absoluto, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 4:1, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,25:1 a 1,5:1.

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor 20 de columna de burbujeo se prefiere que la corriente de oxidante se introduzca en el reactor 20 de columna de burbujeo en una cantidad tal que proporciona oxígeno molecular que supera algo la demanda de oxígeno estequiométrico. La cantidad de oxígeno molecular en exceso requerida para los mejores resultados con un compuesto oxidable particular afecta la economía global de la oxidación en fase líquida. Durante la oxidación en fase líquida en el reactor 20 de columna de burbujeo se prefiere que la relación de la velocidad de flujo másica de la corriente de oxidante con respecto a la velocidad de flujo másica del compuesto orgánico oxidable (por ejemplo, para-xileno) que entra en el reactor 20 se mantenga en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 2:1 a 6:1.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo introducidas en el reactor 20 de columna de burbujeo forman de manera cooperativa al menos una parte del medio 36 de reacción

multifásico. El medio 36 de reacción es preferentemente un medio trifásico que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. Como se menciona anteriormente, la oxidación del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) tiene lugar predominantemente en la fase líquida del medio 36 de reacción. Por tanto, la fase líquida del medio 36 de reacción comprende oxígeno disuelto y el compuesto oxidable. La naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación que tiene lugar en el reactor 20 de columna de burbujeo hace que una parte del disolvente (por ejemplo, ácido acético y agua) se introduzca por las entradas 32a, b, c, d de alimentación para hervir/vaporizarse. Por tanto, la fase gaseosa del medio 36 de reacción en el reactor 20 está principalmente formada por disolvente vaporizado y una porción sin reaccionar sin disolverse de la corriente de oxidante. Ciertos reactores de oxidación de la técnica anterior emplean tubos de intercambio de calor/aletas para calentar o refrigerar el medio de reacción. Sin embargo, tales estructuras de intercambio de calor pueden ser no deseadas en el reactor y procedimiento inventivos descritos en este documento. Por tanto, se prefiere que el reactor 20 de columna de burbujeo no incluya sustancialmente superficies que se pongan en contacto con el medio 36 de reacción y presenten un flujo de calor promedio con el tiempo superior a 30.000 vatios por metro cuadrado.

La concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio 36 de reacción es un equilibrio dinámico entre la velocidad de transferencia de masa de la fase gaseosa y la velocidad de consumo reactivo dentro de la fase líquida (es decir, no está fijada simplemente por la presión parcial del oxígeno molecular en la fase gaseosa de suministro, aunque éste es un factor en la velocidad de suministro de oxígeno disuelto y afecta la concentración superior limitante de oxígeno disuelto). La cantidad de oxígeno disuelto varía localmente, siendo mayor próxima a las interfases de burbujas. Globalmente, la cantidad de oxígeno disuelto depende del equilibrio de los factores de suministro y demanda en diferentes regiones del medio 36 de reacción. Temporalmente, la cantidad de oxígeno disuelto depende de la uniformidad de la mezcla de gas y líquido con respecto a las velocidades de consumo químicas. En el diseño para hacer coincidir apropiadamente el suministro de y la demanda de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio 36 de reacción se prefiere que la concentración de oxígeno promedio con el tiempo y promedio en volumen en la fase líquida del medio 36 de reacción se mantenga por encima de aproximadamente 1 ppm molar, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 1.000 ppm molares, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 500 ppm molares, y lo más preferentemente en el intervalo de 12 a 120 ppm molares.

La reacción de oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor 20 de columna de burbujeo es preferentemente una reacción de precipitación que genera sólidos. Más preferentemente, la oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor 20 de columna de burbujeo hace que al menos el 10 por ciento en peso del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) introducido en la zona 28 de reacción forme un compuesto sólido (por ejemplo, partículas de ácido tereftálico bruto) en el medio 36 de reacción. Todavía más preferentemente, la oxidación en fase líquida hace que al menos el 50 por ciento en peso del compuesto oxidable forme un compuesto sólido en el medio 36 de reacción. Lo más preferentemente, la oxidación en fase líquida hace que al menos el 90 por ciento en peso del compuesto oxidable forme un compuesto sólido en el medio 36 de reacción. Se prefiere que la cantidad total de sólidos en el medio 36 de reacción sea superior al 3 por ciento en peso en una base en promedio con el tiempo y promedio en volumen. Más preferentemente, la cantidad total de sólidos en el medio 36 de reacción se mantiene en el intervalo del 5 al 40 por ciento en peso, todavía más preferentemente en el intervalo del 10 al 35 por ciento en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 15 al 30 por ciento en peso. Se prefiere que una porción sustancial del producto de oxidación (por ejemplo, ácido tereftálico) producido en el reactor 20 de columna de burbujeo esté presente en el medio 36 de reacción como sólidos, a diferencia del resto disuelto en la fase líquida del medio 36 de reacción. La cantidad de producto de oxidación en fase sólida presente en el medio 36 de reacción es preferentemente al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso del producto de oxidación total (fase sólida y líquida) en el medio 36 de reacción, más preferentemente al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio 36 de reacción, y lo más preferentemente al menos el 95 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio 36 de reacción. Los intervalos numéricos proporcionados anteriormente para la cantidad de sólidos en el medio 36 de reacción se aplican sustancialmente a la operación en estado estacionario de la columna 20 de burbujeo durante un periodo de tiempo sustancialmente continuo, no para la operación de arranque, parada, o subóptima del reactor 20 de columna de burbujeo. La cantidad de sólidos en el medio 36 de reacción se determina por un procedimiento gravimétrico. En este procedimiento gravimétrico, una porción representativa de suspensión es extraída del medio de reacción y se pesa. A condiciones que mantienen eficazmente el reparto sólido-líquido global presente dentro del medio de reacción, el líquido libre se elimina eficazmente de la porción de sólidos mediante sedimentación o filtración sin pérdida de sólidos precipitados y quedando menos aproximadamente el 10 por ciento de la masa de líquido inicial con la porción de sólidos. El líquido restante sobre los sólidos se evapora eficazmente a sequedad sin sublimación de sólidos. La porción restante de sólidos se pesa. La relación del peso de la porción de sólidos con respecto al peso de la porción original de la suspensión es la fracción de sólidos, normalmente expresada como porcentaje.

La reacción de precipitación llevada a cabo en el reactor 20 de columna de burbujeo puede producir incrustación (es decir, formación de sólidos) sobre la superficie de ciertas estructuras rígidas que están en contacto con el medio 36

de reacción. Por tanto, en una realización de la presente invención se prefiere que el reactor 20 de columna de burbujeo no incluya sustancialmente estructuras de intercambio de calor, de agitación o deflectoras internas en la zona 28 de reacción debido a que tales estructuras serían propensas a la incrustación. Si están presentes estructuras internas en la zona 28 de reacción, se desea evitar estructuras internas que tengan superficies externas que incluyen una cantidad significativa de área superficial plana orientada hacia arriba debido a que tales superficies planas hacia arriba serían altamente propensas a la incrustación. Por tanto, si cualquier estructura interna está presente en la zona 28 de reacción, se prefiere que menos de aproximadamente el 20 por ciento del área superficial externa expuesta orientada hacia arriba de tales estructuras internas esté formada por superficies sustancialmente planas inclinadas menos de aproximadamente 15 grados con respecto a la horizontal.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, la configuración física del reactor 20 de columna de burbujeo ayuda a proporcionar la oxidación optimizada del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) con generación mínima de impurezas. Se prefiere que la sección 24 de reacción alargada del casco 22 del recipiente incluya un cuerpo 46 principal sustancialmente cilíndrico y una cabeza 48 inferior. El extremo superior de la zona 28 de reacción está definido por un plano 50 horizontal que se extiende a lo largo de la parte superior del cuerpo 46 principal cilíndrico. Un extremo inferior 52 de la zona 28 de reacción está definido por la superficie interna más baja de la cabeza 48 inferior. Normalmente, el extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción se localiza próximo a la abertura para la salida 38 de suspensión. Por tanto, la zona 28 de reacción alargada definida dentro del reactor 20 de columna de burbujeo tiene una longitud máxima "L" medida del extremo 50 superior al extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción a lo largo del eje de alargamiento del cuerpo 46 principal cilíndrico. La longitud "L" de la zona 28 de reacción está preferentemente en el intervalo de 10 a 100 metros, más preferentemente en el intervalo de 20 a 75 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 25 a 50 metros. La zona 28 de reacción tiene un diámetro máximo (anchura) "D" que es normalmente igual al diámetro interno máximo del cuerpo 46 principal cilíndrico. El diámetro máximo "D" de la zona 28 de reacción está preferentemente en el intervalo de 1 a 12 metros, más preferentemente en el intervalo de 2 a 10 metros, todavía más preferentemente en el intervalo de 3,1 a 9 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 4 a 8 metros. En una realización preferida de la presente invención, la zona 28 de reacción tiene una relación de longitud con respecto a diámetro "L:D" en el intervalo de 6:1 a 30:1. Todavía más preferentemente, la zona 28 de reacción tiene una relación L:D en el intervalo de 8:1 a 20:1. Lo más preferentemente, la zona 28 de reacción tiene una relación L:D en el intervalo de 9:1 a 15:1.

Como se ha tratado anteriormente, la zona 28 de reacción del reactor 20 de columna de burbujeo recibe medio 36 de reacción multifásico. El medio 36 de reacción tiene un extremo inferior coincidente con el extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción y un extremo superior localizado en la superficie 44 superior. La superficie 44 superior del medio 36 de reacción se define a lo largo de un plano horizontal que corta la zona 28 de reacción en una localización vertical en la que el contenido de la zona 28 de reacción transita de un estado continuo en fase gaseosa a un estado continuo en fase líquida. La superficie 44 superior está preferentemente posicionada en la localización vertical en la que la retención de gas promedio con el tiempo local de una delgada rebanada horizontal del contenido de la zona 28 de reacción es 0,9.

El medio 36 de reacción tiene una altura máxima "H" medida entre sus extremos superior e inferior. La anchura máxima "W" del medio 36 de reacción es normalmente igual al diámetro máximo "D" del cuerpo 46 principal cilíndrico. Durante la oxidación en fase líquida en el reactor 20 de columna de burbujeo se prefiere que H se mantenga del 60 al 120 por ciento de L, más preferentemente del 80 al 110 por ciento de L, y lo más preferentemente del 85 al 100 por ciento de L. En una realización preferida de la presente invención, el medio 36 de reacción tiene una relación de altura con respecto a anchura "H:W" superior a 3:1. Más preferentemente, el medio 36 de reacción tiene una relación H:W en el intervalo de 7:1 a 25:1. Todavía más preferentemente, el medio 36 de reacción tiene una relación H:W en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1. Lo más preferentemente, el medio 36 de reacción tiene una relación H:W en el intervalo de 9:1 a 15:1. En una realización de la invención, $L=H$ y $D=W$, de manera que diversas dimensiones o relaciones proporcionadas en este documento para L y D también se aplican a H y W, y viceversa.

Las relaciones L:D y H:W relativamente altas proporcionadas según una realización de la invención pueden contribuir a varias ventajas importantes del sistema inventivo. Como se trata en mayor detalle más adelante, se ha descubierto que mayores relaciones L:D y H:W, además de ciertas otras características tratadas más adelante, pueden promover gradientes verticales beneficiosos en las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio 36 de reacción. Contrario a la sabiduría convencional, que favorecería un medio de reacción bien mezclado con concentraciones relativamente uniformes, se ha descubierto que el escalonamiento vertical de las concentraciones de oxígeno y/o del compuesto oxidable facilita una reacción de oxidación más eficaz y económica. La minimización de las concentraciones de oxígeno y de compuesto oxidable próximas a la parte superior del medio 36 de reacción puede ayudar a evitar la pérdida de oxígeno sin reaccionar y compuesto oxidable sin reaccionar por la salida 40 de gas superior. Sin embargo, si las concentraciones de compuesto oxidable y de oxígeno sin reaccionar son bajas en todo el medio 36 de reacción, entonces se reducen la

velocidad y/o la selectividad de oxidación. Por tanto, se prefiere que las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable sean significativamente mayores próximas a la parte inferior del medio 36 de reacción que próximas a la parte superior del medio 36 de reacción.

Además, altas relaciones de L:D y de H:W hacen que la presión en la parte inferior del medio 36 de reacción sea sustancialmente mayor que la presión en la parte superior del medio 36 de reacción. Este gradiente de presión vertical es un resultado de la altura y la densidad del medio 36 de reacción. Una ventaja de este gradiente de presión vertical es que la elevada presión en la parte inferior del recipiente conduce a mayor solubilidad del oxígeno y transferencia de masa que de otro modo se conseguiría a temperaturas comparables y presiones de sobrecarga en reactores poco profundos. Por tanto, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo a menores temperaturas de las que se requerirían en un recipiente menos profundo. Si el reactor 20 de columna de burbujeo se usa para la oxidación parcial de para-xileno a ácido tereftálico bruto (CTA), la capacidad para operar a menores temperaturas de reacción con las mismas velocidades de transferencia de masa de oxígeno o mejores tiene varias ventajas. Por ejemplo, la oxidación a baja temperatura del para-xileno reduce la cantidad de disolvente consumido durante la reacción. Como se trata en mayor detalle más adelante, la oxidación a baja temperatura también favorece la formación de pequeñas partículas de CTA fácilmente disueltas de alta área superficial, de forma flexiblemente unidas, que pueden someterse a técnicas de purificación más económicas que las grandes partículas de CTA densas de baja área superficial producidas por los procedimientos de oxidación a alta temperatura convencionales.

Durante la oxidación en el reactor 20 se prefiere que la temperatura promedio con el tiempo y promedio en volumen del medio 36 de reacción se mantenga en el intervalo de 125 a 200°C, más preferentemente en el intervalo de 140 a 180°C, y lo más preferentemente en el intervalo de 150 a 170°C. La presión de sobrecarga sobre el medio 36 de reacción se mantiene preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 2 MPa manométricos (aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares manométricos (barg)), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 MPa a aproximadamente 1,2 MPa manométricos (aproximadamente 2 a aproximadamente 12 barg), y lo más preferentemente en el intervalo de 0,4 MPa a 0,8 MPa manométricos (4 a 8 barg). Preferentemente, la diferencia de presión entre la parte superior del medio 36 de reacción y la parte inferior del medio 36 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,04 MPa a aproximadamente 0,5 MPa (0,4 a aproximadamente 5 bar), más preferentemente la diferencia de presión está en el intervalo de aproximadamente 0,07 MPa a aproximadamente 0,3 MPa (aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3 bar), y lo más preferentemente la diferencia de presión es 0,1 MPa a 0,2 MPa (1 a 2 bar). Aunque generalmente se prefiere que la presión de sobrecarga sobre el medio 36 de reacción se mantenga a un valor relativamente constante, una realización de la presente invención contempla pulsar la presión de sobrecarga para facilitar la mezcla y/o la transferencia de masa mejorada en el medio 36 de reacción. Si la presión de sobrecarga se pulsa, se prefiere que las presiones pulsadas oscilen entre aproximadamente el 60 y aproximadamente el 140 por ciento de la presión de sobrecarga en estado estacionario referida en este documento, más preferentemente entre aproximadamente el 85 y aproximadamente el 115 por ciento de la presión de sobrecarga en estado estacionario referida en este documento, y lo más preferentemente entre el 95 y el 105 por ciento de la presión de sobrecarga en estado estacionario referida en este documento.

Otra ventaja de la alta relación L:D de la zona 28 de reacción es que puede contribuir a un aumento en la velocidad superficial promedio del medio 36 de reacción. El término "velocidad superficial" y "velocidad del gas superficial", como se usa en este documento con referencia al medio 36 de reacción debe denotar la velocidad de flujo volumétrica de la fase gaseosa del medio 36 de reacción en una elevación en el reactor dividida entre el área de la sección transversal horizontal del reactor en esa elevación. El aumento de la velocidad superficial proporcionada por la alta relación L:D de la zona 28 de reacción puede promover la mezcla local y aumentar la retención de gas del medio 36 de reacción. Las velocidades superficiales promedio con el tiempo del medio 36 de reacción en un cuarto de la altura, la mitad de la altura y/o tres cuartos de la altura del medio 36 de reacción son preferentemente superiores a 0,3 metros por segundo, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 5 metros por segundo, todavía más preferentemente en el intervalo de 0,9 a 4 metros por segundo, y lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 3 metros por segundo.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, la sección 26 de separación del reactor 20 de columna de burbujeo es simplemente una porción ensanchada del casco 22 del recipiente localizada inmediatamente sobre la sección 24 de reacción. La sección 26 de separación reduce la velocidad de la fase gaseosa que circula hacia arriba en el reactor 20 de columna de burbujeo a medida que la fase gaseosa se eleva por encima de la superficie 44 superior del medio 36 de reacción y se aproxima a la salida 40 de gas. Esta reducción en la velocidad de la fase gaseosa hacia arriba ayuda a facilitar la eliminación de líquidos y/o sólidos arrastrados en la fase gaseosa que circulan hacia arriba y así reduce la pérdida no deseada de ciertos componentes presentes en la fase líquida del medio 36 de reacción.

La sección 26 de separación incluye preferentemente una pared 54 de transición generalmente troncocónica, una pared 56 lateral ancha generalmente cilíndrica y una cabeza 58 superior. El estrecho extremo inferior de la pared 54

de transición se acopla a la parte superior del cuerpo 46 principal cilíndrico de la sección 24 de reacción. El ancho extremo superior de la pared 54 de transición se acopla a la parte inferior de la pared 56 lateral ancha. Se prefiere que la pared 54 de transición se extienda hacia arriba y hacia afuera de su estrecho extremo inferior con un ángulo en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 grados con respecto a la vertical, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 grados con respecto a la vertical, y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 45 grados con respecto a la vertical. La pared 56 lateral ancha tiene un diámetro máximo "X" que es generalmente mayor que el diámetro máximo "D" de la sección 24 de reacción, aunque cuando la porción superior de la sección 24 de reacción tiene un diámetro más pequeño que el diámetro máximo global de la sección 24 de reacción, entonces X puede ser realmente más pequeño que D. En una realización preferida de la presente invención, la relación del diámetro de la pared 56 lateral ancha con respecto al diámetro máximo de la sección 24 de reacción "X:D" está en el intervalo de 0,8:1 a 4:1, lo más preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 2:1. La cabeza 58 superior se acopla a la parte superior de la pared 56 lateral ancha. La cabeza 58 superior es preferentemente un miembro de cabeza generalmente elíptico que define una abertura central que permite que el gas escape de la zona 30 de separación por la salida 40 de gas. Alternativamente, la cabeza 58 superior puede ser de cualquier forma, que incluye cónica. La zona 30 de separación tiene una altura máxima "Y" medida de la parte 50 superior de la zona 28 de reacción a la porción superior de la zona 30 de separación. La relación de la longitud de la zona 28 de reacción con respecto a la altura de la zona 30 de separación "L:Y" está preferentemente en el intervalo de 2:1 a 24:1, más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 20:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 4:1 a 16:1.

Con referencia ahora a la FIGS. 1-5, la localización y la configuración del burbujeador 34 de oxidante se tratará ahora en mayor detalle. Las FIGS. 2 y 3 muestran que el burbujeador 34 de oxidante puede incluir un miembro 60 de anillo, un miembro 62 cruzado y un par de conductos 64a, b de entrada del oxidante. Convenientemente, estos conductos 64a, b de entrada del oxidante pueden entrar en el recipiente a una elevación por encima del miembro 60 de anillo y luego girar hacia abajo como se muestra en las FIGS. 2 y 3. Alternativamente, un conducto 64a, b de entrada del oxidante puede entrar en el recipiente por debajo del miembro 60 de anillo o sobre aproximadamente el mismo plano horizontal que el miembro 60 de anillo. Cada conducto 64a, b de entrada del oxidante incluye un primer extremo acoplado a una entrada 66a, b de oxidante respectiva formada en el casco 22 del recipiente y un segundo extremo acoplado de forma fluida con un miembro 60 de anillo. El miembro 60 de anillo está preferentemente formado por conductos, más preferentemente por una pluralidad de secciones de conductos rectos, y lo más preferentemente una pluralidad de secciones de tubería recta, acoplados rígidamente entre sí para formar un anillo poligonal tubular. Preferentemente, el miembro 60 de anillo está formado por al menos 3 secciones de tubería recta, más preferentemente de 6 a 10 secciones de tubería, y lo más preferentemente 8 secciones de tubería. Por consiguiente, si el miembro 60 de anillo está formado por 8 secciones de tubería, generalmente tiene una configuración octagonal. El miembro 62 cruzado está preferentemente formado por una sección de tubería sustancialmente recta que está acoplada de forma fluida con y se extiende diagonalmente entre secciones de tubería opuestas del miembro 60 de anillo. La sección de tubería usada para el miembro 62 cruzado tiene preferentemente sustancialmente el mismo diámetro que las secciones de tubería usadas para formar el miembro 60 de anillo. Se prefiere que las secciones de tubería que constituyen los conductos 64a, b de entrada del oxidante, el miembro 60 de anillo y el miembro 62 cruzado tengan un diámetro nominal superior a aproximadamente 0,1 metros, más preferible en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,25 a 1 metro. Como quizás se ilustre mejor en la FIG. 3, el miembro 60 de anillo y el miembro 62 cruzado presentan cada uno una pluralidad de aberturas 68 de oxidante superiores para descargar la corriente de oxidante hacia arriba en la zona 28 de reacción. Como quizás se ilustre mejor en la FIG. 4, el miembro 60 de anillo y/o el miembro 62 cruzado pueden presentar una o más aberturas 70 de oxidante inferiores para descargar la corriente de oxidante hacia abajo en la zona 28 de reacción. Las aberturas 70 de oxidante inferiores también pueden usarse para descargar líquidos y/o sólidos que podrían meterse dentro del miembro 60 de anillo y/o el miembro 62 cruzado. Con el fin de prevenir que se formen sólidos dentro del burbujeador 34 de oxidante, una corriente de líquido puede pasarse continuamente o periódicamente por el burbujeador 34 para lavar cualquier sólido acumulado.

Con referencia de nuevo a las FIGS. 1-4, durante la oxidación en el reactor 20 de columna de burbujeo, las corrientes de oxidante son obligadas a pasar por las entradas 66a, b de oxidante y en conductos 64a, b de entrada del oxidante, respectivamente. Entonces, las corrientes de oxidante son transportadas por los conductos 64a, b de entrada del oxidante al miembro 60 de anillo. Una vez la corriente de oxidante ha entrado en el miembro 60 de anillo, la corriente de oxidante se distribuye por los volúmenes internos del miembro 60 de anillo y el miembro 62 cruzado. Entonces, la corriente de oxidante es obligada a salir del burbujeador 34 de oxidante y entrar en la zona 28 de reacción por las aberturas 68, 70 de oxidante superiores e inferiores del miembro 60 de anillo y el miembro 62 cruzado.

Las salidas de las aberturas 68 de oxidante superiores están lateralmente separados las unas de las otras y están posicionadas en sustancialmente la misma elevación en la zona 28 de reacción. Por tanto, las salidas de las aberturas 68 de oxidante superiores están generalmente localizadas a lo largo de un plano sustancialmente

horizontal definido por la parte superior del burbujeador 34 de oxidante. Las salidas de las aberturas 70 de oxidante inferiores están lateralmente separadas las unas de las otras y están posicionadas en sustancialmente la misma elevación en la zona 28 de reacción. Por tanto, las salidas de las aberturas 70 de oxidante inferiores están generalmente localizadas a lo largo de un plano sustancialmente horizontal definido por la parte inferior del burbujeador 34 de oxidante.

En una realización de la presente invención, el burbujeador 34 de oxidante tiene al menos aproximadamente 20 aberturas 68 de oxidante superiores formadas en él. Más preferentemente, el burbujeador 34 de oxidante tiene en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 800 aberturas de oxidante superiores formadas en él. Lo más preferentemente, el burbujeador 34 de oxidante tiene en el intervalo de 60 a 400 aberturas 68 de oxidante superiores formadas en él. El burbujeador 34 de oxidante tiene preferentemente al menos aproximadamente 1 abertura 70 de oxidante inferior formada en él. Más preferentemente, el burbujeador 34 de oxidante tiene en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 aberturas 70 de oxidante inferiores formadas en él. Lo más preferentemente, el burbujeador 34 de oxidante tiene en el intervalo de 8 a 20 aberturas 70 de oxidante inferiores formadas en él. La relación del número de aberturas 68 de oxidante superiores con respecto a aberturas 70 de oxidante inferiores en el burbujeador 34 de oxidante está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 25:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 8:1 a 15:1. Los diámetros de sustancialmente todos las aberturas 68, 70 de oxidante superiores e inferiores son preferentemente sustancialmente los mismos, de manera que la relación de la velocidad de flujo volumétrica de la corriente de oxidante fuera de las aberturas 68, 70 superiores e inferiores es sustancialmente la misma que las relaciones facilitadas anteriormente para el número relativo de aberturas 68, 70 de oxidante superiores e inferiores.

La FIG. 5 ilustra la dirección de la descarga del oxidante de las aberturas 68, 70 de oxidante superiores e inferiores. Con referencia a las aberturas 68 de oxidante superiores, se prefiere que al menos una parte de las aberturas 68 de oxidante superiores descarguen la corriente de oxidante con un ángulo "A" que está inclinado con respecto a la vertical. Se prefiere que el porcentaje de aberturas 68 de oxidante superiores que están inclinadas con respecto a vertical un ángulo "A" esté en el intervalo de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 90 por ciento, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 80 por ciento, todavía más preferentemente en el intervalo del 60 al 75 por ciento, y lo más preferentemente de aproximadamente el 67 por ciento. El ángulo "A" está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 grados, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 grados, y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 30 grados. Como para las aberturas 70 de oxidante inferiores, se prefiere que sustancialmente todos las aberturas 70 de oxidante inferiores se localicen próximas a la porción más inferior del miembro 60 de anillo y/o el miembro 62 cruzado. Por tanto, cualquier líquido y/o sólido que pueda haber entrado intencionadamente en el burbujeador 34 de oxidante puede descargarse fácilmente del burbujeador 34 de oxidante por las aberturas 70 de oxidante inferiores. Preferentemente, las aberturas 70 de oxidante inferiores descargan la corriente de oxidante hacia abajo con un ángulo sustancialmente vertical. Para los fines de esta descripción, una abertura de oxidante superior puede ser cualquiera que descargue una corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia arriba (es decir, con un ángulo por encima de la horizontal), y una abertura de oxidante inferior puede ser cualquier abertura que descargue una corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo (es decir, con un ángulo por debajo de la horizontal).

En muchos reactores de columna de burbujeo convencionales que contienen un medio de reacción multifásico, sustancialmente todo el medio de reacción localizado por debajo del burbujeador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción) tiene un valor de retención de gas muy bajo. Como se conoce en la técnica, "retención de gas" es simplemente la fracción de volumen de un medio multifásico que está en el estado gaseoso. Las zonas de baja retención de gas en un medio también pueden denominarse en lo sucesivo zonas "sin airear". En muchos reactores de columna de burbujeo de suspensión convencionales, una porción significativa del volumen total del medio de reacción se localiza por debajo del burbujeador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción). Por tanto, una porción significativa del medio de reacción presente en la parte inferior de los reactores de columna de burbujeo convencionales está sin airear.

Se ha descubierto que minimizando la cantidad de zonas sin airear en un medio de reacción sometido a oxidación en un reactor de columna de burbujeo puede minimizarse la generación de ciertos tipos de impurezas no deseadas. Las zonas sin airear de un medio de reacción contienen relativamente pocas burbujas de oxidante. Este bajo volumen de burbujas de oxidante reduce la cantidad de oxígeno molecular disponible para la disolución en la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, la fase líquida en una zona sin airear del medio de reacción tiene una concentración de oxígeno molecular relativamente baja. Estas zonas sin airear privadas de oxígeno del medio de reacción tienen una tendencia a promover reacciones secundarias no deseadas, en vez de a la reacción de oxidación deseada. Por ejemplo, si el para-xileno se oxida parcialmente para formar ácido tereftálico, una

disponibilidad insuficiente de oxígeno en la fase líquida del medio de reacción puede producir la formación de cantidades indeseablemente altas de ácido benzoico y anillos aromáticos acoplados, incluyendo notablemente moléculas coloreadas no deseadas conocidas como fluorenonas y antraquinonas.

Según una realización de la presente invención, la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un reactor de columna de burbujeo configurado y operado de un modo tal que se minimice la fracción de volumen del medio de reacción con bajos valores de retención de gas. Esta minimización de zonas sin airear puede cuantificarse repartiendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción en 2.000 rebanadas horizontales discretas de volumen uniforme. Con la excepción de las rebanas horizontales más altas y más bajas, cada rebanada horizontal es un volumen discreto delimitado en sus lados por la pared lateral del reactor y delimitado en su parte superior y parte inferior por planos horizontales imaginarios. La rebanada horizontal más alta está delimitada en su parte inferior por un plano horizontal imaginario y en su parte superior por la superficie superior del medio de reacción. La rebanada horizontal más baja está delimitada en su parte superior por un plano horizontal imaginario y en su parte inferior por el extremo inferior del recipiente. Una vez el medio de reacción se ha repartido teóricamente en 2.000 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, puede determinarse la retención de gas promedio con el tiempo y promedio en volumen de cada rebanada horizontal. Si se emplea este procedimiento de cuantificar la cantidad de zonas sin airear, se prefiere que el número de rebanadas horizontales que tienen una retención de gas promedio con el tiempo y promedio en volumen inferior a 0,1 sea inferior a 30, más preferentemente inferior a 15, todavía más preferentemente inferior a 6, incluso más preferentemente inferior a 4, y lo más preferentemente inferior a 2. Se prefiere que el número de rebanadas horizontales que tienen una retención de gas inferior a 0,2 sea inferior a 80, más preferentemente inferior a 40, todavía más preferentemente inferior a 20, incluso más preferentemente inferior a 12, y lo más preferentemente inferior a 5. Se prefiere que el número de rebanadas horizontales que tienen una retención de gas inferior a 0,3 sea inferior a 120, más preferentemente inferior a 80, todavía más preferentemente inferior a 40, incluso más preferentemente inferior a 20, y lo más preferentemente inferior a 15.

Con referencia de nuevo a las FIGS. 1 y 2, se ha descubierto que posicionar el burbujeador 34 de oxidante inferior en la zona 28 de reacción proporciona varias ventajas que incluyen reducción de la cantidad de zonas sin airear en el medio 36 de reacción. Dada una altura "H" del medio 36 de reacción, una longitud "L" de la zona 28 de reacción y un diámetro máximo "D" de la zona 28 de reacción, se prefiere que la mayoría (es decir, >50 por ciento en peso) de la corriente de oxidante se introduzca en la zona 28 de reacción dentro de 0,025H, 0,022L y/o 0,25D del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Más preferentemente, la mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción dentro de 0,02H, 0,018L y/o 0,2D del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Lo más preferentemente, la mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción dentro de 0,015H, 0,013L y/o 0,15D del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción.

En la realización ilustrada en la FIG. 2, la distancia vertical "Y₁" entre el extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción y la salida de las aberturas 68 de oxidante superiores del burbujeador 34 de oxidante es inferior a 0,25H, 0,022L y/o 0,25D, de manera que sustancialmente toda la corriente de oxidante entra en la zona 28 de reacción dentro de 0,25H, 0,022L y/o 0,25D del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Más preferentemente, Y₁ es inferior a 0,02H, 0,018L y/o 0,2D. Lo más preferentemente, Y₁ es inferior a 0,015H, 0,013L y/o 0,15D, pero superior a 0,005H, 0,004L y/o 0,06D. La FIG. 2 ilustra una línea 72 tangente en la localización en la que el borde inferior del cuerpo 46 principal cilíndrico del casco 22 del recipiente se une con el borde superior de la cabeza 48 inferior elíptica del casco 22 del recipiente. Alternativamente, la cabeza 48 inferior puede ser de cualquier forma, que incluye cónica, y la línea tangente se define todavía como el borde inferior del cuerpo 46 principal cilíndrico. La distancia vertical "Y₂" entre la línea 72 tangente y la parte superior del burbujeador 34 de oxidante es preferentemente al menos 0,0012H, 0,001L y/o 0,01D; más preferentemente al menos 0,005H, 0,004L y/o 0,05D; y lo más preferentemente al menos 0,01H, 0,008L y/o 0,1D. La distancia vertical "Y₃" entre el extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción y la salida de las aberturas 70 de oxidante inferiores del burbujeador 34 de oxidante es preferentemente inferior a 0,015H, 0,013L y/o 0,15D; más preferentemente inferior a 0,012H, 0,01L y/o 0,1D; y lo más preferentemente inferior a 0,01H, 0,008L y/o 0,075D, pero superior a 0,003H, 0,002L y/o 0,025D.

En una realización preferida de la presente invención, las aberturas que descargan la corriente de oxidante y la corriente de alimentación en la zona de reacción están configuradas de manera que la cantidad (en peso) de la corriente de oxidante o de alimentación descargada de una abertura sea directamente proporcional al área abierta de la abertura. Por tanto, por ejemplo, si el 50 por ciento del área abierta acumulada definida por todas las aberturas de oxidante se localiza dentro de 0,15D de la parte inferior de la zona de reacción, entonces el 50 por ciento en peso de la corriente de oxidante entra en la zona de reacción dentro de 0,15D de la parte inferior de la zona de reacción y viceversa.

Además de las ventajas proporcionadas minimizando las zonas sin airear (es decir, zonas con baja retención de gas) en el medio 36 de reacción, se ha descubierto que la oxidación puede potenciarse maximizando la retención de gas de todo el medio 36 de reacción. El medio 36 de reacción tiene preferentemente retención de gas promedio con

el tiempo y promedio en volumen de al menos 0,4, más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 0,9, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,65 a 0,85. Varios atributos físicos y de operación del reactor 20 de columna de burbujeo contribuyen a la alta retención de gas tratada anteriormente. Por ejemplo, para un tamaño de reactor y flujo de la corriente de oxidante dados, la alta relación L:D de la zona 28 de reacción da un diámetro menor que aumenta la velocidad superficial en el medio 36 de reacción que a su vez aumenta la retención de gas. Adicionalmente, se sabe que el diámetro real de una columna de burbujeo y la relación L:D influyen en la retención de gas promedio incluso para una velocidad superficial constante dada. Además, la minimización de zonas sin airear, particularmente en la parte inferior de la zona 28 de reacción, contribuye a un aumento del valor de retención de gas. Además, la presión de sobrecarga y la configuración mecánica del reactor de columna de burbujeo pueden afectar la estabilidad en operación a las altas velocidades superficiales y los valores de retención de gas desvelados en este documento.

Además, los inventores han descubierto la importancia de operar con una presión de sobrecarga optimizada para obtener un aumento de la retención de gas y un aumento de la transferencia de masa. Podría parecer que operar con una menor presión de sobrecarga, que reduce la solubilidad del oxígeno molecular según un efecto de la ley de Henry, reduciría la velocidad de transferencia de masa del oxígeno molecular de gas a líquido. En un recipiente mecánicamente agitado, tal es normalmente el caso debido a que los niveles de aireación y las velocidades de transferencia de masa están dominados por el diseño del agitador y la presión de sobrecarga. Sin embargo, en un reactor de columna de burbujeo según una realización preferida de la presente invención se ha descubierto cómo usar una menor presión de sobrecarga para producir una masa dada de corriente de oxidante en fase gaseosa que ocupe más volumen, aumentando así la velocidad superficial en el medio 36 de reacción y aumentando así a su vez la retención de gas y la velocidad de transferencia del oxígeno molecular.

El equilibrio entre la coalescencia y la rotura de burbujas es un fenómeno extremadamente complicado que conduce, por una parte, a una tendencia a espumar, que reduce las velocidades de circulación internas de la fase líquida y que puede requerir zonas de separación muy muy grandes y, por otra parte, a una tendencia a menos burbujas muy grandes que dan una menor retención de gas y menor velocidad de transferencia de masa de la corriente de oxidante a la fase líquida. Con referencia a la fase líquida, se sabe que su composición, densidad, viscosidad y tensión superficial, entre otros factores, interaccionan de un modo muy complicado para producir resultados muy complicados incluso en ausencia de una fase sólida. Por ejemplo, los investigadores del laboratorio han encontrado que es útil cuantificar si el "agua" es agua de grifo, agua destilada o agua desionizada cuando se informa y se evalúan observaciones para columnas de burbujeo agua-aire incluso simples. Para mezclas complejas en la fase líquida y para la adición de una fase sólida, el grado de complejidad aumenta más. Las irregularidades de la superficie de partículas individuales de sólidos, el tamaño promedio de los sólidos, la distribución del tamaño de partícula, la cantidad de sólidos con respecto a la fase líquida y la capacidad del líquido para humectar la superficie del sólido, entre otras cosas, son todos importantes en su interacción con la fase líquida y la corriente de oxidante en el establecimiento de qué comportamiento de burbujeo y patrones de flujo de convención natural resultarán.

Por tanto, la capacidad del reactor de columna de burbujeo para funcionar útilmente con las altas velocidades superficiales y la alta retención de gas desveladas en este documento depende, por ejemplo, de una selección apropiada de: (1) la composición de la fase líquida del medio de reacción; (2) la cantidad y tipo de sólidos precipitados, pudiendo ajustarse ambos por las condiciones de reacción; (3) la cantidad de corriente de oxidante alimentada al reactor; (4) la presión de sobrecarga, que afecta al flujo volumétrico de la corriente de oxidante, la estabilidad de las burbujas, y, por el balance de energía, la temperatura de reacción; (5) la propia temperatura de reacción, que afecta las propiedades del fluido, las propiedades de sólidos precipitados y el volumen específico de la corriente de oxidante; y (6) la geometría y los detalles mecánicos del recipiente de reacción, que incluye la relación L:D.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, se ha descubierto que la distribución mejorada del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio 36 de reacción puede proporcionarse introduciendo la corriente de alimentación en fase líquida en la zona 28 de reacción en múltiples localizaciones verticalmente separadas. Preferentemente, la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la zona 28 de reacción por al menos 3 aberturas de alimentación, más preferentemente al menos 4 aberturas de alimentación. Como se usa en este documento, el término "aberturas de alimentación" debe denotar aberturas en las que la corriente de alimentación en fase líquida es descargada en la zona 28 de reacción para mezclarse con el medio 36 de reacción. Se prefiere que al menos 2 de las aberturas de alimentación estén verticalmente separadas las unas de las otras por al menos 0,5D, más preferentemente al menos 1,5D, y lo más preferentemente al menos 3D. Sin embargo, se prefiere que la abertura de alimentación más alta esté verticalmente separada de la abertura de oxidante más baja por no más de 0,75H, 0,65L y/o 8D; más preferentemente no más de 0,5H, 0,4L y/o 5D; y lo más preferentemente no más de 0,4H, 0,35L y/o 4D.

Aunque se desea introducir la corriente de alimentación en fase líquida en múltiples localizaciones verticales, también se ha descubierto que la distribución mejorada del compuesto oxidable en el medio 36 de reacción se proporciona si la mayoría de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio

36 de reacción y/o zona 28 de reacción. Preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio 36 de reacción y/o zona 28 de reacción. Lo más preferentemente, al menos el 90 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio 36 de reacción y/o zona 28 de reacción. Además, se prefiere que al menos aproximadamente el 30 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona 28 de reacción dentro de 1,5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción. Esta localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción está normalmente en la parte inferior del burbujeador de oxidante; sin embargo, una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente de oxidante en la zona 28 de reacción se contemplan por una realización preferida de la presente invención. Preferentemente, al menos el 50 por ciento en peso de la alimentación en fase líquida se introduce dentro de 2,5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción. Preferentemente, al menos el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce dentro de 5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción.

Cada abertura de alimentación define un área abierta por la que se descarga la alimentación. Se prefiere que al menos el 30 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación se localice dentro de 1,5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción. Preferentemente, al menos el 50 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación se localiza dentro de 2,5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción. Preferentemente, al menos el 75 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación se localiza dentro de 5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona 28 de reacción.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, en una realización de la presente invención, las entradas 32a, b, c, d de alimentación son simplemente una serie de aberturas verticalmente alineadas a lo largo de un lado del casco 22 del recipiente. Estas aberturas de alimentación tienen preferentemente sustancialmente diámetros similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. El reactor 20 de columna de burbujeo está preferentemente equipado con un sistema para controlar la velocidad de flujo de la corriente de alimentación en la fase líquida fuera de cada abertura de alimentación. Tal sistema de control de flujo incluye preferentemente una válvula 74a, b, c, d de control de flujo individual para cada entrada 32a, b, c, d de alimentación respectiva. Además, se prefiere que el reactor 20 de columna de burbujeo se equipe con un sistema de control de flujo que permita que al menos una parte de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona 28 de reacción a una velocidad superficial de entrada elevada de al menos aproximadamente 2 metros por segundo, más preferentemente de al menos aproximadamente 5 metros por segundo, todavía más preferentemente de al menos aproximadamente 6 metros por segundo, y lo más preferentemente en el intervalo de 8 a 20 metros por segundo. Como se usa en este documento, el término "velocidad superficial de entrada" denota la velocidad de flujo volumétrico promedio con el tiempo de la corriente de alimentación fuera de la abertura de alimentación dividida entre el área de la abertura de alimentación. Preferentemente, al menos el 50 por ciento en peso de la corriente de alimentación se introduce en la zona 28 de reacción a una velocidad superficial de entrada elevada. Lo más preferentemente, sustancialmente toda la corriente de alimentación se introduce en la zona 28 de reacción a una velocidad superficial de entrada elevada.

Con referencia ahora a las FIGS. 6-7 se ilustra un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en fase líquida en la zona 28 de reacción. En esta realización, la corriente de alimentación se introduce en la zona 28 de reacción en cuatro elevaciones diferentes. Cada elevación está equipada con un sistema 76a, b, c, d de distribución de la alimentación respectivo. Cada sistema 76 de distribución de la alimentación incluye un conducto 78 de alimentación principal y un colector 80. Cada colector 80 está provisto de al menos dos salidas 82, 84 acopladas a los conductos 86, 88 de inserción respectivos que se extienden en la zona 28 de reacción del casco 22 del recipiente. Cada conducto de inserción 86, 88 presenta una abertura 87, 89 de alimentación respectiva para descargar la corriente de alimentación en la zona 28 de reacción. Las aberturas 87, 89 de alimentación tienen preferentemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. Se prefiere que las aberturas 87, 89 de alimentación de cada sistema 76a, b, c, d de distribución de la alimentación sean diametralmente opuestas de forma que la corriente de alimentación en la zona 28 de reacción se introduzca en direcciones opuestas. Además, se prefiere que las aberturas 86, 88 de alimentación diametralmente opuestas de los sistemas 76 de distribución de la alimentación adyacentes estén orientadas 90 grados de rotación las unas con respecto a las otras. En operación, la corriente de alimentación en fase líquida se carga al conducto 78 de alimentación principal y posteriormente entra en el colector 80. El colector 80 distribuye la corriente de alimentación uniformemente para la introducción simultánea en lados opuestos del reactor 20 por las aberturas 87, 89 de alimentación.

La FIG. 8 ilustra una configuración alternativa en la que cada sistema 76 de distribución de la alimentación está equipado con tubos 90, 92 de bayoneta en vez de conductos 86, 88 de inserción (mostrados en la FIG. 7). Los tubos 90, 92 de bayoneta se adentran en la zona 28 de reacción e incluyen una pluralidad de pequeñas aberturas 94, 96 de alimentación para descargar la alimentación en fase líquida en la zona 28 de reacción. Se prefiere que las pequeñas aberturas 94, 96 de alimentación de los tubos 90, 92 de bayoneta tengan sustancialmente los mismos diámetros de menos de aproximadamente 50 milímetros, más preferentemente aproximadamente de 2 a aproximadamente 25 milímetros, y lo más preferentemente de 4 a 15 milímetros.

Las FIGS. 9-11 ilustran un sistema 100 de distribución de la alimentación alternativo. El sistema 100 de distribución de la alimentación introduce la corriente de alimentación en fase líquida en una pluralidad de localizaciones verticalmente separadas y lateralmente separadas sin requerir múltiples penetraciones de la pared lateral del reactor 20 de columna de burbujeo. El sistema 100 de introducción de la alimentación generalmente incluye un único conducto 102 de entrada, una cabeza 104 de distribución, una pluralidad de tubos 106 de distribución verticales, un mecanismo 108 de soporte lateral y un mecanismo 110 de soporte vertical. El conducto 102 de entrada penetra en la pared lateral del cuerpo 46 principal del casco 22 del recipiente. El conducto 102 de entrada está acoplado de forma fluida con una cabeza 104 de distribución. La cabeza 104 de distribución distribuye la corriente de alimentación recibida del conducto 102 de entrada uniformemente entre los tubos 106 de distribución verticales. Cada tubo 106 de distribución tiene una pluralidad de aberturas 112a, b, c, d de alimentación verticalmente separadas para descargar la corriente de alimentación en la zona 28 de reacción. El mecanismo 108 de soporte lateral se acopla a cada tubo 106 de distribución e inhibe el movimiento lateral relativo de los tubos 106 de distribución. El mecanismo 110 de soporte vertical está preferentemente acoplado a un mecanismo 108 de soporte lateral y a la parte superior del burbujeador 34 de oxidante. El mecanismo 110 de soporte vertical inhibe sustancialmente el movimiento vertical de los tubos 106 de distribución en la zona 28 de reacción. Se prefiere que las aberturas 112 de alimentación tengan sustancialmente los mismos diámetros de menos de aproximadamente 50 milímetros, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 milímetros, y lo más preferentemente de 4 a 15 milímetros. La separación vertical de las aberturas 112 de alimentación del sistema 100 de distribución de la alimentación ilustrado en las FIGS. 9-11 puede ser sustancialmente la misma que se ha descrito anteriormente con referencia al sistema de distribución de la alimentación de la FIG. 1.

Se ha descubierto que los patrones de flujo del medio de reacción en muchos reactores de columna de burbujeo pueden permitir la distribución acimutal irregular del compuesto oxidable en el medio de reacción, especialmente cuando el compuesto oxidable se introduce principalmente a lo largo de un lado del medio de reacción. Como se usa en este documento, el término "acimutal" debe denotar un ángulo o separación alrededor del eje vertical del alargamiento de la zona de reacción. Como se usa en este documento, "vertical" debe significar dentro de 45° con respecto a la vertical. En una realización de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) se introduce en la zona de reacción mediante una pluralidad de aberturas de alimentación acimutalmente separadas. Estas aberturas de alimentación acimutalmente separadas pueden ayudar a evitar regiones de concentraciones de compuesto oxidable excesivamente altas y excesivamente bajas en el medio de reacción. Los diversos sistemas de introducción de la alimentación ilustrados en las FIGS. 6-11 son ejemplos de sistemas que proporcionan separación acimutal apropiada de las aberturas de alimentación.

Con referencia de nuevo a la FIG. 7, con el fin de cuantificar la introducción acimutalmente separada de la corriente de alimentación en fase líquida en el medio de reacción, el medio de reacción puede repartirse teóricamente en cuatro cuadrantes acimutales verticales "Q₁, Q₂, Q₃, Q₄" de volumen aproximadamente igual. Estos cuadrantes acimutales "Q₁, Q₂, Q₃, Q₄" se definen por un par de planos verticales perpendiculares intersecantes imaginarios "P₁, P₂" que se extienden más allá de la dimensión vertical máxima y la dimensión radial máxima del medio de reacción. Si el medio de reacción está contenido en un recipiente cilíndrico, la línea de intersección de los planos verticales intersecantes imaginarios P₁, P₂ será aproximadamente coincidente con la línea central vertical del cilindro, y cada cuadrante acimutal Q₁, Q₂, Q₃, Q₄ tendrá un volumen vertical generalmente con forma de cuña que tiene una altura igual a la altura del medio de reacción. Se prefiere que una porción sustancial del compuesto oxidable se descargue en el medio de reacción por aberturas de alimentación localizadas en al menos dos cuadrantes acimutales diferentes.

En una realización preferida de la presente invención, no más de aproximadamente el 80 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción por aberturas de alimentación que pueden localizarse en un único cuadrante acimutal. Más preferentemente, no más de aproximadamente el 60 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción por aberturas de alimentación que pueden localizarse en un único cuadrante acimutal. Lo más preferentemente, no más del 40 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción por aberturas de alimentación que pueden localizarse en un único cuadrante acimutal. Estos parámetros para la distribución acimutal del compuesto oxidable se miden cuando los cuadrantes acimutales están acimutalmente orientados de forma que la cantidad posible máxima del compuesto oxidable se

descargue en uno de los cuadrantes acimutales. Por ejemplo, si toda la corriente de alimentación se descarga en el medio de reacción por dos aberturas de alimentación que están acimutalmente separadas 89 grados la una de la otra, para fines de determinar la distribución acimutal en cuatro cuadrantes acimutales, el 100 por ciento en peso de la corriente de alimentación se descarga en el medio de reacción en un único cuadrante acimutal debido a que los cuadrantes acimutales pueden orientarse acimutalmente de tal forma que ambas aberturas de alimentación se localicen en un único cuadrante acimutal.

Además de las ventajas asociadas a la separación acimutal apropiada de las aberturas de alimentación, también se ha descubierto que la separación radial apropiada de las aberturas de alimentación en un reactor de columna de burbujeo también puede ser importante. Se prefiere que una porción sustancial del compuesto oxidable introducida en el medio de reacción se descargue por aberturas de alimentación que están radialmente separadas hacia adentro de la pared lateral del recipiente. Por tanto, en una realización de la presente invención, una porción sustancial del compuesto oxidable entra en la zona de reacción por aberturas de alimentación localizadas en una "zona de alimentación radial preferida" que están separadas hacia adentro de las paredes laterales verticales que definen la zona de reacción.

Con referencia de nuevo a la FIG. 7, la zona de alimentación radial preferida "FZ" puede tomar la forma de un cilindro vertical teórico centrado en la zona 28 de reacción y que tiene un diámetro externo " D_o " de $0,9D$ en la que " D " es el diámetro de la zona 28 de reacción. Por tanto, una corona externa "OA" que tiene un espesor de $0,05D$ se define entre la zona de alimentación radial preferida FZ y el interior de la pared lateral que define la zona 28 de reacción. Se prefiere que poco o nada del compuesto oxidable se introduzca en la zona 28 de reacción por aberturas de alimentación localizadas en esta corona externa OA.

En otra realización, se prefiere que poco o nada del compuesto oxidable se introduzca en el centro de la zona 28 de reacción. Por tanto, como se ilustra en la FIG. 8, la zona de alimentación radial preferida FZ puede tomar la forma de una corona vertical teórica centrada en la zona 28 de reacción que tiene un diámetro externo D_o de $0,9D$ y que tiene un diámetro interno D_i de $0,2D$. Por tanto, en esta realización, un cilindro interno IC que tiene un diámetro de $0,2D$ es "cortado" del centro de la zona de alimentación radial preferida FZ. Se prefiere que poco o nada del compuesto oxidable se introduzca en la zona 28 de reacción por aberturas de alimentación localizadas en este cilindro interno IC.

En una realización preferida de la presente invención, una porción sustancial del compuesto oxidable se introduce en el medio 36 de reacción por aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida, independientemente de si la zona de alimentación radial preferida tiene la forma cilíndrica o anular descrita anteriormente. Más preferentemente, al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio 36 de reacción por aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida. Todavía más preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio 36 de reacción por aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida. Lo más preferentemente, al menos el 75 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio 36 de reacción por aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida.

Aunque los cuadrantes acimutales teóricos y la zona de alimentación radial preferida teórica ilustrados en las FIGS. 7 y 8 se describen con referencia a la distribución de la corriente de alimentación en fase líquida, se ha descubierto que la distribución acimutal y radial apropiada de la corriente de oxidante en fase gaseosa también puede proporcionar ciertas ventajas. Por tanto, en una realización de la presente invención, la descripción de la distribución acimutal y radial de la corriente de alimentación en fase líquida proporcionada anteriormente también se aplica al modo en el que la corriente de oxidante en fase gaseosa se introduce en el medio 36 de reacción.

Con referencia ahora a las FIGS. 12-15 se ilustra un burbujeador 200 de oxidante alternativo que generalmente comprende un miembro 202 de anillo y un par de conductos 204, 206 de entrada del oxidante. El burbujeador 200 de oxidante de las FIGS. 12-15 es similar al burbujeador 34 de oxidante de las FIGS. 1-11 con las tres siguientes diferencias primarias: (1) el burbujeador 200 de oxidante no incluye un miembro cruzado diagonal; (2) la porción superior del miembro 202 de anillo no tiene aberturas para descargar el oxidante en una dirección hacia arriba; y (3) el burbujeador 200 de oxidante tiene muchas más aberturas en la porción inferior del miembro 202 de anillo.

Como quizás se ilustre mejor en las FIGS. 14 y 15, la porción inferior del anillo 202 del burbujeador de oxidante presenta una pluralidad de aberturas 208 de oxidante. Las aberturas 208 de oxidante están preferentemente configuradas de forma que al menos aproximadamente el 1 por ciento del área abierta total definida por las aberturas 208 de oxidante se localice por debajo de la línea 210 central (FIG. 15) del miembro 202 de anillo, localizándose la línea 210 central en la elevación del baricentro volumétrico del miembro 202 de anillo. Más preferentemente, al menos aproximadamente el 5 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas

208 de oxidante se localiza por debajo de la línea 210 central, definiéndose al menos aproximadamente el 2 por ciento del área abierta total por aberturas 208 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo dentro de aproximadamente 30 grados con respecto a la vertical. Todavía más preferentemente, al menos aproximadamente el 20 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas 208 de oxidante se localiza por debajo de la línea 210 central, definiéndose al menos aproximadamente el 10 por ciento del área abierta total por aberturas 208 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo dentro de 30 grados con respecto a la vertical. Lo más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas 208 de oxidante se localiza por debajo de la línea 210 central, definiéndose al menos aproximadamente el 40 por ciento del área abierta total por aberturas 208 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo dentro de 30 grados con respecto a la vertical. La fracción del área abierta total definida por todas las aberturas 208 de oxidante que se localizan por encima de la línea 210 central es preferentemente inferior a aproximadamente el 75 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 50 por ciento, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 25 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 5 por ciento.

Como se ilustra en las FIGS. 14 y 15, las aberturas 208 de oxidante incluyen aberturas 208a hacia abajo y aberturas 208b inclinadas. Las aberturas 208a hacia abajo están configurados para descargar la corriente de oxidante generalmente hacia abajo con un ángulo dentro de aproximadamente 30 grados con respecto a la vertical, más preferentemente dentro de aproximadamente 15 grados con respecto a la vertical, y lo más preferentemente dentro de 5 grados con respecto a la vertical. Las aberturas 208b inclinadas están configuradas para descargar la corriente de oxidante generalmente hacia afuera y hacia abajo con un ángulo "A" que está en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 grados con respecto a la vertical, más preferentemente el ángulo A está en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 grados con respecto a la vertical, y lo más preferentemente el ángulo A está en el intervalo de 40 a 50 grados con respecto a la vertical.

Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas 208 de oxidante tengan aproximadamente el mismo diámetro. El diámetro de las aberturas 208 de oxidante está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 milímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 120 milímetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 8 a 60 milímetros. El número total de aberturas 208 de oxidante en el miembro 202 de anillo se selecciona para cumplir el criterio de baja caída de presión detallado más adelante. Preferentemente, el número total de aberturas 208 de oxidante formadas en el miembro 202 de anillo es al menos aproximadamente 10, más preferentemente el número total de aberturas 208 de oxidante está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200, y lo más preferentemente el número total de aberturas 208 de oxidante está en el intervalo de 40 a 100.

Aunque las FIGS. 12-15 ilustran una configuración muy específica para el burbujeador 200 de oxidante, ahora se ha observado que puede emplearse una variedad de configuraciones de burbujeador de oxidante para lograr las ventajas descritas en este documento. Por ejemplo, el burbujeador de oxidante no necesita necesariamente tener la configuración de miembro de anillo octagonal ilustrada en las FIGS. 12-13. Más bien es posible que el burbujeador de oxidante esté formado por cualquier configuración del (de los) conducto(s) de flujo que emplee una pluralidad de aberturas separadas para descargar la corriente de oxidante. El tamaño, número y la dirección de descarga de las aberturas de oxidante en el conducto de flujo están preferentemente dentro de los intervalos establecidos anteriormente. Además, el burbujeador de oxidante está preferentemente configurado para proporcionar la distribución acimutal y radial del oxígeno molecular descrita anteriormente.

Independientemente de la configuración específica del burbujeador de oxidante, se prefiere que el burbujeador de oxidante esté físicamente configurado y operado de un modo que se minimice la caída de presión asociada a la descarga de la corriente de oxidante fuera del (de los) conducto(s) de flujo por las aberturas de oxidante, y en la zona de reacción. Tal caída de presión se calcula como la presión estática promedio con el tiempo de la corriente de oxidante dentro del conducto de flujo en las entradas 66a, b de oxidante del burbujeador de oxidante menos la presión estática promedio con el tiempo en la zona de reacción en la elevación en la que la mitad de la corriente de oxidante se introduce por encima de esa localización vertical y la mitad de la corriente de oxidante se introduce por debajo de esa localización vertical. En una realización preferida de la presente invención, la caída de presión promedio con el tiempo asociada a la descarga de la corriente de oxidante del burbujeador de oxidante es inferior a aproximadamente 0,3 megapascales (MPa), más preferentemente inferior a aproximadamente 0,2 MPa, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,1 MPa, y lo más preferentemente inferior a 0,05 MPa. Bajo las condiciones de operación preferidas del reactor de columna de burbujeo descrito en este documento, la presión de la corriente de oxidante dentro del (de los) conducto(s) de flujo del burbujeador de oxidante está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 1 MPa, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,85 MPa, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 0,7 MPa.

Como se aludió anteriormente con referencia a la configuración del burbujeador de oxidante ilustrado en las FIGS. 2-

5, puede desearse lavar continuamente o periódicamente el burbujeador de oxidante con un líquido (por ejemplo, ácido acético, agua y/o para-xileno) para evitar la incrustación del burbujeador de oxidante con sólidos. Si se emplea un lavado de líquido tal se prefiere que una cantidad eficaz del líquido (es decir, no precisamente la cantidad mínima de gotitas de líquido que naturalmente podrían estar presentes en la corriente de oxidante) pase por el burbujeador de oxidante y salga por las aberturas de oxidante durante al menos un periodo de más de un minuto cada día. Si un líquido se descarga continuamente o periódicamente del burbujeador de oxidante; se prefiere que la relación promedio con el tiempo de la velocidad de flujo másica del líquido por el burbujeador de oxidante con respecto a la velocidad de flujo másica del oxígeno molecular por el burbujeador de oxidante esté en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 30:1, o en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1, o incluso en el intervalo de 0,2:1 a 1:1.

En una realización de la presente invención, una porción significativa del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) puede introducirse en la zona de reacción por el burbujeador de oxidante. En una configuración tal se prefiere que el compuesto oxidable y el oxígeno molecular sean descargados del burbujeador de oxidante por las mismas aberturas en el burbujeador de oxidante. Como se observa anteriormente, el compuesto oxidable es normalmente un líquido a STP. Por tanto, en esta realización, una corriente bifásica puede descargarse del burbujeador de oxidante, comprendiendo la fase líquida el compuesto oxidable y la fase gaseosa que comprende el oxígeno molecular. Sin embargo, debe reconocerse que al menos una parte del compuesto oxidable puede estar en un estado gaseoso cuando se descarga del burbujeador de oxidante. En una realización, la fase líquida descargada del burbujeador de oxidante está formada predominantemente por el compuesto oxidable. En otra realización, la fase líquida descargada del burbujeador de oxidante tiene sustancialmente la misma composición que la corriente de alimentación descrita anteriormente. Si la fase líquida descargada del burbujeador de oxidante tiene sustancialmente la misma composición que la corriente de alimentación, tal fase líquida puede comprender un disolvente y/o un sistema de catalizador en las cantidades y relaciones descritas anteriormente con referencia a la composición de la corriente de alimentación.

En una realización de la presente invención se prefiere que al menos aproximadamente el 10 por ciento en peso de todo el compuesto oxidable introducido en la zona de reacción se introduzca por el burbujeador de oxidante, más preferentemente al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso del compuesto oxidable se introduzca en la zona de reacción por el burbujeador de oxidante, y lo más preferentemente al menos 80 por ciento en peso del compuesto oxidable se introduzca en la zona de reacción por el burbujeador de oxidante. Si todo o parte del compuesto oxidable se introduce en la zona de reacción por el burbujeador de oxidante, se prefiere que al menos aproximadamente el 10 por ciento en peso de todo el oxígeno molecular introducido en la zona de reacción se introduzca por el mismo burbujeador de oxidante, más preferentemente al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso del compuesto oxidable se introduzca en la zona de reacción por el mismo burbujeador de oxidante, y lo más preferentemente al menos el 80 por ciento en peso del compuesto oxidable se introduzca en la zona de reacción por el mismo burbujeador de oxidante. Si una porción significativa del compuesto oxidable se introduce en la zona de reacción por el burbujeador de oxidante, se prefiere que uno o más dispositivos de detección de la temperatura (por ejemplo, termopares) estén dispuestos en el burbujeador de oxidante. Estos sensores de temperatura pueden emplearse para ayudar a asegurar que la temperatura en el burbujeador de oxidante no se vuelve peligrosamente alta.

Con referencia ahora a las FIGS. 16-18 se ilustra que el reactor 20 de columna de burbujeo incluye un recipiente 300 de desaireación interno dispuesto en la parte inferior de la zona 28 de reacción próximo a la salida 38 de suspensión. Se ha descubierto que las reacciones secundarias que forman impurezas se producen a una velocidad relativamente alta durante la desaireación del medio 36 de reacción. Como se usa en este documento, "desaireación" debe denotar la separación de una fase gaseosa del medio de reacción multifásico. Si el medio 36 de reacción está altamente aireado ($>0,3$ de retención de gas), la formación de impurezas es mínima. Si el medio 36 de reacción está altamente sin airear ($<0,01$ de retención de gas), la formación de impurezas también es mínima. Sin embargo, si el medio de reacción está parcialmente aireado ($0,01$ - $0,3$ de retención de gas), se promueven reacciones secundarias no deseadas y se genera un aumento de impurezas. El recipiente 300 de desaireación trata este y otros problemas minimizando el volumen del medio 36 de reacción en un estado parcialmente aireado, y minimizando el tiempo que dura desairear el medio 36 de reacción. Una suspensión sustancialmente desaireada se produce a partir de la parte inferior del recipiente 300 de desaireación y sale del reactor 20 por la salida 38 de suspensión. La suspensión sustancialmente desaireada contiene preferentemente menos de aproximadamente el 5 por ciento en volumen de fase gaseosa, más preferentemente menos de aproximadamente el 2 por ciento en volumen de fase gaseosa, y lo más preferentemente menos del 1 por ciento en volumen de fase gaseosa.

En la FIG. 16 se ilustra que el reactor 20 de columna de burbujeo incluye un controlador 302 de nivel y una válvula 304 de control de flujo. El controlador 302 de nivel y la válvula 304 de control de flujo cooperan para mantener el medio 36 de reacción a una elevación sustancialmente constante en la zona 28 de reacción. El controlador 302 de nivel es operable para detectar (por ejemplo, por detección del nivel de presión diferencial o por detección del nivel

nuclear) la elevación de la superficie 44 superior del medio 36 de reacción y generar una señal 306 de control sensible a la elevación del medio 36 de reacción. La válvula 304 de control de flujo recibe la señal 306 de control y ajusta la velocidad de flujo de una suspensión por un conducto 308 de salida de suspensión. Por tanto, la velocidad de flujo de la suspensión fuera de la salida 38 de suspensión puede variar entre una velocidad de flujo volumétrica de la suspensión máxima ($F_{m\acute{a}x}$) cuando la elevación del medio 36 de reacción es demasiado alto y una velocidad de flujo volumétrica de la suspensión mínima ($F_{m\acute{i}n}$) cuando la elevación del medio 36 de reacción es demasiado baja.

Con el fin de eliminar el producto de oxidación en fase sólida de la zona 28 de reacción, una parte debe pasar primero por el recipiente 300 de desaireación. El recipiente 300 de desaireación proporciona un volumen interno de baja turbulencia que permite que la fase gaseosa del medio 36 de reacción suba naturalmente por encima de las fases líquida y sólida del medio 36 de reacción a medida que el líquido y los sólidos circulan hacia abajo hacia la salida 38 de suspensión. La elevación de la fase gaseosa fuera de las fases líquida y sólida se produce por la flotabilidad natural hacia arriba de la fase gaseosa en las fases líquida y sólida. Si se emplea el recipiente 300 de desaireación, la transición del medio 36 de reacción de un medio trifásico completamente aireado a una suspensión bifásica completamente desaireada es rápida y eficiente.

Con referencia ahora a las FIGS. 17 y 18, el recipiente 300 de desaireación incluye una pared 308 lateral generalmente vertical que define una zona 312 de desaireación entremedias. Preferentemente, la pared 308 lateral se extiende hacia arriba dentro de aproximadamente 30 grados con respecto a la vertical, más preferentemente dentro de aproximadamente 10 grados con respecto a la vertical. Lo más preferentemente, la pared 308 lateral es sustancialmente vertical. La zona 312 de desaireación está separada de la zona 28 de reacción y tiene la altura "h" y un diámetro "d." Un extremo 310 superior de la pared 308 lateral está abierto de manera que recibe el medio de reacción de la zona 28 de reacción en el volumen 312 interno. El extremo inferior de la pared 308 lateral está acoplado de forma fluida a la salida 38 de suspensión por una sección 314 de transición. En ciertos casos, tal como cuando la abertura de la salida 38 de suspensión es grande o cuando el diámetro "d" de la pared 308 lateral es pequeño, la sección 314 de transición puede eliminarse. Como quizás se ilustre mejor en la FIG. 18, el recipiente 300 de desaireación también puede incluir un rompe 316 vórtice dispuesto en la zona 312 de desaireación. El rompe 316 vórtice puede ser cualquier estructura operable para inhibir la formación de vórtices a medida que las fases sólida y líquida circulan hacia abajo hacia la salida 38 de suspensión.

Con el fin de permitir la separación apropiada de la fase gaseosa de las fases sólida y líquida en el recipiente 300 de desaireación, la altura "h" y el área de la sección transversal horizontal de la zona 312 de desaireación interna se seleccionan cuidadosamente. La altura "h" y el área de la sección transversal horizontal de la zona 312 de desaireación interna deberían proporcionar suficiente distancia y tiempo de manera que incluso cuando se esté extrayendo la cantidad máxima de suspensión (es decir, cuando la suspensión esté siendo extraída a $F_{m\acute{a}x}$), sustancialmente todo el volumen de burbujas de gas pueda sacarse de las fases sólida y líquida antes de que las burbujas de gas alcancen la salida inferior del recipiente 300 de desaireación. Por tanto, se prefiere que el área de la sección transversal de la zona de desaireación 312 sea de forma que la velocidad descendente máxima ($V_{dm\acute{a}x}$) de las fases líquida y sólida a través de la zona 312 de desaireación sea sustancialmente inferior a la velocidad ascendente natural (V_u) de las burbujas de la fase gaseosa a través de las fases líquida y sólida. La velocidad descendente máxima ($V_{dm\acute{a}x}$) de las fases líquida y sólida por la zona 312 de desaireación se produce a la velocidad de flujo volumétrica de la suspensión máxima ($F_{m\acute{a}x}$) tratada anteriormente. La velocidad ascendente natural (V_u) de las burbujas de gas a través de las fases líquida y sólida varía dependiendo del tamaño de las burbujas; sin embargo, la velocidad ascendente natural ($V_{u0,5}$) de las burbujas de gas de 0,5 centímetros de diámetro a través de las fases líquida y sólida puede usarse como valor de corte debido a que sustancialmente todo el volumen de burbujas inicialmente en el medio 36 de reacción será superior a 0,5 centímetros. Preferentemente, el área de la sección transversal de la zona 312 de desaireación es de forma que la $V_{dm\acute{a}x}$ sea inferior a aproximadamente el 75 por ciento de $V_{u0,5}$, más preferentemente $V_{dm\acute{a}x}$ sea inferior a aproximadamente el 40 por ciento de $V_{u0,5}$, lo más preferentemente $V_{dm\acute{a}x}$ sea inferior al 20 por ciento de $V_{u0,5}$.

La velocidad descendente de las fases líquida y sólida en la zona 312 de desaireación del recipiente 300 de desaireación se calcula como la velocidad de flujo volumétrica de la suspensión desaireada por la salida 38 de suspensión dividida entre el área de la sección transversal mínima de la zona 312 de desaireación. La velocidad descendente de las fases líquida y sólida en la zona 312 de desaireación del recipiente 300 de desaireación es preferentemente inferior a aproximadamente 50 centímetros por segundo, más preferentemente inferior a aproximadamente 30 centímetros por segundo, y lo más preferentemente inferior a 10 centímetros por segundo.

Ahora se ha observado que aunque la pared 308 lateral vertical del recipiente 300 de desaireación se ilustre como que tiene una configuración cilíndrica, la pared 308 lateral podría comprender una pluralidad de paredes laterales que formaran una variedad de configuraciones (por ejemplo, triangulares, cuadradas u ovaladas), mientras que las paredes definan un volumen interno que tenga un volumen apropiado, área de la sección transversal, anchura "d" y altura "h". En una realización preferida de la presente invención, "d" está en el intervalo de aproximadamente 0,2 a

aproximadamente 2 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 1,2 metros. En una realización preferida de la presente invención, "h" está en el intervalo de aproximadamente 0,3 metros a aproximadamente 5 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,75 a 2 metros.

En una realización preferida de la presente invención, la pared 308 lateral es sustancialmente vertical de manera que el área de la sección transversal horizontal de la zona 312 de desaireación es sustancialmente constante a lo largo de toda la altura "h" de la zona 312 de desaireación. Preferentemente, el área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 312 de desaireación es inferior a aproximadamente el 25 por ciento del área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 28 de reacción. Más preferentemente, el área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 312 de desaireación está en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 por ciento del área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 28 de reacción. Lo más preferentemente, el área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 312 de desaireación está en el intervalo del 0,25 al 4 por ciento del área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 28 de reacción. Preferentemente, el área de la sección transversal horizontal máxima de la zona 312 de desaireación está en el intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 3 metros cuadrados, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 metros cuadrados, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 1,2 metros cuadrados. El volumen de la zona 312 de desaireación es preferentemente inferior a aproximadamente el 5 por ciento del volumen total del medio 36 de reacción o la zona 28 de reacción. Más preferentemente, el volumen de la zona 312 de desaireación está en el intervalo de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 2 por ciento del volumen total del medio 36 de reacción o la zona 28 de reacción. Lo más preferentemente, el volumen de la zona 312 de desaireación está en el intervalo del 0,05 a aproximadamente el 1 por ciento del volumen total del medio 36 de reacción o la zona 28 de reacción. El volumen de la zona 312 de desaireación es preferentemente inferior a aproximadamente 2 metros cúbicos, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 metro cúbico, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,05 a 0,5 metros cúbicos.

Volviendo de nuevo a la FIG. 19 se ilustra que el reactor 20 de columna de burbujeo incluye un recipiente 400 de desaireación externo. En esta configuración, el medio 36 de reacción aireado es extraído de la zona 28 de reacción por una abertura elevada en el lado del casco 22 del recipiente. El medio aireado extraído es transportado al recipiente 400 de desaireación externo por un conducto 402 de salida para la separación de la fase gaseosa de las fases sólida y líquida. La fase gaseosa separada sale del recipiente 400 de desaireación por el conducto 404, mientras que la suspensión sustancialmente desaireada sale del recipiente 400 de desaireación por el conducto 406.

En la FIG. 19 se muestra que el conducto 402 de salida es aproximadamente recto, horizontal y ortogonal al casco 22 del recipiente. Esto es simplemente una configuración conveniente; y el conducto 402 de salida puede ser de otro modo en cualquier respecto, siempre que conecte útilmente el reactor 20 de columna de burbujeo con el recipiente 400 de desaireación externo. Volviendo al conducto 404, es útil que este conducto se conecte en o próximo al recipiente 400 de desaireación superior con el fin de controlar los asuntos de seguridad referentes a una bolsa de gas estancada que contiene compuesto oxidable y oxidante. Además, los conductos 402 y 404 pueden comprender útilmente medios para el aislamiento del flujo tales como válvulas.

Si el medio 36 de reacción es extraído del reactor el 20 por una salida elevada como se muestra en la FIG. 19, se prefiere que el reactor 20 de columna de burbujeo se equipe con una salida 408 inferior próxima a la parte inferior de la zona 28 de reacción. La salida 408 inferior y un conducto 410 inferior, acoplada a la misma, pueden usarse para drenar (es decir, vaciar) el reactor 20 durante las paradas. Preferentemente, una o más salidas 408 inferiores se proporcionan en el tercio inferior de la altura del medio 36 de reacción, más preferentemente en el cuarto inferior del medio 36 de reacción, y lo más preferentemente en el punto más bajo de la zona 28 de reacción.

Con la extracción de suspensión elevada y el sistema de desaireación mostrado en la FIG. 19, el conducto 410 inferior y la salida 408 no se usan para extraer la suspensión de la zona 28 de reacción durante la oxidación. Se conoce en la técnica que los sólidos tienden a sedimentarse por fuerzas de gravedad en porciones sin airear y de otro modo sin agitar de la suspensión, que incluye en conductos de flujo estancados. Además, los sólidos depositados (por ejemplo, ácido tereftálico) pueden tender a solidificar en grandes aglomerados por precipitación continua y/o reorganización cristalina. Por tanto, con el fin de evitar el taponamiento del conducto 410 de flujo inferior, una fracción de la suspensión desaireada de la parte inferior del recipiente 400 de desaireación puede usarse para lavar continuamente o intermitentemente el conducto 410 inferior durante la operación normal del reactor 20. Un medio preferido de proporcionar un lavado de la suspensión tal al conducto 410 es abrir periódicamente una válvula 412 en el conducto 410 y permitir que una fracción de la suspensión desaireada circule por el conducto 410 y en la zona 28 de reacción por la abertura 408 inferior. Incluso cuando la válvula 412 esté completamente o parcialmente abierta, sólo una fracción de la suspensión desaireada circulará por el conducto 410 inferior y de nuevo en la zona 28 de reacción. La fracción restante de la suspensión desaireada no usada para lavar

el conducto 410 inferior se lleva por el conducto 414 fuera del reactor 20 para el posterior procesamiento aguas abajo (por ejemplo, purificación).

Durante la operación normal del reactor 20 de columna de burbujeo durante una duración de tiempo sustancial (por ejemplo, >100 horas) se prefiere que la cantidad de suspensión desaireada usada para lavar el conducto 410 inferior sea inferior al 50 por ciento en peso de la suspensión desaireada total producida a partir de la parte inferior del recipiente 400 de desaireación, más preferentemente inferior a aproximadamente el 20 por ciento en peso, y lo más preferentemente inferior al 5 por ciento en peso. Además, se prefiere que durante una duración de tiempo sustancial la velocidad de flujo másica promedio de la suspensión desaireada usada para lavar el conducto 410 inferior sea inferior a aproximadamente 4 veces la velocidad de flujo másica promedio del compuesto oxidable en la zona 28 de reacción, más preferentemente inferior a aproximadamente 2 veces la velocidad de flujo másica promedio del compuesto oxidable en la zona 28 de reacción, todavía más preferentemente inferior a la velocidad de flujo másica promedio del compuesto oxidable en la zona 28 de reacción, y lo más preferentemente inferior a 0,5 veces la velocidad de flujo másica promedio del compuesto oxidable en la zona 28 de reacción.

Con referencia de nuevo a la FIG. 19, el recipiente 400 de desaireación incluye una pared 416 lateral sustancialmente vertical, preferentemente cilíndrica, que define una zona 418 de desaireación. La zona 418 de desaireación tiene un diámetro "d" y altura "h." La altura "h" se mide como la distancia vertical entre la localización en la que el medio de reacción aireado entra en el recipiente 400 de desaireación y la parte inferior de pared 416 lateral. La altura "h", el diámetro "d", el área y el volumen de la zona 418 de desaireación son preferentemente sustancialmente los mismos que se han descrito anteriormente con referencia a la zona 312 de desaireación del recipiente 300 de desaireación ilustrado en las FIGS. 16-18. Además, el recipiente 400 de desaireación incluye una sección 420 superior formada extendiendo la pared 416 lateral por encima de la zona 418 de desaireación. La sección 420 superior del recipiente 400 de desaireación puede ser de cualquier altura, aunque preferentemente se extiende hacia arriba o por encima del nivel del medio 36 de reacción en la zona 28 de reacción. La sección 420 superior garantiza entonces que la fase gaseosa tiene espacio para separarse apropiadamente de las fases líquida y sólida antes de salir del recipiente 400 de desaireación por el conducto 404. Ahora se ha observado que aunque el conducto 404 se ilustre como devolviendo la fase gaseosa desconectada a la zona de separación del reactor 20, el conducto 404 podría acoplarse alternativamente al casco 22 del recipiente en cualquier elevación por encima del conducto 402 de salida. Opcionalmente, el conducto 404 podría acoplarse a un conducto 40 de salida de gas de manera que la fase gaseosa separada del recipiente 400 de desaireación se combinara con la corriente de vapor de sobrecarga eliminada en el conducto 40 y se enviara aguas abajo para el posterior procesamiento.

Volviendo de nuevo a la FIG. 20 se ilustra que el reactor 20 de columna de burbujeo incluye un recipiente 500 de desaireación interno-externo híbrido. En esta configuración, una parte del medio 36 de reacción es extraído de la zona 28 de reacción por una abertura 502 elevada relativamente grande en la pared lateral del casco 22 del recipiente. El medio 36 de reacción extraído es entonces transportado por un conducto 504 acodado de diámetro relativamente grande y entra en la parte superior del recipiente 500 de desaireación. En la FIG. 20, el conducto 504 acodado se muestra como que se conecta ortogonalmente con la pared lateral del casco 22 del recipiente y como que comprende un suave giro de un ángulo de aproximadamente 90 grados. Esto es simplemente una configuración conveniente; y el conducto 504 acodado puede ser de otro modo en cualquier respecto, siempre que conecte útilmente el reactor 20 de columna de burbujeo con el recipiente 500 de desaireación externo como se ha descrito. Además, el conducto 504 acodado puede comprender útilmente medios de aislamiento de flujo tales como válvulas.

En el recipiente 500 de desaireación, la fase gaseosa se mueve hacia arriba, mientras que las fases sólida y líquida se mueven hacia abajo. La fase gaseosa que se mueve hacia arriba puede volver a entrar en el conducto 504 acodado y luego escapar por la abertura 502 de nuevo en la zona 28 de reacción. Por tanto, en la abertura 502 puede producirse un flujo de contracorriente del medio 36 de reacción entrante y el gas separado saliente. La suspensión desaireada sale del recipiente 500 de desaireación por el conducto 506. El recipiente 500 de desaireación incluye una pared 508 lateral sustancialmente vertical, preferentemente cilíndrica, que define una zona 510 de desaireación. La zona 510 de desaireación tiene una altura "h" y un diámetro "d." Se prefiere que la abertura 502 elevada y el conducto 504 acodado tengan un diámetro igual o mayor que el diámetro "d" de la zona 510 de desaireación. La altura "h", el diámetro "d", el área y el volumen de la zona 510 de desaireación son preferentemente sustancialmente los mismos que se han descrito anteriormente con referencia a la zona 312 de desaireación del recipiente 300 de desaireación ilustrado en las FIGS. 16-18.

Las FIGS. 19 y 20 ilustran una realización del reactor 20 de columna de burbujeo en la que el producto sólido (por ejemplo, ácido tereftálico bruto) producido en la zona 28 de reacción es extraído de la zona 28 de reacción por una salida elevada. La extracción del medio 36 de reacción aireado de una localización elevada por encima de la parte inferior del reactor 20 de columna de burbujeo puede ayudar a evitar la acumulación y el estancamiento del medio 36 de reacción malamente aireado en la parte inferior de la zona 28 de reacción. Según otros aspectos de la presente invención, las concentraciones de oxígeno y el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio

36 de reacción próximo a la parte superior del medio 36 de reacción son preferentemente inferiores a las próximas a la parte inferior. Por tanto, la extracción del medio 36 de reacción en una localización elevada puede aumentar el rendimiento reduciendo la cantidad de reactivos sin reaccionar extraídos del reactor 20. Por tanto, la temperatura del medio 36 de reacción varía significativamente en la dirección vertical cuando el reactor 20 de columna de burbujeo es operado con la STR alta y los gradientes de composición química que se desvelan en este documento. Bajo tales condiciones, la temperatura del medio 36 de reacción tendrá normalmente mínimos locales próximos al extremo inferior y al extremo superior de la zona 28 de reacción. Próximo al extremo inferior, el mínimo se refiere a la evaporación del disolvente próxima a donde se admite todo o parte del oxidante. Próximo al extremo superior, el mínimo es de nuevo debido a la evaporación del disolvente, aunque aquí debido a la presión descendente dentro del medio de reacción. Además, pueden producirse otros mínimos locales entre los extremos superior e inferior en los que se admite alimentación u oxidante adicional al medio de reacción. Por tanto, existen uno o más máximos de temperatura, accionados por el calor exotérmico de las reacciones de oxidación, entre el extremo inferior y el extremo superior de la zona 28 de reacción. La extracción del medio 36 de reacción en una localización elevada de mayor temperatura puede ser particularmente ventajosa cuando el procesamiento aguas abajo se produzca a mayores temperaturas debido a que se reducen los costes de energía asociados a calentar el medio extraído para el procesamiento aguas abajo.

Por tanto, en una realización preferida de la presente invención y especialmente cuando el procesamiento aguas abajo se produce a mayores temperaturas, el medio 36 de reacción es extraído del reactor 20 de columna de burbujeo por salida(s) elevada(s) posicionad(s) por encima de la(s) localización (localizaciones) en la(s) que al menos el 50 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida y/o la corriente de oxidante en fase gaseosa entran en la zona 28 de reacción. Más preferentemente, el medio 36 de reacción es extraído del reactor 20 de columna de burbujeo por salida(s) elevada(s) posicionad(s) por encima de la(s) localización (localizaciones) en la(s) que sustancialmente toda la corriente de alimentación en fase líquida y/o la corriente de oxidante en fase gaseosa entran en la zona 28 de reacción. Preferentemente, al menos el 50 por ciento en peso de los componentes de la fase sólida y de la fase líquida extraídos del reactor 20 de columna de burbujeo se extraen por salida(s) elevada(s). Más preferentemente, sustancialmente todos los componentes de la fase sólida y de la fase líquida extraídos del reactor 20 de columna de burbujeo se extraen por salida(s) elevada(s). Preferentemente, la(s) salida(s) elevada(s) está(n) localizada(s) al menos aproximadamente 1D por encima del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Más preferentemente, la(s) salida(s) elevada(s) está(n) localizada(s) al menos aproximadamente 2D por encima del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Lo más preferentemente, la(s) salida(s) elevada(s) está(n) localizada(s) al menos 3D por encima del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Dada una altura "H" del medio 36 de reacción, se prefiere que la(s) salida(s) elevada(s) esté(n) verticalmente localizada(s) entre aproximadamente 0,2H y aproximadamente 0,8H, más preferentemente entre aproximadamente 0,3H y aproximadamente 0,7H, y lo más preferentemente entre 0,4H y 0,6 H. Además, se prefiere que la temperatura del medio 36 de reacción en una salida elevada de la zona 28 de reacción sea al menos 1°C superior a la temperatura del medio 36 de reacción en el extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Más preferentemente, la temperatura del medio 36 de reacción en la salida elevada de la zona 28 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 16°C más caliente que la temperatura del medio 36 de reacción en el extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Lo más preferentemente, la temperatura del medio 36 de reacción en la salida elevada de la zona 28 de reacción está en el intervalo de 2 a 12°C más caliente que la temperatura del medio 36 de reacción en el extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción.

Con referencia ahora a la FIG. 21 se ilustra que el reactor 20 de columna de burbujeo incluye un recipiente 600 de desaireación híbrido alternativo posicionado en la parte inferior del reactor 20. En esta configuración, el medio 36 de reacción aireado es extraído de la zona 28 de reacción por una abertura 602 relativamente grande en el extremo 52 inferior del casco 22 del recipiente. La abertura 602 define el extremo superior abierto del recipiente 600 de desaireación. En el recipiente 600 de desaireación, la fase gaseosa se mueve hacia arriba, mientras que las fases sólida y líquida se mueven hacia abajo. La fase gaseosa que se mueve hacia arriba puede volver a entrar en la zona 28 de reacción por la abertura 602. Por tanto, en la abertura 602 puede producirse un flujo de contracorriente del medio 36 de reacción entrante y el gas separado saliente. La suspensión desaireada sale del recipiente 600 de desaireación por el conducto 604. El recipiente 600 de desaireación incluye una pared 606 lateral sustancialmente vertical, preferentemente cilíndrica, que define una zona 608 de desaireación. La zona 608 de desaireación tiene una altura "h" y un diámetro "d." Se prefiere que la abertura 602 tenga un diámetro igual o mayor que el diámetro "d" de la zona 608 de desaireación. La altura "h", el diámetro "d", el área y el volumen de la zona 608 de desaireación son preferentemente sustancialmente los mismos que se han descrito anteriormente con referencia a la zona 312 de desaireación del recipiente 300 de desaireación ilustrado en las FIGS. 16-18.

Con referencia ahora a la FIG. 22 se ilustra que el reactor 20 de columna de burbujeo de la FIG. 21 incluye un burbujeador 620 de oxidante alternativo. El burbujeador 620 de oxidante incluye un miembro 622 de anillo y un par de conductos 624, 626 de entrada. El miembro 622 de anillo tiene preferentemente sustancialmente la misma configuración que el miembro 202 de anillo descrito anteriormente con referencia a las FIGS. 12-15. Los conductos

624, 626 de entrada se extienden hacia arriba por aberturas en la cabeza 48 inferior del casco 22 del recipiente y proporcionan la corriente de oxidante al miembro 622 de anillo.

Con referencia ahora a la FIG. 23 se ilustra que el reactor 20 de columna de burbujeo de la FIG. 21 que incluye un medio sin burbujeador para introducir la corriente de oxidante en la zona 28 de reacción. En la configuración de la FIG. 23, la corriente de oxidante se proporciona al reactor 20 por conductos 630, 632 de oxidante. Los conductos 630, 632 de oxidante se acoplan a las aberturas 634, 636 de oxidante respectivas en la cabeza 48 inferior del casco 22 del recipiente. La corriente de oxidante se introduce directamente en la zona 28 de reacción por aberturas 634, 636 de oxidante. Pueden proporcionarse placas 638, 640 de impacto opcionales para desviar el flujo de la corriente de oxidante una vez ha entrado inicialmente en la zona 28 de reacción.

Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que el reactor de oxidación se configure y opere de un modo que evite zonas de alta concentración de compuesto oxidable en el medio de reacción debido a que tales zonas pueden conducir a la formación de impurezas. Una forma para mejorar la dispersión inicial del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción es diluyendo el compuesto oxidable con un líquido. El líquido usado para diluir el compuesto oxidable puede originarse a partir de una parte del medio de reacción localizado a una distancia sustancial de la(s) localización (localizaciones) en la que el compuesto oxidable se alimenta a la zona de reacción. Este líquido de una porción distante del medio de reacción puede circularse a una localización próxima a la localización de entrada del compuesto oxidable por un conducto de flujo que está dispuesto internamente y/o externamente al recipiente de reacción principal.

Las FIGS. 24 y 25 ilustran dos procedimientos preferidos de circular líquido de una porción distante del medio de reacción a una localización próxima a la entrada del compuesto oxidable usando un conducto interno (FIG. 24) o externo (FIG. 25). Preferentemente, la longitud del conducto de flujo desde su entrada (es decir, abertura(s) en la(s) que el líquido entra en el conducto) hasta su salida (es decir, abertura(s) en la(s) que el líquido se descarga del conducto) es superior a aproximadamente 1 metro, más preferentemente superior a aproximadamente 3 metros, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 6 metros, y lo más preferentemente superior a 9 metros. Sin embargo, la longitud real del conducto se vuelve menos relevante si el líquido se obtiene de un recipiente separado, quizás localizado inmediatamente por encima o al lado del recipiente en el que la alimentación de compuesto oxidable es inicialmente liberado. El líquido de cualquier recipiente separado que contiene al menos algo del medio de reacción es una fuente preferida para la dilución inicial del compuesto oxidable.

Se prefiere que el líquido que circula por el conducto, independientemente de la fuente, tenga una concentración en reposo de compuesto oxidable inferior a la del medio de reacción inmediatamente adyacente a al menos una salida del conducto. Además, se prefiere que el líquido que circula por el conducto tenga una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida inferior a aproximadamente 100.000 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 10.000 ppmw, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 1.000 ppmw y lo más preferentemente inferior a 100 ppmw, midiéndose las concentraciones antes de la adición al conducto del incremento de alimentación de compuesto oxidable y de cualquier alimentación de disolvente separada opcional. Si se mide después de añadir el incremento de alimentación de compuesto oxidable y la alimentación de disolvente opcional, es preferible que la corriente de líquido combinada que entra en el medio de reacción tenga una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida inferior a aproximadamente 300.000 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 50.000 ppmw, y lo más preferentemente inferior a 10.000 ppmw.

Se desea mantener el flujo por el conducto a una velocidad suficientemente baja de manera que el líquido circulado suprima el gradiente global deseable de compuesto oxidable dentro del medio de reacción. A este respecto, es preferible que la relación de la masa de la fase líquida en la zona de reacción a la que inicialmente se libera el incremento de compuesto oxidable con respecto a la velocidad de flujo másica del líquido que circula por el conducto sea superior a aproximadamente 0,3 minutos, más preferentemente superior a aproximadamente 1 minuto, todavía más preferentemente entre aproximadamente 2 minutos y aproximadamente 120 minutos, y lo más preferentemente entre 3 minutos y 60 minutos.

Hay muchos medios para forzar al líquido a que fluya por el conducto. Medios preferidos incluyen gravedad, eductores de todos los tipos que emplean tanto gas como líquido o ambos como fluido de movimiento, y bombas mecánicas de todos los tipos. Si se usa un eductor, una realización de la invención usa como fluido de movimiento al menos un fluido seleccionado del grupo que consiste en: alimentación de compuesto oxidable (líquido o gas), alimentación de oxidante (gas), alimentación de disolvente (líquido) y una fuente bombeada del medio de reacción (suspensión). Otra realización usa como fluido de movimiento al menos dos fluidos seleccionados del grupo que consiste en: alimentación de compuesto oxidable, alimentación de oxidante y alimentación de disolvente. Todavía otra realización usa como fluido de movimiento una combinación de alimentación de compuesto oxidable, alimentación de oxidante y alimentación de disolvente.

El diámetro o diámetros apropiados del conducto de circulación pueden variar según la cantidad y las propiedades de material que se transportan, la energía disponible para forzar al movimiento del flujo y la consideración de coste de capital. Es preferible que el diámetro mínimo para tal conducto sea superior a aproximadamente 0,02 metros, más preferentemente entre aproximadamente 0,06 metros y aproximadamente 2 metros, y lo más preferentemente entre 0,12 y 0,8 metros

Como se observa anteriormente, se desea controlar el flujo por el conducto en ciertos intervalos preferidos. Hay muchos medios conocidos en la técnica para afectar este control fijando una geometría fija apropiada durante la construcción del conducto de flujo. Otra realización preferida es usar geometrías que sean variables durante la operación, incluyendo notablemente válvulas de todos los tipos y descripciones, incluyendo tanto la operación manual como la operación accionada mediante cualquier medio que incluya bucles de control por retroalimentación de un elemento de detección o sin. Otros medios preferidos de controlar el flujo de líquido de dilución es variar la entrada de energía entre la entrada y la salida del conducto. Medios preferidos incluyen cambiar la velocidad de flujo de uno o más fluidos de movimiento a un eductor, cambiar la entrada de energía a un accionador de bomba y cambiar la diferencia de densidad o diferencia de elevación si se usa fuerza gravitatoria. Estos medios preferidos también pueden usarse en todas las combinaciones.

El conducto usado para la circulación de líquido del medio de reacción puede ser de cualquier tipo conocido en la técnica. Una realización emplea un conducto construido en su totalidad o en parte usando materiales de tubería convencionales. Otra realización emplea un conducto construido en su totalidad o en parte usando la pared del recipiente de reacción como una parte del conducto. Un conducto puede construirse enteramente encerrado dentro de los límites del recipiente de reacción (FIG. 24), o puede construirse enteramente fuera del recipiente de reacción (FIG. 25), o puede comprender secciones tanto dentro como fuera del recipiente de reacción.

Los inventores contemplan que, particularmente en reactores más grandes, puede desearse tener múltiples conductos y de diversos diseños para el movimiento de líquido por el conducto. Además, puede desearse proporcionar múltiples salidas en múltiples posiciones en uno o todos los conductos. Los detalles del diseño compensarán el gradiente global deseable en concentraciones en reposo del compuesto oxidable con la dilución inicial deseable de la alimentación de compuesto oxidable, según otros aspectos de la presente invención.

Las FIGS. 24 y 25 ilustran ambos diseños que emplean un recipiente de desaireación acoplado al conducto. Este recipiente de desaireación garantiza que la porción del medio de reacción usada para diluir el compuesto oxidable entrante es suspensión sustancialmente desaireada. Sin embargo, ahora se observa que el líquido o suspensión usado para diluir el compuesto oxidable entrante puede estar en una forma aireado, además de en una forma desaireada.

El uso de un líquido que circula por un conducto para proporcionar la dilución de la alimentación de compuesto oxidable es particularmente útil en reactores de columna de burbujeo. Además, en reactores de columna de burbujeo, un buen beneficio para la dilución inicial de la alimentación de compuesto oxidable puede lograrse incluso sin añadir la alimentación de compuesto oxidable directamente en el conducto, siempre que la salida del conducto se encuentre suficientemente próxima a la posición de adición del compuesto oxidable. En una realización tal es preferible que la salida del conducto se localice dentro de aproximadamente 27 diámetros de la salida del conducto de la localización de adición más próxima para el compuesto oxidable, más preferentemente dentro de aproximadamente 9 diámetros de la salida del conducto, todavía más preferentemente dentro de aproximadamente 3 diámetros de la salida del conducto, y lo más preferentemente dentro de 1 diámetro de la salida del conducto.

También se ha descubierto que los eductores de flujo pueden ser útiles para la dilución inicial de la alimentación de compuesto oxidable en las columnas de burbujeo de oxidación según una realización de la presente invención, incluso sin el uso de conductos para obtener líquido de dilución de una porción distante del medio de reacción. En tales casos, el eductor se localiza dentro del medio de reacción y tiene una trayectoria abierta desde el medio de reacción a la garganta del eductor, en la que la baja presión hace entrar el medio de reacción adyacente. Ejemplos de dos configuraciones de eductor posibles se ilustran en las FIGS. 26 y 27. En una realización preferida de estos eductores, la localización más próxima de la alimentación del compuesto oxidable está dentro de aproximadamente 4 metros, más preferentemente dentro de aproximadamente 1 metro y lo más preferentemente 0,3 metros desde la garganta del eductor. En otra realización, el compuesto oxidable se alimenta a presión como un fluido de movimiento. En todavía otra realización, tanto el disolvente como el oxidante se alimentan a presión como fluido de movimiento adicional junto con el compuesto oxidable. En otra realización más, tanto el disolvente como el oxidante se alimentan a presión como fluido de movimiento adicional junto con el compuesto oxidable.

Los inventores contemplan que, particularmente en reactores más grandes, puede desearse tener múltiples eductores y de diversos diseños situados en diversas posiciones dentro del medio de reacción. Los detalles del diseño compensarán el gradiente global deseable en concentraciones en reposo del compuesto oxidable con la

dilución inicial deseable de la alimentación de compuesto oxidable, según otros aspectos de la presente invención. Además, los inventores contemplan que los penachos de flujo de salida de un eductor pueden orientarse en cualquier dirección. Si se usan múltiples ductores, cada eductor puede orientarse por separado, de nuevo en cualquier dirección.

Como se ha mencionado anteriormente, ciertas características físicas y de operación del reactor 20 de columna de burbujeo descrito anteriormente con referencia a las FIGS. 1-27 proporcionan gradientes verticales en la presión, temperatura y concentraciones de reactivo (es decir, oxígeno y compuesto oxidable) del medio 36 de reacción. Como se ha tratado anteriormente, estos gradientes verticales puede proporcionar un procedimiento de oxidación más eficaz y económico con respecto a los procedimientos de oxidación convencionales que favorecen un medio de reacción bien mezclado de presión, temperatura y concentración de reactivo relativamente uniforme. Los gradientes verticales para oxígeno, compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) y temperatura se hicieron posibles empleando un sistema de oxidación según una realización de la presente invención que ahora se tratará en mayor detalle.

Con referencia ahora a la FIG. 28, con el fin de cuantificar los gradientes de concentración de reactivo existentes en el medio 36 de reacción durante la oxidación en el reactor 20 de columna de burbujeo, todo el volumen del medio 36 de reacción puede repartirse teóricamente en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen. La FIG. 28 ilustra el concepto de dividir el medio 36 de reacción en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen. Con la excepción de las rebanas horizontales más altas y más bajas, cada rebanada horizontal es un volumen discreto delimitado en su parte inferior y su parte superior por planos horizontales imaginarios y delimitado en sus lados por la pared del reactor 20. La rebanada horizontal más alta está delimitada en su parte inferior por un plano horizontal imaginario y en su parte superior por la superficie superior del medio 36 de reacción. La rebanada horizontal más baja está delimitada en su parte superior por un plano horizontal imaginario y en su parte inferior por la parte inferior del casco del recipiente. Una vez que el medio 36 de reacción se ha repartido teóricamente en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, entonces puede determinarse la concentración promedio con el tiempo y promedio en volumen de cada rebanada horizontal. La rebanada horizontal individual que tiene la concentración máxima de las 30 rebanadas horizontales puede identificarse como la "rebanada horizontal de C-máx". La rebanada horizontal individual localizada por encima de la rebanada horizontal de C-máx y que tiene la concentración mínima de todas las rebanadas horizontales localizadas por encima de la rebanada horizontal de C-máx puede identificarse como la "rebanada horizontal de C-mín". Entonces, el gradiente de concentración vertical puede calcularse como la relación de la concentración en la rebanada horizontal de C-máx con respecto a la concentración en la rebanada horizontal de C-mín.

Con respecto a cuantificar el gradiente de concentración de oxígeno, si el medio 36 de reacción está teóricamente repartido en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, una rebanada horizontal de O_2 -máx se identifica como que tiene la máxima concentración de oxígeno de las 30 rebanadas horizontales y una rebanada horizontal de O_2 -mín se identifica como que tiene la mínima concentración de oxígeno de las rebanadas horizontales localizadas por encima de la rebanada horizontal de O_2 -máx. Las concentraciones de oxígeno de las rebanadas horizontales se miden en la fase gaseosa del medio 36 de reacción en una base húmeda molar promedio con el tiempo y promedio en volumen. Se prefiere que la relación de la concentración de oxígeno de la rebanada horizontal de O_2 -máx con respecto a la concentración de oxígeno de la rebanada horizontal de O_2 -mín esté en el intervalo de 2:1 a 25:1, más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 5:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 4:1 a 10:1.

Normalmente, la rebanada horizontal de O_2 -máx se localizará próxima a la parte inferior del medio 36 de reacción, mientras que la rebanada horizontal de O_2 -mín se localizará próxima a la parte superior del medio 36 de reacción. Preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 -mín es una de las 5 rebanadas horizontales superiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 -mín es la superior de las 30 rebanadas horizontales discretas, como se ilustra en la FIG. 28. Preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 -máx es una de las 10 rebanadas horizontales inferiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 -máx es una de las 5 rebanadas horizontales inferiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra la rebanada horizontal de O_2 -máx como la tercera rebanada horizontal de la parte inferior del reactor 20. Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de O_2 -mín y de O_2 -máx sea al menos 2W, más preferentemente al menos 4W, y lo más preferentemente al menos 6W. Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de O_2 -mín y de O_2 -máx sea al menos 0,2H, más preferentemente al menos 0,4H, y lo más preferentemente al menos 0,6H.

La concentración de oxígeno promedio con el tiempo y promedio en volumen, en una base húmeda, de la rebanada horizontal de O_2 -mín está preferentemente en el intervalo del 0,1 al 3 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo del 0,3 al 2 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 1,5 por ciento en moles. La concentración de oxígeno promedio con el tiempo y promedio en volumen de la rebanada horizontal de O_2 -máx está preferentemente en el intervalo del 4 al 20 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo del

5 al 15 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 6 al 12 por ciento en moles. La concentración de oxígeno promedio con el tiempo, en una base seca, en el efluente gaseoso descargado del reactor 20 por la salida 40 de gas está preferentemente en el intervalo del 0,5 al 9 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo del 1 al 7 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 5 por ciento en moles.

Debido a que la concentración de oxígeno decae tan marcadamente hacia la parte superior del medio 36 de reacción, se desea que la demanda de oxígeno se reduzca en la parte superior del medio 36 de reacción. Esta demanda reducida de oxígeno próxima a la parte superior del medio 36 de reacción puede llevarse a cabo creando un gradiente vertical en la concentración del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) cuando la concentración mínima del compuesto oxidable se localiza próxima a la parte superior del medio 36 de reacción.

Con respecto a cuantificar el gradiente de concentración del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno), si el medio 36 de reacción está teóricamente repartido en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, una rebanada horizontal de OC-máx se identifica como que tiene la concentración de compuesto oxidable máxima de las 30 rebanadas horizontales y una rebanada horizontal de OC-mín se identifica como que tiene la concentración de compuesto oxidable mínima de las rebanadas horizontales localizadas por encima de la rebanada horizontal de OC-máx. Las concentraciones de compuesto oxidable de las rebanadas horizontales se miden en la fase líquida en una base de fracción máxima promedio con el tiempo y promedio en volumen. Se prefiere que la relación de la concentración del compuesto oxidable de la rebanada horizontal de OC-máx con respecto a la concentración del compuesto oxidable de la rebanada horizontal de OC-mín sea superior a 5:1, más preferentemente superior a 10:1, todavía más preferentemente superior a 20:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 40:1 a 1000:1.

Normalmente, la rebanada horizontal de OC-máx se localizará próxima a la parte inferior del medio 36 de reacción, mientras que la rebanada horizontal de OC-mín se localizará próxima a la parte superior del medio 36 de reacción. Preferentemente, la rebanada horizontal de OC-mín es una de las 5 rebanadas horizontales superiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de OC-mín es la superior de las 30 rebanadas horizontales discretas, como se ilustra en la FIG. 28. Preferentemente, la rebanada horizontal de OC-máx es una de las 10 rebanadas horizontales inferiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de OC-máx es una de las 5 rebanadas horizontales inferiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra la rebanada horizontal de OC-máx como la quinta rebanada horizontal desde la parte inferior del reactor 20. Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de OC-mín y de OC-máx sea al menos aproximadamente 2W, siendo "W" la anchura máxima del medio 36 de reacción. Más preferentemente, la separación vertical entre las rebanadas horizontales de OC-mín y de OC-máx es al menos 4W, y lo más preferentemente al menos 6W. Dada una altura "H" del medio 36 de reacción, se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de OC-mín y de OC-máx sea al menos 0,2H, más preferentemente al menos 0,4H, y lo más preferentemente al menos 0,6H.

La concentración de compuesto oxidable promedio con el tiempo y promedio en volumen (por ejemplo, para-xileno) en la fase líquida de la rebanada horizontal de OC-mín es preferentemente inferior a 5.000 ppmw, más preferentemente inferior a 2.000 ppmw, todavía más preferentemente inferior a 400 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 1 ppmw a 100 ppmw. La concentración de compuesto oxidable promedio con el tiempo y promedio en volumen en la fase líquida de la rebanada horizontal de OC-máx está preferentemente en el intervalo de 100 ppmw a 10.000 ppmw, más preferentemente en el intervalo de 200 ppmw a 5.000 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 500 ppmw a 3.000 ppmw.

Aunque se prefiere que el reactor 20 de columna de burbujeo proporcione gradientes verticales en la concentración del compuesto oxidable, también se prefiere que se minimice el porcentaje en volumen del medio 36 de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 1.000 ppmw. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio con el tiempo del medio 36 de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 1.000 ppmw es inferior a aproximadamente el 9 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 6 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 3 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio con el tiempo del medio 36 de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 2.500 ppmw es inferior a aproximadamente el 1,5 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 1 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,5 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio con el tiempo del medio 36 de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 10.000 ppmw es inferior al 0,3 por ciento, más preferentemente inferior al 0,1 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,03 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio con el tiempo del medio 36 de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 25.000 ppmw es inferior al 0,03 por ciento, más preferentemente inferior al 0,015 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,007 por ciento. Los inventores observan que el volumen del medio 36 de reacción que tiene niveles elevados de compuesto oxidable no necesita encontrarse en un

único volumen contiguo. Muchas veces, los caóticos patrones de flujo en un recipiente de reacción de columna de burbujeo producen simultáneamente dos o más porciones continuas, pero segregadas, del medio 36 de reacción que tienen niveles elevados de compuesto oxidable. En cada momento usado en el promedio con el tiempo, todos los volúmenes segregados tales, pero continuos, superiores al 0,0001 por ciento en volumen del medio de reacción total se añaden juntos para determinar el volumen total que tiene niveles elevados de concentración de compuesto oxidable en la fase líquida.

Además de los gradientes de concentración de oxígeno y compuesto oxidable tratados anteriormente se prefiere que exista un gradiente de temperatura en el medio 36 de reacción. Con referencia de nuevo a la FIG. 28, este gradiente de temperatura puede cuantificarse de un modo similar a los gradientes de concentración repartiendo teóricamente el medio 36 de reacción en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen y midiendo la temperatura promedio con el tiempo y promedio en volumen de cada rebanada. Entonces, la rebanada horizontal con la menor temperatura de las 15 rebanadas horizontales inferiores puede identificarse como la rebanada horizontal de T-mín, y la rebanada horizontal localizada por encima de la rebanada horizontal de T-mín y que tiene la máxima temperatura de todas las rebanadas por encima de la rebanada horizontal de T-mín puede entonces identificarse como la "rebanada horizontal de T-máx." Se prefiere que la temperatura de la rebanada horizontal de T-máx sea al menos aproximadamente 1°C superior a la temperatura de la rebanada horizontal de T-mín. Más preferentemente, la temperatura de la rebanada horizontal de T-máx está en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 12°C por encima de la temperatura de la rebanada horizontal de T-mín. Lo más preferentemente, la temperatura de la rebanada horizontal de T-máx está en el intervalo de 2 a 8°C por encima de la temperatura de la rebanada horizontal de T-mín. La temperatura de la rebanada horizontal de T-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200°C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180°C, y lo más preferentemente en el intervalo de 150 a 170°C.

Normalmente, la rebanada horizontal de T-máx se localizará próxima al centro del medio 36 de reacción, mientras que la rebanada horizontal de T-mín se localizará próxima a la parte inferior del medio 36 de reacción. Preferentemente, la rebanada horizontal de T-mín es una de las 10 rebanadas horizontales inferiores de las 15 rebanadas horizontales inferiores. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de T-mín es una de las 5 rebanadas horizontales inferiores de las 15 rebanadas horizontales inferiores. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra la rebanada horizontal de T-mín como la segunda rebanada horizontal de la parte inferior del reactor 20. Preferentemente, la rebanada horizontal de T-máx es una de las 20 rebanadas horizontales centradas de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de T-mín es una de las 14 rebanadas horizontales centradas de las 30 rebanadas horizontales discretas. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra la rebanada horizontal de T-máx como la veinteaava rebanada horizontal de la parte inferior del reactor 20 (es decir, una de las 10 rebanadas horizontales centradas). Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de T-mín y de T-máx sea al menos aproximadamente 2W, más preferentemente al menos aproximadamente 4W, y lo más preferentemente al menos 6W. Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de T-mín y de T-máx sea al menos aproximadamente 0,2H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4H, y lo más preferentemente al menos 0,6H.

Como se ha tratado anteriormente, si existe un gradiente de temperatura vertical en el medio 36 de reacción, puede ser ventajoso extraer medio 36 de reacción en una localización elevada en la que la temperatura del medio de reacción es la mayor, especialmente cuando el producto extraído se somete a posterior procesamiento aguas abajo a mayores temperaturas. Por tanto, si el medio 36 de reacción es extraído de la zona 28 de reacción por una o más salidas elevadas como se ilustra en las FIGS. 19 y 20, se prefiere que la(s) salida(s) elevada(s) se localice(n) próxima(s) a la rebanada horizontal de T-máx. Preferentemente, la salida elevada se localiza dentro de 10 rebanadas horizontales de la rebanada horizontal de T-máx, más preferentemente dentro de 5 rebanadas horizontales de la rebanada horizontal de T-máx, y lo más preferentemente dentro de 2 rebanadas horizontales de la rebanada horizontal de T-máx.

Ahora se ha observado que muchas de las características inventivas descritas en este documento pueden emplearse en sistemas de múltiples reactores de oxidación – no sólo sistemas que emplean un único reactor de oxidación. Además, ciertas características inventivas descritas en este documento pueden emplearse en reactores de oxidación mecánicamente agitados y/o agitados con flujo – no sólo reactores agitados con burbujas (es decir, reactores de columna de burbujeo). Por ejemplo, los inventores han descubierto ciertas ventajas asociadas a la concentración de oxígeno escalonada/variable y/o la velocidad de consumo de oxígeno a lo largo del medio de reacción. Las ventajas producidas por el escalonamiento de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción pueden realizarse si el volumen total del medio de reacción está contenido en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, las ventajas producidas por el escalonamiento de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción pueden realizarse si el (los) recipiente(s) de reacción está(n) mecánicamente agitado(s), agitado(s) con flujo y/o agitado(s) con burbujas.

Una forma de cuantificar el grado de escalonamiento de la concentración y/o velocidad de consumo de oxígeno en un medio de reacción es comparar dos o más volúmenes continuos del 20 por ciento distintos del medio de reacción. Estos volúmenes continuos del 20 por ciento no necesitan definirse por ninguna forma particular. Sin embargo, cada volumen continuo del 20 por ciento debe estar formado por un volumen contiguo del medio de reacción (es decir, cada volumen es "continuo"), y los volúmenes continuos del 20 por ciento no deben solaparse entre sí (es decir, los volúmenes son "distintos"). Las FIGS. 29-31 ilustran que estos volúmenes continuos del 20 por ciento distintos pueden localizarse en el mismo reactor (FIG. 29) o en múltiples reactores (FIGS. 30 y 31). Se observa que los reactores ilustrados en las FIGS. 29-31 pueden ser reactores mecánicamente agitados, agitados con flujo y/o agitados con burbujas. En una realización se prefiere que los reactores ilustrados en las FIGS. 29-31 sean reactores agitados con burbujas (es decir, reactores de columna de burbujeo).

Con referencia ahora a la FIG. 29 se ilustra que el reactor 20 contiene un medio 36 de reacción. El medio 36 de reacción incluye un primer volumen 37 continuo del 20 por ciento distinto y un segundo volumen 39 continuo del 20 por ciento distinto.

Con referencia ahora a la FIG. 30 se ilustra un sistema de múltiples reactores que incluye un primer reactor 720a y un segundo reactor 720b. Los reactores 720a, b contienen cooperativamente un volumen total de un medio 736 de reacción. El primer reactor 720a contiene una primera porción 736a del medio de reacción, mientras que el segundo reactor 720b contiene una segunda porción 736b del medio de reacción. Se muestra un primer volumen 737 continuo del 20 por ciento distinto del medio 736 de reacción que se define dentro del primer reactor 720a, mientras que se muestra un segundo volumen 739 continuo del 20 por ciento distinto del medio 736 de reacción que se define dentro del segundo reactor 720b.

Con referencia ahora a la FIG. 31 se ilustra un sistema de múltiples reactores que incluye un primer reactor 820a, un segundo reactor 820b y un tercer reactor 820c. Los reactores 820a, b, c contienen cooperativamente un volumen total de un medio 836 de reacción. El primer reactor 820a contiene una primera porción 836a del medio de reacción; el segundo reactor 820b contiene una segunda porción 836b del medio de reacción; y el tercer reactor 820c contiene una tercera porción 836c del medio de reacción. Se muestra un primer volumen 837 continuo del 20 por ciento distinto del medio 836 de reacción que se define dentro de primer reactor 820a; se muestra un segundo volumen 839 continuo del 20 por ciento distinto del medio 836 de reacción que se define dentro del segundo reactor 820b; y se muestra un tercer volumen 841 continuo del 20 por ciento distinto del medio 836 de reacción que se define dentro de tercer reactor 820c.

El escalonamiento de la disponibilidad del oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse con referencia al volumen continuo del 20 por ciento del medio de reacción que tiene la fracción molar más abundante de oxígeno en la fase gaseosa y con referencia al volumen continuo del 20 por ciento del medio de reacción que tiene la fracción molar más agotada de oxígeno en la fase gaseosa. En la fase gaseosa del volumen continuo del 20 por ciento distinto del medio de reacción que contiene la mayor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promedio con el tiempo y promedio en volumen, en una base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 18 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 3,5 a aproximadamente el 14 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 4 al 10 por ciento en moles. En la fase gaseosa del volumen continuo del 20 por ciento distinto del medio de reacción que contiene la menor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promedio con el tiempo y promedio en volumen, en una base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 5 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,6 a aproximadamente el 4 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 0,9 al 3 por ciento en moles. Además, la relación de la concentración de oxígeno promedio con el tiempo y promedio en volumen, en una base húmeda, en el volumen continuo del 20 por ciento más abundante del medio de reacción en comparación con el volumen continuo del 20 por ciento más agotado del medio de reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 9:1.

El escalonamiento de la velocidad de consumo de oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse en términos de una STR de oxígeno, inicialmente descrita anteriormente. La STR de oxígeno se describió previamente en un sentido global (es decir, desde la perspectiva de la STR promedio de oxígeno de todo el medio de reacción); sin embargo, la STR de oxígeno también puede considerarse en un sentido local (es decir, una parte del medio de reacción) con el fin de cuantificar el escalonamiento de la velocidad de consumo de oxígeno a lo largo del medio de reacción.

Los inventores han descubierto que es muy útil hacer que la STR de oxígeno varíe a lo largo del medio de reacción en armonía general con los gradientes deseables desvelados en este documento referentes a la presión en el medio de reacción y a la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción. Por tanto, es

preferible que la relación de la STR de oxígeno de un primer volumen continuo del 20 por ciento distinto del medio de reacción en comparación con la STR de oxígeno de un segundo volumen continuo del 20 por ciento distinto del medio de reacción esté en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 9:1. En una realización, el "primer volumen continuo del 20 por ciento distinto" está localizado más cerca que el "segundo volumen continuo del 20 por ciento distinto" a la localización en la que el oxígeno molecular se introduce inicialmente en el medio de reacción. Estos grandes gradientes en la STR de oxígeno son deseables si el medio de reacción de oxidación parcial está contenido en un reactor de oxidación de columna de burbujeo o en cualquier otro tipo del recipiente de reacción en el que los gradientes se crean en presión y/o fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción (por ejemplo, en un recipiente mecánicamente agitado que tiene múltiples zonas de agitación verticalmente dispuestas que se consiguen usando múltiples impulsores que tienen un fuerte flujo radial, posiblemente aumentado por montajes deflectores generalmente horizontales, con flujo de oxidante que generalmente sube hacia arriba desde una alimentación próxima a la porción inferior del recipiente de reacción, a pesar de que pueda producirse una retromezcla considerable del flujo de oxidante dentro de cada zona de agitación verticalmente dispuesta y que pueda producirse algo de retromezcla del flujo de oxidante entre zonas de agitación verticalmente dispuestas adyacentes). Es decir, si existe un gradiente en la presión y/o fracción molar del oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción, los inventores han descubierto que es deseable crear un gradiente similar en la demanda química para el oxígeno disuelto por los medios desvelados en este documento.

Un medio preferido para hacer que varíe la STR de oxígeno local es controlando las localizaciones de alimentación del compuesto oxidable y controlando el mezclado de la fase líquida del medio de reacción para controlar gradientes en concentración de compuesto oxidable según otras divulgaciones de la presente invención. Otros medios útiles para hacer que varíe la STR de oxígeno local incluyen provocar la variación en la actividad de la reacción provocando la variación de la temperatura local y cambiando la mezcla local de componentes de catalizador y disolvente (por ejemplo, introduciendo un gas adicional para provocar el enfriamiento por evaporación en una porción particular del medio de reacción y añadiendo una corriente de disolvente que contiene una mayor cantidad de agua para disminuir la actividad en una porción particular del medio de reacción).

Como se ha tratado anteriormente con referencia a las FIGS. 30 y 31, la reacción de oxidación parcial puede realizarse útilmente en múltiples recipientes de reacción en los que al menos una parte, preferentemente al menos el 25 por ciento, más preferentemente al menos el 50 por ciento, y lo más preferible al menos el 75 por ciento, del oxígeno molecular que sale de un primer recipiente de reacción se conduce a uno o más recipientes de reacción posteriores para el consumo de un incremento adicional, preferentemente superior al 10 por ciento, más preferentemente superior al 20 por ciento, y lo más preferentemente superior al 40 por ciento, del oxígeno molecular que sale del primer recipiente de reacción/recipiente de reacción aguas arriba. Si se usa un flujo en serie tal de oxígeno molecular de un reactor a otros, se desea que el primer recipiente de reacción se opere con una intensidad de reacción mayor que al menos uno de los recipientes de reacción posteriores, preferentemente con la relación de STR de oxígeno promedio por recipiente dentro del primer recipiente de reacción con respecto a la STR de oxígeno promedio por recipiente dentro del posterior recipiente de reacción en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 9:1.

Como se ha tratado anteriormente, todos los tipos de primer recipiente de reacción (por ejemplo, columna de burbujeo, mecánicamente agitado, de retromezcla, internamente escalonado, flujo pistón, etc.) y todos los tipos de recipientes de reacción posteriores, que pueden o no ser de diferente tipo del primer recipiente de reacción, son útiles para flujo en serie de oxígeno molecular a posterior recipientes de reacción según la presente invención. Los medios de hacen que la STR de oxígeno promedio por recipiente disminuya útilmente dentro de los posteriores recipientes de reacción incluyen temperatura reducida, concentraciones de compuesto oxidable reducidas y actividad de la reacción reducida de la mezcla particular de componentes catalíticos y de disolvente (por ejemplo, concentración de cobalto reducida, concentración de agua elevada y adición de un retardante catalítico tal como pequeñas cantidades de cobre iónico).

En la circulación del primer recipiente de reacción a un recipiente de reacción posterior, la corriente de oxidante puede tratarse mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como compresión o reducción de presión, enfriamiento o calentamiento, y eliminando masa o añadiendo masa de cualquier cantidad o cualquier tipo. Sin embargo, el uso de STR de oxígeno promedio por recipiente descendiente en recipientes de reacción posteriores es particularmente útil cuando la presión absoluta en la porción superior del primer recipiente de reacción sea inferior a aproximadamente 2,0 megapascuales, más preferentemente inferior a aproximadamente 1,6 megapascuales, y lo más preferentemente inferior a 1,2 megapascuales. Además, el uso de STR de oxígeno promedio por recipiente descendiente en recipientes de reacción posteriores es particularmente útil si la relación de la presión absoluta en la porción superior del primer recipiente de reacción en comparación con la presión absoluta en la porción superior de al menos un recipiente de reacción posterior está en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a 6:1, más

preferentemente en un intervalo de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 4:1, y lo más preferentemente en un intervalo de 0,7:1 a 2:1. Las reducciones de presión en recipientes posteriores por debajo de estos límites inferiores reduce demasiado la disponibilidad de oxígeno molecular, y los aumentos de presión por encima de estos límites superiores son cada vez más caros en comparación con el uso de un suministro fresco de oxidante.

Si se usa flujo en serie de oxígeno molecular para los posteriores recipientes de reacción que tienen STR de oxígeno promedio por recipiente descendente, las corrientes de alimentación frescas de compuesto oxidable, disolvente y oxidante pueden circular en los recipientes de reacción posteriores y/o en el primer recipiente de reacción. Los flujos de la fase líquida y la fase sólida, si están presentes, del medio de reacción pueden circular en cualquier dirección entre recipientes de reacción. Toda o parte de la fase gaseosa que abandona el primer recipiente de reacción y que entra en un recipiente de reacción posterior puede circular separada de o mezclada con porciones de la fase líquida o la fase sólida, si está presente, del medio de reacción del primer recipiente de reacción. Un flujo de corriente de producto que comprende fase líquida y fase sólida, si están presente, puede extraerse del medio de reacción en cualquier recipiente de reacción en el sistema.

Con referencia de nuevo a las FIGS. 1-31, la oxidación se lleva a cabo preferentemente en el reactor 20 de columna de burbujeo en condiciones que son marcadamente diferentes, según realizaciones preferidas desveladas en este documento, de los reactores de oxidación convencionales. Si el reactor 20 de columna de burbujeo se usa para llevar a cabo la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico bruto (CTA) según realizaciones preferidas desveladas en este documento, los perfiles espaciales de la intensidad de reacción local, de la intensidad de evaporación local y de temperatura local combinados con los patrones de flujo del líquido dentro del medio de reacción y las temperaturas de oxidación preferidas, relativamente bajas, contribuyen a la formación de partículas de CTA que tiene propiedades únicas y ventajas.

Las FIGS. 32A y 32B ilustran partículas de CTA base producidas según una realización de la presente invención. La FIG. 32A muestra las partículas de CTA base a un aumento de 500 veces, mientras que la FIG. 32B amplía una de las partículas de CTA base y muestra esa partícula a un aumento de 2.000 veces. Como quizás se ilustre mejor en la FIG. 32B, cada partícula de CTA base está normalmente formada por un gran número de pequeñas subpartículas de CTA aglomeradas, dando así la partícula de CTA base con un área superficial relativamente alta, alta porosidad, baja densidad y buena capacidad de disolución. Las partículas de CTA base normalmente tienen un tamaño de partícula medio en el intervalo de 20 a 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 micrómetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 a 90 micrómetros. Las subpartículas de CTA normalmente tienen un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,5 a 30 micrómetros, más preferentemente de 1 a 15 micrómetros, y lo más preferentemente en el intervalo del 2 a 5 micrómetros. El área superficial relativamente alta de las partículas de CTA base ilustradas en las FIGS. 32A y 32B puede cuantificarse usando un procedimiento de medición del área superficial de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferentemente, las partículas de CTA base tienen una superficie de BET promedio de al menos 0,6 metros cuadrados por gramo (m^2/g). Más preferentemente, las partículas de CTA base tienen un área superficial de BET promedio en el intervalo de 0,8 a 4 m^2/g . Lo más preferentemente, las partículas de CTA base tienen un área superficial de BET promedio en el intervalo de 0,9 a 2 m^2/g . Las propiedades físicas (por ejemplo, tamaño de partícula, área superficial de BET, porosidad y capacidad de disolución) de las partículas de CTA base formadas por el procedimiento de oxidación optimizado de una realización preferida de la presente invención permiten la purificación de las partículas de CTA por procedimientos más eficaces y/o económicos que se describen en más detalle más adelante con respecto a la FIG. 35.

Los valores del tamaño de partícula medio proporcionados anteriormente se determinaron usando microscopía de luz polarizada y análisis de imágenes. El equipo empleado en el análisis del tamaño de partícula incluye un microscopio óptico Nikon E800 con un objetivo 4x Plan Flour N.A. 0,13, una cámara digital Spot RT™ y un ordenador personal que ejecuta el software de análisis de imágenes Image Pro Plus™ V4.5.0.19. El procedimiento de análisis del tamaño de partícula incluyó las siguientes etapas principales: (1) dispersar los polvos de CTA en aceite mineral; (2) preparar un portaobjetos/cubreobjetos de microscopio de la dispersión; (3) examinar el portaobjetos usando microscopía de luz polarizada (condición de polarizadores cruzados - partículas que aparecen como objetos brillantes sobre fondo negro); (4) capturar diferentes imágenes para cada preparación de muestras (tamaño del campo = 3 x 2,25 mm; tamaño del píxel = 1,84 micrómetros/píxel); (5) realizar el análisis de imágenes con el software Image Pro Plus™; (6) exportar las medidas de partículas a una hoja de cálculo; y (7) realizar la caracterización estadística en la hoja de cálculo. La etapa (5) de "realizar el análisis de imágenes con el software Image Pro Plus™" incluyó las subetapas de: (a) fijar el umbral de imagen para detectar partículas blancas sobre fondo negro; (b) crear una imagen binaria; (c) ejecutar un filtro abierto de un solo paso para filtrar el ruido por píxeles; (d) medir todas las partículas en la imagen; y (e) informar del diámetro medio medido para cada partícula. El software Image Pro Plus™ define el diámetro medio de las partículas individuales como la longitud promedio en número de diámetros de una partícula medida en intervalos de 2 grados y pasando por el baricentro de la partícula. La etapa 7 de "realizar la caracterización estadística en la hoja de cálculo" comprende calcular el tamaño de partícula medio ponderado por volumen del siguiente modo. El volumen de cada una de las n partículas en una

muestra se calcula como si fuera esférica usando $\pi/6 \cdot d_i^3$; multiplicando el volumen de cada partícula por su diámetro para encontrar $\pi/6 \cdot d_i^4$; sumando para todas las partículas en la muestra de los valores de $\pi/6 \cdot d_i^4$; sumando los volúmenes de todas las partículas en la muestra; y calculando el diámetro de partícula ponderado por volumen como la suma para todas las n partículas en la muestra de $(\pi/6 \cdot d_i^4)$ dividido entre la suma para todas las n partículas en la muestra de $(\pi/6 \cdot d_i^3)$. Como se usa en este documento, "tamaño de partícula medio" se refiere al tamaño de partícula medio ponderado por volumen determinado según el procedimiento de prueba anteriormente descrito; y también se denomina en lo sucesivo $D(4,3)$.

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

Además, la etapa 7 comprende encontrar los tamaños de partícula para los que diversas fracciones del volumen de muestra total son más pequeñas. Por ejemplo, $D(v,0,1)$ es el tamaño de partícula para el que el 10 por ciento del volumen de muestra total es más pequeño y el 90 por ciento es más grande; $D(v,0,5)$ es el tamaño de partícula para el que la mitad del volumen de muestra es más grande y la mitad es más pequeña; $D(v,0,9)$ es el tamaño de partícula para que el 90 por ciento del volumen de muestra total es más pequeño; etc. Además, la etapa 7 comprende calcular el valor de $D(v,0,9)$ menos $D(v,0,1)$, que en este documento se define como la "dispersión del tamaño de partícula"; y la etapa 7 comprende calcular el valor de la dispersión de tamaño de partícula dividido entre $D(4,3)$, que en este documento se define como la "dispersión relativa del tamaño de partícula".

Además, es preferible que $D(v,0,1)$ de las partículas de CTA como se mide anteriormente esté en el intervalo de 5 a 65 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 15 a 55 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 25 a 45 micrómetros. Es preferible que $D(v,0,5)$ de las partículas de CTA como se mide anteriormente esté en el intervalo de 10 a 90 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 20 a 80 micrómetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 30 a 70 micrómetros. Es preferible que $D(v,0,9)$ de las partículas de CTA como se mide anteriormente esté en el intervalo de 30 a 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 40 a 130 micrómetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 50 a 110 micrómetros. Es preferible que la dispersión relativa del tamaño de partícula esté en el intervalo de 0,5 a 2,0, más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 1,5, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,3.

Los valores del área superficial de BET proporcionados anteriormente se midieron en un Micromeritics ASAP2000 (disponible de Micromeritics Instrument Corporation of Norcross, GA). En la primera etapa del procedimiento de medición, una muestra de 2 a 4 gramos de las partículas se pesó y se secó a vacío a 50°C. Entonces, la muestra se colocó en el colector de gas de análisis y se enfrió a 77°K (-196°C). Una isoterma de adsorción de nitrógeno se midió a un mínimo de 5 presiones de equilibrio exponiendo la muestra a volúmenes conocidos de gas nitrógeno y midiendo la disminución de la presión. Las presiones de equilibrio estuvieron apropiadamente en el intervalo de $P/P_0 = 0,01-0,20$ en la que P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de vapor del nitrógeno líquido a 77°K (-196°C). Entonces, la isoterma resultante se representó según la siguiente ecuación de BET:

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

en la que V_a es volumen de gas adsorbido por la muestra a P , V_m es el volumen de gas requerido para cubrir toda la superficie de la muestra con una monocapa de gas y C es una constante. De esta representación se determinaron V_m y C . Entonces, V_m se convirtió en un área superficial usando el área de la sección transversal del nitrógeno a 77°K (-196°C) por:

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

en la que σ es el área de la sección transversal de nitrógeno a 77°K (-196°C), T es 77°K (-196°C) y R es la constante del gas.

Como se ha referido anteriormente, el CTA formado según una realización de la presente invención presenta

propiedades de disolución superiores frente al CTA convencional preparado por otros procedimientos. Esta velocidad de disolución potenciada permite que el CTA inventivo se purifique por procedimientos de purificación más eficientes y/o más eficaces. La siguiente descripción trata el modo en el que puede cuantificarse la velocidad de disolución de CTA.

La velocidad de disolución de una cantidad conocida de sólidos en una cantidad conocida de disolvente en una mezcla agitada puede medirse por diversos protocolos. Como se usa en este documento, un procedimiento de medición llamado la "prueba de disolución controlada" se define del siguiente modo. Una presión ambiente de aproximadamente 0,1 megapascal se usa a lo largo de la prueba de disolución controlada. La temperatura ambiente usada a lo largo de la prueba de disolución controlada es aproximadamente 22°C. Además, los sólidos, el disolvente y todo el aparato de disolución están completamente equilibrados térmicamente a esta temperatura antes de empezar las pruebas, y no hay calentamiento o enfriamiento apreciable del vaso de precipitados o sus contenidos durante el periodo de tiempo de disolución. Una porción de disolvente de tetrahidrofurano fresco de calidad analítica para HPLC (>99,9 por ciento de pureza), denominado en lo sucesivo THF, que pesa 250 gramos se coloca en un vaso de precipitados de vidrio de 400 mililitros de forma alta KIMAX limpio (número de pieza de Kimble® 14020, Kimble / Kontes, Vineland, NJ), que está sin aislar, barra de agitación magnética recubierta con teflón A, de lados suaves, y generalmente de forma cilíndrica (número de pieza de VWR 58948-230, aproximadamente 1 pulgada de longitud con 3/8 de pulgada de diámetro, sección transversal octagonal, VWR International, West Chester, PA 19380) se coloca en el vaso de precipitados en el que naturalmente se deposita en la parte inferior. La muestra se agita usando un agitador magnético Variomag® multipoint 15 (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemania) a una sedimentación de 800 revoluciones por minuto. Esta agitación empieza no más de 5 minutos antes de la adición de los sólidos y continúa regularmente durante al menos 30 minutos después de añadir los sólidos. Una muestra de sólido de partículas de TPA brutas o purificadas que asciende a 250 miligramos se pesa en un plato de pesaje de muestras no adhesiva. En el momento inicial designado como t=0, los sólidos pesados se vierten todos de una vez en el THF agitado, y simultáneamente se empieza un cronómetro. Si se hace bien, el THF humedece muy rápidamente los sólidos y forma una suspensión diluida bien agitada en el plazo de 5 segundos. Posteriormente, las muestras de esta mezcla se obtienen en los siguientes tiempos, medidos en minutos a partir de t=0: 0,08, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00, 15,00 y 30,00. Cada muestra pequeña es extraída de la mezcla diluida bien agitada usando una nueva jeringuilla desechable (Becton, Dickinson y Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Inmediatamente tras la extracción del vaso de precipitados, aproximadamente 2 mililitros de la muestra de líquido claro se descargan rápidamente por un nuevo filtro de jeringuilla sin usar (25 mm de diámetro, 0,45 micrómetros, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) en un nuevo vial de muestra de vidrio etiquetado. La duración de cada llenado de jeringuilla, sustitución del filtro y descarga en un vial de muestra es correctamente inferior a aproximadamente 5 segundos, y este intervalo empieza y termina apropiadamente en el plazo de aproximadamente 3 segundos en cualquier lado de cada tiempo de muestreo diana. En el plazo de aproximadamente cinco minutos desde cada llenado, los viales de muestra se cierra con tapa y se mantienen a temperatura aproximadamente constante hasta que se realizan los siguientes análisis químicos. Después de tomar la muestra final a un tiempo de 30 minutos después de t=0, las dieciséis muestras se analizan para la cantidad de TPA disuelto usando un procedimiento de HPLC-DAD generalmente como se describe en cualquier parte dentro de esta divulgación. Sin embargo, en la presente prueba, los patrones de calibración y los resultados informados se basan ambos en miligramos de TPA disueltos por gramo de disolvente de THF (denominado en lo sucesivo "ppm en THF"). Por ejemplo; si los 250 miligramos de sólidos fueran TPA muy puro y si se tomara esta cantidad total completamente disuelta en los 250 gramos de disolvente de THF antes de una muestra particular, la concentración correctamente medida sería aproximadamente 1.000 ppm en THF.

Si el CTA según la presente invención se somete a la prueba de disolución controlada descrita anteriormente, se prefiere que una muestra tomada un minuto pasado t=0 se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 500 ppm en THF, más preferentemente a al menos 600 ppm en THF. Para una muestra tomada dos minutos pasados t=0, se prefiere que CTA, según la presente invención, se disuelva a una concentración de al menos 700 ppm en THF, más preferentemente a al menos 750 ppm en THF. Para una muestra tomada cuatro minutos pasados t=0, se prefiere que CTA según la presente invención se disuelva a una concentración de al menos 840 ppm en THF, más preferentemente a al menos 880 ppm en THF.

Los inventores han encontrado que un modelo de crecimiento exponencial negativo relativamente simple es útil para describir la dependencia del tiempo de todo el conjunto de datos de una prueba de disolución controlada completa, a pesar de la complejidad de las muestras de partículas y del procedimiento de disolución. La forma de la ecuación, denominada en lo sucesivo el "modelo de disolución controlada", es del siguiente modo:

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

en la que

t = tiempo en unidades de minutos;

S = solubilidad, en unidades de ppm en THF, a tiempo t;

5 exp = función exponencial en la base del logaritmo natural de 2;

A, B = constantes de regresión en unidades de ppm en THF en la que A se refiere principalmente a la disolución rápida de las partículas más pequeñas a tiempos muy cortos, y en la que la suma A + B se refiere principalmente a la cantidad total de disolución próxima al extremo del periodo de prueba especificado; y

10 C = una constante de tiempo de regresión en unidades de minutos recíprocos.

15 Las constantes de regresión se ajustan para minimizar la suma de los cuadrados de los errores entre los puntos de datos reales y los valores del modelo correspondientes, procedimiento que comúnmente se llama un ajuste por "mínimos cuadrados". Un paquete de software preferido para ejecutar esta regresión de datos es JMP versión 5.1.2 (SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC 27513).

20 Si el CTA según la presente invención se prueba con la prueba de disolución controlada y se ajusta al modelo de disolución controlada descrito anteriormente, se prefiere que el CTA tenga una constante de tiempo "C" superior a 0,5 minutos recíprocos, más preferentemente superior a 0,6 minutos recíprocos, y lo más preferentemente superior a 0,7 minutos recíprocos.

25 Las FIGS. 33A y 33B ilustran una partícula de CTA convencional preparada por un procedimiento de oxidación a alta temperatura convencional en un reactor de tanque con agitación continua (CSTR). La FIG. 33A muestra la partícula de CTA convencional a un aumento de 500 veces, mientras que la FIG. 33B amplía y muestra la partícula de CTA a un aumento de 2.000 veces. Una comparación visual de las partículas de CTA inventivas ilustradas en las FIGS. 32A y 32B y la partícula de CTA convencional ilustrada en las FIGS. 33A y 33B muestra que la partícula de CTA convencional tiene una mayor densidad, menor área superficial, menor porosidad y mayor tamaño de partícula que las partículas de CTA inventivas. En realidad, el CTA convencional representado en las FIGS. 33A y 33B tiene un tamaño de partícula medio de 205 micrómetros y un área superficial de BET de 0,57 m²/g.

35 La FIG. 34 ilustra un procedimiento convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). En el procedimiento de PTA convencional, el para-xileno se oxida parcialmente en un reactor 700 de oxidación a alta temperatura mecánicamente agitado. Una suspensión que comprende CTA es extraída del reactor 700 y luego se purifica en un sistema 702 de purificación. El producto de PTA del sistema 702 de purificación se introduce en un sistema 706 de separación para la separación y el secado de las partículas de PTA. El sistema 702 de purificación representa una gran porción de los costes asociados a la producción de partículas de PTA mediante procedimientos convencionales. El sistema 702 de purificación generalmente incluye un sistema 708 de adición/intercambio de agua, un sistema 710 de disolución, un sistema 712 de hidrogenación y tres recipientes 704a, b, c de cristalización separados. En el sistema 708 de adición/intercambio de agua, una porción sustancial de la disolución madre es desplazada con agua. Después de la adición del agua, la suspensión de agua/CTA se introduce en el sistema 710 de disolución en el que la mezcla de agua/CTA se calienta hasta que las partículas de CTA se disuelven completamente en el agua. Después de la disolución de CTA, la disolución de CTA en agua se somete a hidrogenación en el sistema 712 de hidrogenación. El efluente hidrogenado del sistema 712 de hidrogenación se somete entonces a tres etapas de cristalización en los recipientes 704a, b, c de cristalización, seguido de la separación del PTA en el sistema 706 de separación.

50 La FIG. 35 ilustra un procedimiento mejorado para producir PTA empleando un reactor 800 de oxidación de columna de burbujeo configurado según una realización de la presente invención. Una suspensión inicial que comprende partículas de CTA sólidas y una disolución madre líquida se extrae del reactor 800. Normalmente, la suspensión inicial puede contener en el intervalo del 10 al 50 por ciento en peso de partículas de CTA sólido, siendo el resto disolución madre líquida. Las partículas de CTA sólidas presentes en la suspensión inicial normalmente contienen al menos 400 ppmw de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), más normalmente al menos 800 ppmw de 4-CBA, y lo más normalmente en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmw de 4-CBA. La suspensión inicial extraída del reactor 800 se introduce a un sistema 802 de purificación para reducir la concentración de 4-CBA y otras impurezas presentes en el CTA. Se produce una suspensión más pura/purificada a partir del sistema 802 de purificación y se somete a separación y secado en un sistema 804 de separación para así producir partículas de ácido tereftálico sólidas más puras que comprenden menos de 400 ppmw de 4-CBA, más preferentemente menos de 250 ppmw de 4-CBA, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 200 ppmw de 4-CBA.

60 El sistema 802 de purificación del sistema de producción de PTA ilustrado en la FIG. 35 proporciona varias ventajas

con respecto al sistema 802 de purificación del sistema de la técnica anterior ilustrado en la FIG. 34. Preferentemente, el sistema 802 de purificación generalmente incluye un sistema 806 de intercambio de líquido, un digestor 808 y un único cristalizador 810. En el sistema 806 de intercambio de líquido, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la disolución madre presente en la suspensión inicial se reemplaza por un disolvente de sustitución fresco para así proporcionar una suspensión de disolvente intercambiado que comprende partículas de CTA y el disolvente de sustitución. La suspensión de disolvente intercambiado que sale del sistema 806 de intercambio de líquido se introduce en el digestor 808 (o reactor de oxidación secundaria). En el digestor 808 se realiza una reacción de oxidación secundaria a temperaturas ligeramente mayores a las que se usaron en la reacción de oxidación inicial/primaria llevada a cabo en el reactor 800 de columna de burbujeo. Como se ha tratado anteriormente, la alta área superficial, el pequeño tamaño de partícula y la baja densidad de las partículas de CTA producidas en el reactor 800 hace que ciertas impurezas atrapadas en las partículas de CTA estén disponibles para la oxidación en el digestor 808 sin requerir la disolución completa de las partículas de CTA en el digestor 808. Por tanto, la temperatura en el digestor 808 puede ser inferior a la de muchos procedimientos similares de la técnica anterior. La oxidación secundaria llevada a cabo en el digestor 808 reduce preferentemente la concentración de 4-CBA en el CTA a menos 200 ppmw, más preferentemente a menos de aproximadamente 400 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 600 a 6.000 ppmw. Preferentemente, la temperatura de la oxidación secundaria en el digestor 808 es al menos 10°C superior a la temperatura de la oxidación primaria en el reactor 800 de columna de burbujeo, más preferentemente de 20 a 80°C superior a la temperatura de la oxidación primaria en el reactor 800, y lo más preferentemente de 30 a 50°C superior a la temperatura de la oxidación primaria en el reactor 800. La temperatura de la oxidación secundaria está preferentemente en el intervalo de 160 a 240°C, más preferentemente en el intervalo de 180 a 220°C y lo más preferentemente en el intervalo de 190 a 210°C. El producto purificado del digestor 808 sólo requiere una única etapa de cristalización en el cristalizador 810 antes de la separación en el sistema 804 de separación. Técnicas de oxidación/digestión secundaria adecuadas se tratan en más detalle en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2005/0065373.

El ácido tereftálico (por ejemplo, PTA) producido por el sistema ilustrado en la FIG. 35 se forma preferentemente a partir de partículas de PTA que tienen un tamaño de partícula medio de al menos aproximadamente 40 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 micrómetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 60 a 200 micrómetros. Las partículas de PTA tienen preferentemente un área superficial de BET promedio inferior a aproximadamente 0,25 m²/g, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 m²/g, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,01 a 0,18 m²/g. El PTA producido por el sistema ilustrado en la FIG. 35 es adecuado para su uso como una materia prima en la preparación de PET. Normalmente, el PET se prepara por esterificación de tereftálico con etilenglicol, seguido de policondensación. Preferentemente, el ácido tereftálico producido por una realización de la presente invención se emplea como una alimentación a los reactores tubulares del procedimiento de PET descritos en la solicitud de patente de EE.UU. nº de serie 10/013.318 presentada el 7 de diciembre de 2001.

Las partículas de CTA con la morfología preferida desveladas en este documento son particularmente útiles en el procedimiento de digestión oxidativa anteriormente descrito para la reducción del contenido de 4-CBA. Además, estas partículas de CTA preferidas proporcionan ventajas en una amplia gama de otros procedimientos posteriores que implican la disolución y/o reacción química de las partículas. Estos procedimientos posteriores adicionales incluyen reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo para formar compuestos de éster, especialmente la reacción de CTA con metanol para formar tereftalato de dimetilo y ésteres de impureza; reacción con al menos un diol para formar monómero de éster y/o compuestos de polímero, especialmente la reacción de CTA con etilenglicol para formar poli(tereftalato de etileno) (PET); y disolución completa o parcial en disolventes que incluyen, pero no se limitan a, agua, ácido acético y N-metil-2-pirrolidona, que puede incluir adicionalmente procesamiento, que incluye, pero no se limita a, reprecipitación de un ácido tereftálico más puro y/o reducción química selectiva de grupos carbonilo distintos de grupos ácido carboxílico. Notablemente se incluye la disolución sustancial del CTA en un disolvente que comprende agua acoplado a hidrogenación parcial que reduce la cantidad de aldehídos, especialmente 4-CBA, fluorenonas, fenonas y/o antraquinonas.

Los inventores también contemplan que las partículas de CTA que tienen las propiedades preferidas desveladas en este documento pueden producirse a partir de partículas de CTA que no se ajustan a las propiedades preferidas desveladas en este documento (partículas de CTA no conformes) por medios que incluyen, pero no se limitan a, trituración mecánica de partículas de CTA no conformes y disolución completa o parcial de partículas de CTA no conformes seguido de re-precipitación completa o parcial.

En este documento también se describe un procedimiento para oxidar parcialmente un compuesto aromático oxidable a uno o más tipos de ácidos carboxílicos aromáticos en los que la pureza de la porción de disolvente de la alimentación (es decir, la "alimentación de disolvente") y la pureza de la porción de compuesto oxidable de la alimentación (es decir, la "alimentación de compuesto oxidable") están controladas dentro de ciertos intervalos especificados más adelante. Junto con otras realizaciones de la presente invención, esto permite que se controle la

pureza de la fase líquida y, si está presente, la fase sólida y la fase de suspensión combinada (es decir, sólido más líquido) del medio de reacción en ciertos intervalos preferidos, explicados resumidamente más adelante.

Con respecto a la alimentación de disolvente, se conoce oxidar un compuesto(s) oxidable(s) aromático(s) para producir un ácido carboxílico aromático en el que la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción es una mezcla de ácido acético de pureza analítica y agua, como se emplea frecuentemente a escala de laboratorio y a escala piloto. Asimismo, se conoce realizar la oxidación del compuesto oxidable aromático a ácido carboxílico aromático en la que el disolvente que abandona el medio de reacción se separa del ácido carboxílico aromático producido y luego se recircula de nuevo al medio de reacción como disolvente de alimentación, principalmente por motivos de coste de fabricación. Esta recirculación de disolvente produce ciertas impurezas de alimentación y subproductos de procedimiento que se acumulan con el tiempo en el disolvente recirculado. En la técnica se conocen diversos medios para ayudar a purificar el disolvente recirculado antes de la reintroducción en el medio de reacción. Generalmente, un mayor grado de purificación del disolvente recirculado conduce a un coste de fabricación significativamente mayor que un grado de purificación menor por medios similares. Una realización descrita en este documento se refiere al entendimiento y a la definición de intervalos preferidos de un gran número de impurezas dentro de la alimentación de disolvente, muchas de las cuales se creía hasta la fecha que eran en buena parte benignas, con el fin de encontrar un equilibrio óptimo entre coste de fabricación global y pureza de producto global.

“Alimentación de disolvente recirculado” se define en este documento como la alimentación de disolvente que comprende al menos aproximadamente el 5 por ciento en peso de masa que previamente se ha pasado por un medio de reacción que contiene uno o más compuestos oxidables aromáticos que se someten a oxidación parcial. Por motivos de inventario de disolventes y de tiempo en la corriente en una unidad de fabricación es preferible que las porciones de disolvente recirculado pasen por el medio de reacción al menos una vez por día de operación, más preferentemente al menos una vez por día durante al menos siete días de operación consecutivos, y lo más preferentemente al menos una vez por día durante al menos 30 días de operación consecutivos. Por motivos económicos es preferible que al menos aproximadamente el 20 por ciento en peso de la alimentación de disolvente al medio de reacción sea disolvente recirculado, más preferentemente al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso, todavía más preferentemente al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso, y lo más preferentemente al menos el 90 por ciento en peso.

Los inventores han descubierto que, por motivos de actividad de la reacción y para la consideración de impurezas metálicas que quedan en el producto de oxidación, las concentraciones de metales multivalentes seleccionados dentro de la alimentación de disolvente recirculado están preferentemente en los intervalos especificados inmediatamente a continuación. La concentración de hierro en el disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 150 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 40 ppmw, y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmw. La concentración de níquel en el disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 150 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 40 ppmw, y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmw. La concentración de cromo en el disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 150 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 40 ppmw, y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmw. La concentración de molibdeno en el disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 75 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 20 ppmw, y lo más preferentemente entre 0 y 4 ppmw. La concentración de titanio en el disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 75 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 20 ppmw, y lo más preferentemente entre 0 y 4 ppmw. La concentración de cobre en el disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 20 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 4 ppmw, y lo más preferentemente entre 0 y 1 ppmw. Otras impurezas metálicas también están normalmente presentes en el disolvente recirculado, variando generalmente a niveles inferiores en proporción con respecto a uno o más de los metales anteriormente enumerados. El control de los metales anteriormente enumerados en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas metálicas a niveles adecuados.

Estos metales pueden producirse como impurezas en cualquiera de las alimentaciones de procedimiento entrantes (por ejemplo, en compuesto oxidable entrante, disolvente, oxidante y compuestos de catalizador). Alternativamente, los metales pueden producirse como productos de corrosión a partir de cualquiera de las unidades de procedimiento que están en contacto con el medio de reacción y/o que están en contacto con el disolvente recirculado. Los medios para controlar los metales en los intervalos de concentración desvelados incluyen la especificación apropiada y la monitorización de la pureza de diversas alimentaciones y el uso apropiado de materiales de construcción que incluye, pero no se limitan a, muchas calidades comerciales de titanio y de aceros inoxidables que incluyen aquellas calidades conocidas como aceros inoxidables dúplex y aceros inoxidables con alto contenido de molibdeno.

Los inventores también han descubierto intervalos preferidos para compuestos aromáticos seleccionados en el disolvente recirculado. Éstos incluyen tanto compuestos aromáticos precipitados como disueltos dentro del

disolvente recirculado.

Sorprendentemente, incluso el producto precipitado (por ejemplo, TPA) de una oxidación parcial de para-xileno es un contaminante que debe gestionarse en el disolvente recirculado. Debido a que sorprendentemente hay intervalos preferidos para los niveles de sólidos dentro del medio de reacción, cualquier producto precipitado en la alimentación de disolvente se resta directamente de la cantidad de compuesto oxidable que puede alimentarse conjuntamente. Además, se ha descubierto que la alimentación de sólidos de TPA precipitados en el disolvente recirculado a niveles elevados afecta adversamente el carácter de las partículas formadas dentro de un medio de oxidación precipitante, conduciendo a un carácter no deseado en las operaciones aguas abajo (por ejemplo, filtración de producto, lavado del disolvente, digestión oxidativa del producto bruto, disolución del producto bruto para el posterior procesamiento, etc.). Otra característica no deseada de los sólidos precipitados en la alimentación de disolvente recirculado es que frecuentemente éstos contienen niveles muy altos de impurezas precipitadas con respecto a las concentraciones de impurezas en la masa de los sólidos dentro de las suspensiones de TPA a partir de las cuales se obtiene gran parte del disolvente recirculado. Posiblemente, los elevados niveles de impurezas observados en sólidos suspendidos en filtrado recirculado pueden relacionarse con los tiempos de nucleación para la precipitación de ciertas impurezas en el disolvente recirculado y/o para enfriar el disolvente recirculado, tanto si es intencional como debido a pérdidas ambientales. Por ejemplo, se han observado concentraciones de 2,6-dicarboxifluorenona altamente coloreada y no deseada a niveles mucho más altos en sólidos presentes en el disolvente recirculado a 80°C de las que se observan en sólidos de TPA separados del disolvente recirculado a 160°C. Similarmente, se han observado concentraciones de ácido isoftálico a niveles mucho más altos en sólidos presentes en el disolvente recirculado en comparación con niveles observados en sólidos de TPA del medio de reacción. Parece que varía exactamente cómo se comportan las impurezas precipitadas específicas arrastradas dentro del disolvente recirculado cuando se reintroducen en el medio de reacción. Esto depende quizás de la solubilidad relativa de la impureza dentro de la fase líquida del medio de reacción, quizás de cómo la impureza precipitada se estratifica dentro de los sólidos precipitados, y quizás de la velocidad local de la precipitación del TPA a la que el sólido primero vuelve a entrar en el medio de reacción. Por tanto, los inventores han encontrado que es útil controlar el nivel de ciertas impurezas en el disolvente recirculado, como se desvela más adelante, independientemente de si estas impurezas están presentes en el disolvente recirculado en forma disuelta o son partículas arrastradas en su interior.

La cantidad de sólidos precipitados presente en el filtrado recirculado se determina por un procedimiento gravimétrico del siguiente modo. Una muestra representativa es extraída del suministro de disolvente al medio de reacción mientras que el disolvente está circulando en un conducto hacia el medio de reacción. Un tamaño de muestra útil es aproximadamente 100 gramos capturados en un recipiente de vidrio que tiene aproximadamente 250 mililitros de volumen interno. Antes de dejarse a presión atmosférica, pero mientras que circula continuamente hacia el recipiente de muestra, el filtrado recirculado se enfría a menos de 100°C; este enfriamiento es con el fin de limitar la evaporación de disolvente durante el breve intervalo antes de encerrarse herméticamente en el recipiente de vidrio. Después de capturarse la muestra a presión atmosférica, el recipiente de vidrio se cierra herméticamente inmediatamente. Entonces, se deja que la muestra se enfríe a aproximadamente 20°C mientras que está rodeada por aire a aproximadamente 20°C y sin convección forzada. Después de alcanzar aproximadamente 20°C, la muestra se mantiene en esta condición durante al menos aproximadamente 2 horas. Entonces, el recipiente cerrado se agita vigorosamente hasta que se obtiene una distribución de sólidos visiblemente uniforme. Inmediatamente después se añade una barra de agitador magnético al recipiente de muestra y se gira a suficiente velocidad para mantener la distribución de sólidos eficazmente uniforme. Una alícuota de 10 mililitros del líquido mezclado con sólidos suspendidos se extrae con pipeta y se pesa. Entonces, la masa de la fase líquida de esta alícuota se separa por filtración a vacío, todavía a aproximadamente 20°C y eficazmente sin pérdida de sólidos. Entonces se secan los sólidos húmedos filtrados de esta alícuota, eficazmente sin sublimación de sólidos, y estos sólidos secos se pesan. La relación de peso de los sólidos secos con respecto al peso de la alícuota de suspensión original es la fracción de sólidos, normalmente expresada como un porcentaje y referida en este documento como el contenido de filtrado recirculado de sólidos precipitados a 20°C.

Los inventores han descubierto que los compuestos aromáticos disueltos en la fase líquida del medio de reacción y que comprenden ácidos carboxílicos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido ftálico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo) son componentes sorprendentemente perniciosos. Aunque estos compuestos son de actividad química mucho más reducida en el medio de reacción objeto en comparación con compuestos oxidables que tienen grupos hidrocarbonados no aromáticos, los inventores han descubierto que sin embargo estos compuestos experimentan numerosas reacciones perjudiciales. Por tanto, es ventajoso controlar el contenido de estos compuestos en intervalos preferidos en la fase líquida del medio de reacción. Esto conduce a intervalos preferidos de compuestos seleccionados en la alimentación de disolvente recirculado y también a intervalos preferidos de precursores seleccionados en la alimentación de compuesto oxidable aromático.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico (TPA), los inventores han

descubierto que la impureza altamente coloreada y no deseada 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF) es prácticamente indetectable en el medio de reacción y la compra de producto cuando los compuestos aromáticos meta-sustituídos están a niveles muy bajos en el medio de reacción. Los inventores han descubierto que cuando la impureza de ácido isoftálico está presente a niveles crecientes en la alimentación de disolvente, la formación de 2,7-DCF aumenta en proporción casi directa. Los inventores también han descubierto que cuando la impureza de meta-xileno está presente en la alimentación de para-xileno, la formación de 2,7-DCF aumenta de nuevo casi en proporción directa. Además, aunque la alimentación de disolvente y la alimentación de compuesto oxidable carecen de compuestos aromáticos meta-sustituídos, los inventores han descubierto que algo de ácido isoftálico se forma durante una oxidación parcial típica de para-xileno muy puro, particularmente cuando está presente ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción. Este ácido isoftálico autogenerado puede formarse con el tiempo en unidades comerciales empleando disolvente recirculado debido a su mayor solubilidad que el TPA en el disolvente que comprende ácido acético y agua. Por tanto, la cantidad de ácido isoftálico dentro de la alimentación de disolvente, la cantidad de meta-xileno dentro de la alimentación de compuesto oxidable aromático y la velocidad de autocreación del ácido isoftálico dentro del medio de reacción se consideran todos apropiadamente en equilibrio entre sí y en equilibrio con cualquier reacción que consuma ácido isoftálico. Se ha descubierto que el ácido isoftálico experimenta reacciones de consumo adicionales, además de la formación de 2,7-DCF, como se desvela más adelante. Además, los inventores han descubierto que hay otros asuntos que considerar cuando se fijan intervalos apropiados para las especies aromáticas meta-sustituídas en la oxidación parcial del para-xileno a TPA. Otras impurezas altamente coloreadas y no deseadas, tales como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), parecen estar enormemente relacionadas con especies aromáticas para-sustituídas disueltas que siempre están presentes con la alimentación del para-xileno para una oxidación en fase líquida. Por tanto, la supresión de 2,7-DCF es la mejor considerada en perspectiva del nivel de otras impurezas coloreadas que se producen.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que la formación de ácido trimelítico aumenta a medida que aumentan los niveles ácido isoftálico y ácido ftálico dentro del medio de reacción. El ácido trimelítico es un ácido carboxílico trifuncional que conduce a la ramificación de cadenas de polímero durante la producción de PET a partir de TPA. En muchas aplicaciones del PET, los niveles de ramificación deben controlarse a bajos niveles y de ahí que el ácido trimelítico deba controlarse a bajos niveles en el TPA purificado. Además de conducir a ácido trimelítico, la presencia de especies meta-sustituídas y orto-sustituídas en el medio de reacción también da lugar a otros ácidos tricarboxílicos (por ejemplo, 1,3,5-tricarboxibenceno). Además, el aumento de la presencia de ácidos tricarboxílicos en el medio de reacción aumenta la cantidad de formación de ácidos tetracarboxílicos (por ejemplo, 1,2,4,5-tetracarboxibenceno). El control de la producción sumada de todos los ácidos carboxílicos aromáticos que tienen más de dos grupos ácido carboxílico es un factor en la fijación de los niveles preferidos de especies meta-sustituídas y orto-sustituídas en la alimentación de disolvente recirculado, en la alimentación de compuesto oxidable y en el medio de reacción.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que el aumento de los niveles en la fase líquida del medio de reacción de varios ácidos carboxílicos aromáticos disueltos que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos conduce directamente al aumento de la producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Este aumento de la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento de tanto el oxidante como del compuesto oxidable, el último debido a que muchos de los ácidos carboxílicos aromáticos coproducidos que, por una parte, pueden considerarse como impurezas, por otra parte también tienen valor comercial. Por tanto, la eliminación apropiada de ácidos carboxílicos relativamente solubles que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos del disolvente de recirculación tiene un valor económico en la prevención de la pérdida de rendimiento del compuesto oxidable aromático y de oxidante, además de en la supresión de la generación de impurezas altamente no deseadas tales como diversas fluorenonas y ácido trimelítico.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que la formación de 2,5,4'-tricarboxibifenilo es aparentemente inevitable. El 2,5,4'-tricarboxibifenilo es un ácido tricarboxílico aromático formado por el acoplamiento de dos anillos aromáticos, quizás por el acoplamiento de una especie aromática para-sustituída disuelta con un radical arilo, quizás un radical arilo formado por descarboxilación o descarbonilación de una especie aromática para-sustituída. Afortunadamente, el 2,5,4'-tricarboxibifenilo se produce normalmente a menores niveles que el ácido trimelítico y normalmente no conduce a dificultades significativamente elevadas con la ramificación de las moléculas de polímero durante la producción de PET. Sin embargo, los inventores han descubierto que niveles elevados de 2,5,4'-tricarboxibifenilo en un medio de reacción que comprende la oxidación de compuestos aromáticos de alquilo según realizaciones preferidas de la presente invención conduce niveles elevados de 2,6-DCF altamente coloreada y no deseada. El aumento de 2,6-DCF se crea posiblemente a partir del 2,5,4'-tricarboxibifenilo por cierre de anillo con pérdida de una molécula de agua, aunque el mecanismo de reacción exacto no es conocido con certeza. Si se deja que se forme demasiado 2,5,4'-tricarboxibifenilo, que es más soluble en el disolvente que comprende ácido acético y agua que el TPA, dentro del disolvente recirculado, las velocidades de conversión a 2,6-DCF puede llegar a ser inaceptablemente grandes.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que los ácidos carboxílicos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico) generalmente conducen a una leve supresión de la actividad química del medio de reacción cuando están presentes en la fase líquida a suficiente concentración.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que la precipitación es muy frecuentemente no ideal (es decir, no en equilibrio) con respecto a las concentraciones relativas de diferentes especies químicas en la fase sólida y en la fase líquida. Quizás esto es debido a que la velocidad de precipitación es muy rápida a las velocidades de reacción espacio-tiempo preferidas en este documento, conduciendo a la co-precipitación no ideal de impurezas, o incluso la oclusión. Por tanto, si se desea limitar la concentración de ciertas impurezas (por ejemplo, ácido trimelítico y 2,6-DCF) dentro del TPA bruto debido a la configuración de las operaciones en unidades aguas abajo, es preferible controlar su concentración en la alimentación de disolvente, además de su velocidad de generación dentro del medio de reacción.

Por ejemplo, los inventores han descubierto que los compuestos de benzofenona (por ejemplo, 4,4'-dicarboxibenzofenona y 2,5,4'-tricarboxibenzofenona) preparados durante la oxidación parcial del para-xileno tienen efectos no deseados en un medio de reacción de PET aún cuando los compuestos de benzofenona no estén tan altamente coloreados en el TPA por sí mismos como los están las fluorenonas y antraquinonas. Por consiguiente, se desea limitar la presencia de benzofenonas y precursores seleccionados en el disolvente recirculado y en la alimentación de compuesto oxidable. Además, los inventores han descubierto que la presencia de niveles elevados de ácido benzoico, tanto admitido en el disolvente recirculado como formado dentro del medio de reacción, conduce a elevadas velocidades de producción de 4,4'-dicarboxibenzofenona.

En revisión, los inventores han descubierto y cuantificado suficientemente una sorprendente matriz de reacciones para compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos que están presentes en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA. Resumiendo sólo el caso concreto del ácido benzoico, los inventores han descubierto que el aumento de niveles de ácido benzoico en el medio de reacción de ciertas realizaciones de la presente invención conducen a la producción enormemente elevada de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente coloreado y no deseado, a niveles enormemente elevados de 4,4'-dicarboxibifenilo, a niveles elevados de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a una leve supresión de la actividad química de la oxidación prevista del para-xileno y a niveles elevados de óxidos de carbono y las pérdidas de rendimiento que conlleva. Los inventores han descubierto que el aumento de los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción también conduce al aumento de la producción de ácido isoftálico y ácido ftálico, los niveles de los cuales son deseablemente controlados en intervalos bajos según aspectos similares de la presente invención. El número y la importancia de las reacciones en las que participa el ácido benzoico son quizás incluso más sorprendentes ya que algunos inventores recientes contemplan usar ácido benzoico en lugar de ácido acético como componente de disolvente primario (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 6.562.997). Adicionalmente, los presentes inventores han observado que el ácido benzoico se autogenera durante la oxidación del para-xileno a velocidades que son bastante importantes con respecto a su formación a partir de impurezas, tales como tolueno y etilbenceno, comúnmente encontrado en la alimentación de compuesto oxidable que comprende para-xileno de pureza comercial.

Por otra parte, los inventores han descubierto el poco valor de la regulación adicional de la composición de disolvente recirculado con respecto a la presencia de compuesto oxidable aromático y con respecto a productos intermedios de reacción aromáticos que tanto retienen grupos hidrocarbonados no aromáticos como también son relativamente solubles en el disolvente recirculado. En general, estos compuestos son tanto alimentados como creados dentro del medio de reacción a velocidades sustancialmente mayores que su presencia en el disolvente recirculado; y la velocidad de consumo de estos compuestos dentro del medio de reacción es suficientemente grande, reteniendo uno o más grupos hidrocarbonados no aromáticos, para limitar apropiadamente su formación dentro del disolvente recirculado. Por ejemplo, durante la oxidación parcial del para-xileno en un medio de reacción multifásico, el para-xileno se evapora a un grado limitado junto con grandes cantidades de disolvente. Si este disolvente evaporado sale del reactor como parte del efluente gaseoso y se condensa para la recuperación como disolvente recirculado, una porción sustancial del para-xileno evaporado también condensará dentro. No es necesario limitar la concentración de este para-xileno en el disolvente recirculado. Por ejemplo, si el disolvente se separa de los sólidos con la suspensión que sale de un medio de reacción de oxidación de para-xileno, este disolvente recuperado contendrá una concentración similar de ácido para-toluico disuelto a la presente en el momento de la eliminación del medio de reacción. Aunque puede ser importante limitar la concentración en reposo de ácido para-toluico dentro de la fase líquida del medio de reacción, véase más adelante, no es necesario regular por separado el ácido para-toluico en esta porción de disolvente recirculado debido a su solubilidad relativamente buena y a su baja velocidad de flujo másica con respecto a la creación de ácido para-toluico dentro del medio de reacción. Similarmente, los inventores han descubierto pocas razones para limitar las concentraciones en el disolvente recirculado de compuestos aromáticos con sustituyentes metilo (por ejemplo, ácidos toluicos), aldehídos

aromáticos (por ejemplo, tereftaldehído), de compuestos aromáticos con sustituyentes hidroxi-metilo (por ejemplo, ácido 4-hidroximetilbenzoico) y de compuestos aromáticos bromados que retienen al menos un grupo hidrocarbonado no aromático (por ejemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico) por debajo de aquellas inherentemente encontradas en la fase líquida que sale del medio de reacción que se produce en la oxidación parcial del xileno. Sorprendentemente, los inventores también han descubierto que tampoco es necesario regular en el disolvente recirculado la concentración de fenoles seleccionados producidos intrínsecamente durante la oxidación parcial del xileno, ya que estos compuestos se crean y se destruyen dentro del medio de reacción a velocidades mucho mayores que su presencia en el disolvente recirculado. Por ejemplo, los inventores han descubierto que el ácido 4-hidroxibenzoico tiene efectos relativamente pequeños sobre la actividad química cuando se co-alimenta a velocidades superiores a 2 gramos de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 kilogramo de para-xileno, mucho mayor que la presencia natural en el disolvente recirculado, a pesar de ser informado por otros como un veneno significativo en un medio de reacción similar (véase, por ejemplo, W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) p. 81).

Por tanto, hay numerosas reacciones y numerosas consideraciones en la fijación de los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la alimentación de disolvente como se ha desvelado ahora. Estos descubrimientos se establecen en términos de la composición promedio en peso agregada de todas las corrientes de disolvente que se alimentan al medio de reacción durante el transcurso de un periodo de tiempo fijo, preferentemente un día, más preferentemente una hora, y lo más preferentemente un minuto. Por ejemplo, si una alimentación de disolvente circula sustancialmente continuamente con una composición de 40 ppmw de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 7 kilogramos por minuto, una segunda alimentación de disolvente circula sustancialmente continuamente con una composición de 2.000 ppmw de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 10 kilogramos por minuto, y no hay otras corrientes de alimentación de disolvente que entren en el medio de reacción, entonces la composición promedio en peso agregada de la alimentación de disolvente se calcula como $(40 * 7 + 2.000 * 10) / (7 + 10) = 1.193$ ppmw de ácido isoftálico. Es de notar que el peso de cualquier alimentación de compuesto oxidable o de cualquier alimentación de oxidante que quizás estén mezclados con la alimentación de disolvente antes de que entren en el medio de reacción no se considera en el cálculo de la composición promedio en peso agregada de la alimentación de disolvente.

La siguiente Tabla 1 enumera valores preferidos para ciertos componentes en la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción. Los componentes de alimentación de disolvente enumerados en la Tabla 1 son del siguiente modo: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totales que incluyen otras fluorenonas no individualmente enumeradas (fluorenonas totales), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP), ácido tereftálico (TPA), sólidos precipitados a 20°C y ácidos carboxílicos aromáticos totales que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos. La siguiente Tabla 1 proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en el CTA producido.

TABLA 1 - Componentes de la alimentación de disolvente introducidos en el medio de reacción

Identificación del componente	Cantidad preferida (ppmw)	Cantidad más preferida (ppmw)	La cantidad más preferida (ppmw)
4-CBA	< 1.200	30 - 600	60 - 300
4,4'-DCS	<3	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	0,1 - 3	0,2 - 1
2,6-DCF	<20	0,1-10	0,5-5
2,7-DCF	<10	0,1 - 5	0,5 - 2
3,5-DCF	< 10	< 5	<2
9F-2CA	<10	0,1 - 5	0,5 - 2
9F-4CA	< 5	< 3	< 1
Fluorenonas totales	< 40	< 20	1 - 8
4,4'-DCB	< 45	< 15	0,5 - 5
2,5,4'-TCB	< 45	0,1 - 15	0,5 - 5
PA	< 1.000	15 - 400	40 - 150
IPA	2.500	40 - 1.200	120 - 400
BA	< 4.500	50 - 1.500	150 - 500
TMA	< 1.000	15 - 400	40 - 150
2,6-DCBC	< 40	< 20	< 5
4,4'-DCBZ	< 40	< 20	<5
4,4'-DCBP	< 40	< 20	<5
2,5,4'-TCBP	< 40	< 20	0,5-5
TPA	< 9.000	200 - 6.000	400 - 2.000
Sólidos precipitados a 20°C	< 9.000	200 - 6.000	600 - 2.000
Ácidos carboxílicos aromáticos totales que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos	< 18.000	300 - 9.000	450 - 3.000

- 5 Muchas otras impurezas aromáticas también están normalmente presentes en el disolvente recirculado, generalmente variando a niveles incluso inferiores y/o en proporción con respecto a uno o más de los compuestos aromáticos desvelados. Los procedimientos para controlar los compuestos aromáticos desvelados en los intervalos preferidos normalmente mantendrán otras impurezas aromáticas a niveles adecuados.
- 10 Si se usa bromo dentro del medio de reacción, se sabe que existe un gran número de formas iónicas y orgánicas del bromo en un equilibrio dinámico. Estas diversas formas del bromo tienen diferentes características de estabilidad una vez que abandonan el medio de reacción y pasan por diversas operaciones en unidades que están relacionadas con el disolvente recirculado. Por ejemplo, el ácido alfa-bromo-para-toluico puede persistir como tal en algunas condiciones o puede hidrolizarse rápidamente a otras condiciones para formar ácido 4-hidroximetilbenzoico y bromuro de hidrógeno. En la presente invención es preferible que al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso, más preferible que al menos aproximadamente el 60 por ciento en peso, y lo más preferible que al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso de la masa total del bromo presente en la alimentación de disolvente agregada al medio de reacción esté en una o más de las siguientes formas químicas: bromo iónico, ácido alfa-bromo-para-toluico y ácido bromoacético.
- 15
- 20 Aunque la importancia y el valor de controlar la pureza promedio en peso agregada de la alimentación de disolvente dentro de los intervalos deseados desvelados de la presente invención no se había descubierto y/o desvelado hasta la fecha, medios adecuados para controlar la pureza de la alimentación de disolvente pueden recopilarse a partir de diversos procedimientos ya conocidos en la técnica. Primero, cualquier disolvente evaporado del medio de reacción es normalmente de pureza adecuada para proporcionar que el líquido o sólidos del medio de reacción no sean arrastrados con el disolvente evaporado. La alimentación de gotitas de disolvente de reflujo en el espacio de separación del efluente gaseoso por encima del medio de reacción, como se desvela en este documento, limita apropiadamente tal arrastre; y el disolvente recirculado de pureza adecuada con respecto al compuesto aromático puede condensarse a partir de tal efluente gaseoso. Segundo, la purificación más difícil y costosa de la alimentación de disolvente recirculado normalmente se refiere a disolvente tomado del medio de reacción en forma líquida y a disolvente que posteriormente se pone en contacto con las fases líquida y/o sólida del medio de reacción extraído del recipiente de reacción (por ejemplo, disolvente recirculado obtenido de un filtro en el que los sólidos se concentran y/o se lavan, disolvente recirculado obtenido de un centrífuga en la que los sólidos se concentran y/o se lavan, disolvente recirculado tomado de una operación de cristalización, etc.). Sin embargo, también se conocen
- 25
- 30

medios en la técnica para efectuar la purificación necesaria de estas corrientes de disolvente recirculado usando una o más divulgaciones anteriores. Con respecto a controlar los sólidos precipitados en el disolvente recirculado para que estén dentro de los intervalos especificados, medios de control adecuados incluyen, pero no se limitan a, sedimentación gravimétrica, filtración mecánica usando tela de filtro sobre filtros de cinta rotatoria y filtros de tambor rotatorio, filtración mecánica usando medio de filtración estacionario dentro de recipientes a presión, hidrociclones y centrífugas. Con respecto a controlar las especies aromáticas disueltas en el disolvente recirculado para que estén en los intervalos especificados, los medios de control incluyen, pero no se limitan a, los desvelados en la patente de EE.UU. n° 4.939.297 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n° 2005-0038288. Sin embargo, ningunas de estas invenciones anteriores descubrieron y desvelaron los niveles preferidos de pureza en la alimentación de disolvente agregado como se desvela en este documento. Más bien, estas invenciones previas solamente proporcionaron medios para purificar corrientes seleccionadas y parciales de disolvente recirculado sin deducir los valores óptimos inventivos presentes de la composición de la alimentación de disolvente promedio en peso agregada al medio de reacción.

Volviendo de nuevo a la pureza de la alimentación de compuesto oxidable, se sabe que ciertos niveles de ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico están presentes y tolerables a bajos niveles en el TPA purificado usado para la producción de polímeros. Además, se sabe que estas especies son relativamente más solubles en muchos disolventes y que pueden eliminarse ventajosamente del TPA purificado por procedimientos de cristalización. Sin embargo, a partir de una realización de la invención desvelada en este documento ahora se sabe que el controlar el nivel de varias especies aromáticas relativamente solubles, que notablemente incluyen ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico, en la fase líquida del medio de reacción es sorprendentemente importante para controlar el nivel de compuestos aromáticos policíclicos y coloreados creados en el medio de reacción, para controlar compuestos con más de 2 funciones ácido carboxílico por molécula, para controlar la actividad de la reacción dentro del medio de reacción de oxidación parcial y para controlar las pérdidas de rendimiento de oxidante y de compuesto aromático.

Se sabe dentro de la materia que el ácido isoftálico, el ácido ftálico y el ácido benzoico se forman en el medio de reacción del siguiente modo. La impureza de alimentación de meta-xileno se oxida con buena conversión y rendimiento a IPA. La impureza de alimentación de orto-xileno se oxida con buena conversión y rendimiento a ácido ftálico. Las impurezas de alimentación de etilbenceno y tolueno se oxida con buena conversión y rendimiento a ácido benzoico. Sin embargo, los inventores han observado que cantidades significativas de ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico también se forman dentro de un medio de reacción que comprende para-xileno por medios distintos de la oxidación de meta-xileno, orto-xileno, etilbenceno y tolueno. Estas otras rutas químicas intrínsecas posiblemente incluyen descarboxilación, descarboxilación, la reorganización de estados de transición y la adición de radicales metilo y carbonilo a los anillos aromáticos.

En la determinación de los intervalos preferidos de impurezas en la alimentación de compuesto oxidable son relevantes muchos factores. Cualquier impureza en la alimentación es probable que sea una pérdida directa de rendimiento y un coste de purificación de producto si los requisitos de pureza del producto oxidado son suficientemente estrictos (por ejemplo, en un medio de reacción para la oxidación parcial del para-xileno, el tolueno y el etilbenceno normalmente encontrados en el para-xileno de pureza comercial conducen a ácido benzoico, y este ácido benzoico se elimina en gran medida de la mayoría del TPA comercial). Si el producto de oxidación parcial de una impureza de alimentación participa en reacciones adicionales, factores distintos a la simple pérdida de rendimiento y la eliminación se vuelven apropiados cuando se considera en cuánto coste de purificación de la alimentación se incurre (por ejemplo, en un medio de reacción para la oxidación parcial del para-xileno, el etilbenceno conduce a ácido benzoico, y el ácido benzoico conduce posteriormente a ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente coloreado, a ácido isoftálico, a ácido ftálico y al aumento de óxidos de carbono, entre otros). Si el medio de reacción autogenera cantidades adicionales de una impureza por mecanismos químicos no directamente relacionados con las impurezas de alimentación, el análisis se vuelve todavía más complejo (por ejemplo, en un medio de reacción para la oxidación parcial del para-xileno, el ácido benzoico también se autogenera a partir del propio para-xileno). Además, el procesamiento aguas abajo del producto de oxidación bruto puede afectar las consideraciones por la pureza de alimentación preferida. Por ejemplo, el coste de eliminar a niveles adecuados una impureza directa (ácido benzoico) e impurezas posteriores (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, etc.) puede ser el mismo, pueden ser diferentes entre sí y pueden ser diferentes de los requisitos de eliminar una impureza sin relacionar en gran parte (por ejemplo, el producto de oxidación incompleto 4-CBA en la oxidación de para-xileno a TPA).

Los siguientes intervalos de pureza de alimentación desvelados para para-xileno son preferidos cuando se alimenta para-xileno con disolvente y oxidante a un medio de reacción para la oxidación parcial para producir TPA. Estos intervalos son más preferidos en el procedimiento de producción de TPA que tiene etapas después de la oxidación para eliminar del medio de reacción impurezas distintas de oxidante y disolvente (por ejemplo, metales de catalizador). Estos intervalos son todavía más preferidos en los procedimientos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA (por ejemplo, por conversión de CTA en tereftalato de dimetilo más ésteres de impureza y

posterior separación del éster metílico de 4-CBA por destilación, por procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA, por procedimientos de hidrogenación para convertir 4-CBA en ácido para-toluico, que luego se separa por procedimientos de cristalización parcial). Estos intervalos son los más preferidos en los procedimientos de producción de TPA que eliminan el 4-CBA adicional de CTA por procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA.

Usando el nuevo conocimiento de los intervalos preferidos de compuestos aromáticos de recirculación y de las cantidades relativas de los compuestos aromáticos formados directamente a partir de la oxidación de las impurezas de alimentación con respecto a otras rutas químicas intrínsecas se han descubierto intervalos mejorados para impurezas para para-xileno impuro que se alimenta a un procedimiento de oxidación parcial para la producción de TPA. La siguiente Tabla 2 proporciona valores preferidos para la cantidad de meta-xileno, orto-xileno y etilbenceno + tolueno en la alimentación de para-xileno.

TABLA 2 - Componentes de la alimentación de para-xileno impuro

Identificación del componente	Cantidad preferida (ppmw)	Cantidad más preferida (ppmw)	La cantidad más preferida (ppmw)
Meta-xileno	20 - 800	50 - 600	100 - 400
Orto-xileno	10 - 300	20 - 200	30 - 100
Etilbenceno + tolueno*	20 - 700	50 - 500	100 - 300
Total	50 - 900	100 - 800	200 - 700

* La especificación para etilbenceno + tolueno es cada una por separado y en suma

Aquellos expertos en la materia reconocerán ahora que las impurezas anteriores dentro del para-xileno impuro pueden tener su mayor efecto sobre el medio de reacción después de que sus productos de oxidación parcial se hayan acumulado en el disolvente recirculado. Por ejemplo, la alimentación de la cantidad superior del intervalo más preferido de meta-xileno, 400 ppmw, producirá inmediatamente aproximadamente 200 ppmw de ácido isoftálico dentro de la fase líquida del medio de reacción cuando se opera con aproximadamente el 33 por ciento en peso de sólidos en el medio de reacción. Esto se compara con una entrada de la cantidad superior del intervalo más preferido para ácido isoftálico en el disolvente recirculado de 400 ppmw que, después de permitir una evaporación típica del disolvente para enfriar el medio de reacción, asciende a aproximadamente 1.200 ppmw de ácido isoftálico dentro de la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, es la acumulación de productos de oxidación parcial con el tiempo dentro del disolvente recirculado lo que representa el mayor impacto probable de las impurezas de meta-xileno, orto-xileno, etilbenceno y tolueno en la alimentación del para-xileno impuro. Por consiguiente, se prefiere que los intervalos anteriores para impurezas en la alimentación del para-xileno impuro se mantengan durante al menos la mitad de cada día de operación de cualquier medio de reacción de oxidación parcial en una unidad de fabricación particular, más preferentemente durante al menos tres cuartos de cada día durante al menos siete días consecutivos de operación, y lo más preferentemente cuando los promedios ponderados en masa de la composición de alimentación de para-xileno impuro estén dentro de los intervalos preferidos durante al menos 30 días consecutivos de operación.

Los medios para obtener para-xileno impuro de pureza preferida ya se conocen en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, destilación, procedimientos de cristalización parcial a temperaturas inferiores a la ambiente y procedimientos de tamiz molecular usando adsorción de tamaño de poro selectivo. Sin embargo, los intervalos preferidos de pureza especificados en este documento son, en su extremo alto, más exigentes y caros que los característicamente practicados por proveedores comerciales de para-xileno; y todavía en el extremo bajo, los intervalos preferidos evitan demasiado la costosa purificación del para-xileno para alimentar a un medio de reacción de oxidación parcial, descubriendo y desvelando dónde los efectos combinados de autogeneración de impurezas del propio para-xileno y de reacciones que consumen impurezas dentro del medio de reacción se vuelven más importantes que las velocidades de alimentación de impurezas dentro del para-xileno impuro.

Si la corriente de alimentación que contiene xileno contiene impurezas seleccionadas tales como etil-benceno y/o tolueno, la oxidación de estas impurezas puede generar ácido benzoico. Como se usa en este documento, el término "ácido benzoico generado por impurezas" debe denotar ácido benzoico derivado de cualquier fuente distinta de xileno durante la oxidación del xileno.

Como se ha desvelado en este documento, una parte del ácido benzoico producido durante la oxidación del xileno se deriva del propio xileno. Esta producción de ácido benzoico a partir de xileno es inconfundible, además de cualquier porción de producción de ácido benzoico que pueda ser ácido benzoico generado por impurezas. Sin ceñirse a ninguna teoría, se cree que la ácido benzoico se deriva del xileno dentro del medio de reacción cuando diversos productos de oxidación intermedios del xileno se descarbonilan (pérdida de monóxido de carbono) o descarboxilan (pérdida de dióxido de carbono) espontáneamente para así producir radicales arilo. Estos radicales

arilo pueden entonces quitar un átomo de hidrógeno de una de las muchas fuentes disponible en el medio de reacción y producir ácido benzoico autogenerado. Independientemente del mecanismo químico, el término "ácido benzoico autogenerado", como se usa en este documento, debe denotar ácido benzoico derivado de xileno durante la oxidación del xileno.

Como también se desvela en este documento, cuando el para-xileno se oxida para producir ácido tereftálico (TPA), la producción de ácido benzoico autogenerado produce pérdida de rendimiento de para-xileno y pérdida de rendimiento de oxidante. Además, la presencia de ácido benzoico autogenerado en la fase líquida del medio de reacción establece una correlación con aumentos de muchas reacciones secundarias no deseadas, que notablemente incluyen la generación de compuestos altamente coloreados llamados mono-carboxi-fluorenonas. El ácido benzoico autogenerado también contribuye a la acumulación no deseada de ácido benzoico en el filtrado recirculado que adicionalmente eleva la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, la formación de ácido benzoico autogenerado se minimiza deseablemente, pero esto también se considera apropiadamente simultáneamente con el ácido benzoico generado de impurezas, con factores que afectan el consumo de ácido benzoico, con factores referentes a otros asuntos de la selectividad de la reacción y con la economía global.

Los inventores han descubierto que la autogeneración de ácido benzoico puede controlarse a bajos niveles mediante la selección apropiada de, por ejemplo, temperatura, distribución de xileno y la disponibilidad del oxígeno dentro del medio de reacción durante la oxidación. Sin desear ceñirse a ninguna teoría, temperaturas inferiores y la disponibilidad del oxígeno mejorada parecen suprimir las velocidades de descarbonilación y/o descarboxilación, evitándose así el aspecto de la pérdida de rendimiento del ácido benzoico autogenerado. La suficiente disponibilidad del oxígeno parece dirigir los radicales arilo hacia otros productos más benignos, en particular ácidos hidroxibenzoicos. La distribución de xileno en el medio de reacción también puede afectar el equilibrio entre la conversión de radicales arilo a ácido benzoico o a ácidos hidroxibenzoicos. Independientemente de los mecanismos químicos, los inventores han descubierto condiciones de reacción que, aunque son suficientemente suaves para reducir la producción de ácido benzoico, son suficientemente rigurosas para oxidar una alta fracción de la producción de ácido hidroxibenzoico a monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, que se eliminan fácilmente del producto de oxidación.

Como se describe en este documento, el reactor de oxidación está configurado y se opera de un modo tal que se minimice la formación de ácido benzoico autogenerado y se maximice la oxidación de ácidos hidroxibenzoicos a monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. Si el reactor de oxidación se emplea para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, se prefiere que el para-xileno constituya al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación introducida en el reactor. Más preferentemente, el para-xileno constituye al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Todavía más preferentemente, el para-xileno constituye al menos el 95 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Lo más preferentemente, el para-xileno constituye sustancialmente todo el xileno total en la corriente de alimentación.

Si el reactor se emplea para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, se prefiere que la velocidad de producción de ácido tereftálico se maximice, mientras que la velocidad de producción de ácido benzoico autogenerado se minimice. Preferentemente, la relación de la velocidad de producción (en peso) de ácido tereftálico con respecto a la velocidad de producción (en peso) de ácido benzoico autogenerado es al menos aproximadamente 500:1, más preferentemente al menos aproximadamente 1.000:1, y lo más preferentemente al menos 1.500:1. Como se observará más adelante, la velocidad de producción de ácido benzoico autogenerado se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es inferior a 2.000 ppmw, más preferentemente inferior a 1.000 ppmw, y lo más preferentemente inferior a 500 ppmw, debido a que estas bajas concentraciones suprimen reacciones de velocidades adecuadamente bajas que convierten ácido benzoico en otros compuestos.

Combinando el ácido benzoico autogenerado y el ácido benzoico generado de impurezas, la relación de la velocidad de producción (en peso) de ácido tereftálico con respecto a la velocidad de producción (en peso) de total ácido benzoico es preferentemente al menos aproximadamente 400:1, más preferentemente al menos aproximadamente 700:1, y lo más preferentemente al menos 1.100:1. Como se observará más adelante, la velocidad sumada de la producción de ácido benzoico autogenerado más el ácido benzoico generado de impurezas se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción sea inferior a 2.000 ppmw, más preferentemente inferior a 1.000 ppmw, y lo más preferentemente inferior a 500 ppmw, debido a que estas bajas concentraciones suprimen reacciones de velocidades adecuadamente bajas que convierten ácido benzoico en otros compuestos.

Como se ha desvelado en este documento, concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio

de reacción conducen a un aumento de la formación de muchos otros compuestos aromáticos, varios de los cuales son impurezas tóxicas en TPA; y, como se ha desvelado en este documento, concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento de la formación de gases de óxido de carbono, formación que representa la rendimiento de pérdida del oxidante y de compuestos aromáticos y/o disolvente. Además, ahora se ha desvelado que los inventores han descubierto que una porción considerable de este aumento de la formación de otros compuestos aromáticos y de óxidos de carbono se deriva de reacciones que convierten algunas de las moléculas de ácido benzoico por sí mismas, en comparación con el ácido benzoico que cataliza otras reacciones sin consumirse él mismo. Por consiguiente, la "generación neta de ácido benzoico" se define en este documento como el peso promedio con el tiempo de todo el ácido benzoico que sale del medio de reacción menos el peso promedio con el tiempo de todo el ácido benzoico que entra en el medio de reacción durante el mismo periodo de tiempo. Esta generación neta de ácido benzoico es frecuentemente positiva, accionada por las velocidades de formación de ácido benzoico generado de impurezas y de ácido benzoico autogenerado. Sin embargo, los inventores han descubierto que la velocidad de conversión del ácido benzoico en óxidos de carbono, y en varios otros compuestos, parece aumentar aproximadamente linealmente a medida que aumenta la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción, medida cuando otras condiciones de reacción que comprenden temperatura, disponibilidad del oxígeno, STR y actividad de la reacción se mantienen apropiadamente constantes. Por tanto, si la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es suficientemente grande, quizás debido a una elevada concentración de ácido benzoico en el disolvente recirculado, entonces la conversión de moléculas de ácido benzoico en otros compuestos, que incluyen óxidos de carbono, puede llegar a ser igual o mayor que la generación química de las nuevas moléculas de ácido benzoico. En este caso, la generación neta de ácido benzoico puede llegar a equilibrarse próxima a cero o incluso negativa. Los inventores han descubierto que cuando la generación neta de ácido benzoico es positiva, entonces la relación de la velocidad de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción en comparación con la velocidad de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción es preferentemente superior a aproximadamente 700:1, más preferentemente superior a aproximadamente 1.100:1, y lo más preferentemente superior a 4.000:1. Los inventores han descubierto que cuando la generación neta de ácido benzoico es negativa, la relación de la velocidad de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción en comparación con la velocidad de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción es preferentemente superior a aproximadamente 200:(-1), más preferentemente superior a aproximadamente 1.000:(-1), y lo más preferentemente superior a 5.000:(-1).

Los inventores también han descubierto intervalos preferidos para la composición de la suspensión (líquido + sólido) extraída del medio de reacción y para la parte de CTA sólido de la suspensión. La suspensión preferida y las composiciones de CTA preferidas son sorprendentemente superiores y útiles. Por ejemplo, el TPA purificado producido a partir de este CTA preferido por digestión oxidativa tiene un nivel suficientemente bajo de impurezas totales y de impurezas coloreadas de forma que el TPA purificado es adecuado, sin hidrogenación de 4-CBA adicional y/o impurezas coloreadas, para un amplio intervalo de aplicaciones en fibras de PET y aplicaciones de envases de PET. Por ejemplo, la composición de suspensión preferida proporciona una fase líquida del medio de reacción que es relativamente baja en concentración de impurezas importantes y esto reduce de forma importante la creación de otras impurezas incluso más no deseadas que las desveladas en este documento. Además, la composición de suspensión preferida ayuda de manera importante en el posterior procesamiento del líquido a partir de la suspensión para convertirse adecuadamente en disolvente recirculado puro, según otras realizaciones de la presente invención.

El CTA producido como se describe en este documento contiene menos impurezas de tipos seleccionados que el CTA producido por procedimientos y aparatos convencionales, notablemente aquellos que emplean disolvente recirculado. Las impurezas que pueden estar presentes en CTA incluyen las siguientes: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), ácido para-toluico (PTAC), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP). La siguiente Tabla 3 proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en CTA producido como se ha descrito en este documento.

TABLA 3 - Impurezas de CTA

Identificación de impurezas	Cantidad preferida (ppmw)	Cantidad más preferida (ppmw)	La cantidad más preferida (ppmw)
4-CBA	< 15.000	100 - 8.000	400 - 2.000
4,4'-DCS	< 12	< 6	< 3
2,6-DCA	< 9	< 6	< 2
2,6-DCF	< 100	2 - 50	5 - 25
2,7-DCF	< 30	< 15	< 5
3,5-DCF	< 16	< 8	< 2
9F-2CA	< 16	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
Fluorenonas totales	< 100	2 - 60	4 - 35
4,4'-DCB	< 64	1 - 32	2 - 8
2,5,4'-TCB	< 24	< 12	< 8
PA	< 200	3 - 100	5 - 50
IPA	< 800	1 - 00	20 - 200
BA	< 600	5 - 300	15 - 100
TMA	< 800	10 - 400	20 - 200
PTAC	< 2.000	10 - 1.000	50 - 500
2,6-DCBC	< 64	< 32	< 8
4,4'-DCBZ	< 12	< 8	< 4
4,4'-DCBP	< 40	< 30	< 20
2,5,4'-TCBP	< 32	<16	< 4

Además, se prefiere que el CTA producido tenga contenido de color reducido con respecto al CTA producido por procedimientos y aparatos convencionales, notablemente aquellos que emplean disolvente recirculado. Por tanto, se prefiere que el CTA producido tenga un porcentaje de transmitancia a 340 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente el 25 por ciento, más preferentemente de al menos aproximadamente el 50 por ciento, y lo más preferentemente de al menos el 60 por ciento. Se prefiere adicionalmente que el CTA producido tenga un porcentaje de transmitancia a 400 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente el 88 por ciento, más preferentemente de al menos aproximadamente el 90 por ciento, y lo más preferentemente de al menos el 92 por ciento.

La prueba para la transmitancia en porcentaje proporciona una medida de las impurezas coloreadas que absorben luz presentes dentro del TPA o CTA. Como se usa en este documento, la prueba se refiere a medidas hechas en una parte de una disolución preparada disolviendo 2,00 gramos de TPA o CTA sólido seco en 20,0 mililitros de sulfóxido de dimetilo (DMSO), calidad analítica o mejor. Una parte de esta disolución se coloca entonces en una celda de flujo Hellma semi-micro, PN 176.700, que está hecha de cuarzo y tiene un paso de luz de 1,0 cm y un volumen de 0,39 mililitros (Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803). Un espectrofotómetro de matriz de diodos Agilent 8453 se usa para medir la transmitancia de diferentes longitudes de onda de luz por esta celda de flujo llena (Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Después de la corrección apropiada para absorbancia a partir del ruido de la celda y el disolvente usado, los resultados de la transmitancia en porcentaje, que caracterizan la fracción de luz incidente que es transmitida por la disolución, se informan directamente por la máquina. Los valores de transmitancia en porcentaje a longitudes de onda de la luz de 340 nanómetros y 400 nanómetros son particularmente útiles para discriminar TPA puro de muchas de las impurezas normalmente encontradas en su interior.

Los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la fase de suspensión (sólido + líquido) del medio de reacción se proporcionan a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4 - Impurezas en suspensión

Identificación de impurezas	Cantidad preferida (ppmw)	Cantidad más preferida (ppmw)	La cantidad más preferida (ppmw)
4-CBA	< 8.000	< 5.000	< 2.500
4,4'-DCS	< 4	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	< 3	< 1
2,6-DCF	< 70	2 - 40	4 - 20
2,7-DCF	< 12	< 8	< 4
3,5-DCF	< 12	< 8	< 4
9F-2CA	< 12	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
Fluorenas totales	< 90	2 - 60	5 - 30
4,4'-DCB	< 64	1 - 16	2 - 4
2,5,4'-TCB	< 60	2 - 40	4 - 20
PA	< 3.000	25 - 1.500	75 - 500
IPA	9.000	75 - 4.500	225 - 1.500
BA	< 15.000	100 - 6.000	300 - 2.000
TMA	< 3.000	25 - 1.500	75 - 500
PTAC	< 8.000	100 - 4.000	200 - 2.000
4,4'-DCBZ	< 5	< 4	< 3
4,4'-DCBP	< 240	< 160	< 80
2,5,4'-TCBP	< 120	< 80	< 40

5 Estas composiciones preferidas para la suspensión expresan la composición preferida de la fase líquida del medio de reacción a la vez que evitan útilmente dificultades experimentales referentes a la precipitación de componentes de la fase líquida adicionales del medio de reacción en componentes de la fase sólida durante el muestreo del medio de reacción, separación de líquidos y sólidos y desplazamiento a condiciones analíticas.

10 Muchas otras impurezas aromáticas también están normalmente presentes en la fase de suspensión del medio de reacción y en el CTA del medio de reacción, variando generalmente a niveles incluso inferiores y/o en proporción con uno o más de los compuestos aromáticos desvelados. El control de los compuestos aromáticos desvelados en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas aromáticas a niveles adecuados. Estas composiciones ventajosas para la fase de suspensión en el medio de reacción y para el CTA sólido tomado directamente de la suspensión se permiten operando con realizaciones de la invención desveladas en este documento para la oxidación parcial de para-xileno a TPA.

La medición de la concentración de componentes de bajo nivel en el disolvente, disolvente recirculado, CTA, suspensión del medio de reacción y PTA se realizan usando procedimientos de cromatografía líquida. Ahora se describen dos realizaciones intercambiables.

25 El procedimiento denominado en este documento HPLC-DAD comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) acoplada a un detector de matriz de diodos (DAD) para proporcionar la separación y cuantificación de diversas especies moleculares dentro de una muestra dada. El instrumento usado en esta medición es un modelo 1100 HPLC equipado con un DAD, proporcionado por Agilent Technologies (Palo Alto, CA), aunque también están comercialmente disponibles otros instrumentos adecuados y de otros proveedores. Como se conoce en la técnica, tanto el tiempo de elución como la respuesta del detector se calibran usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para aquellos que se producen en muestras reales desconocidas.

30 El procedimiento denominado en este documento HPLC-EM comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) acoplada a espectrometría de masas (EM) para proporcionar la separación, identificación y cuantificación de diversas especies moleculares dentro de una muestra dada. El instrumento usado en esta medición es un HPLC de Alliance y ZQ-EM proporcionado por Waters Corp. (Milford, MA), aunque también están comercialmente disponibles otros instrumentos adecuados y de otros proveedores. Como se conoce en la técnica, tanto el tiempo de elución como la respuesta de espectrometría de masas se calibran usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para aquellos que se producen en muestras reales desconocidas.

40 Otra realización descrita en este documento se refiere a la oxidación parcial de compuesto oxidable aromático

sopesando apropiadamente la supresión de impurezas aromáticas tóxicas por una parte y la producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, en conjunto óxidos de carbono (COx), por la otra. Estos óxidos de carbono normalmente salen del recipiente de reacción en el efluente gaseoso, y se corresponden con una pérdida destructiva de disolvente y de compuesto oxidable, que incluye los derivados oxidados preferidos en último lugar (por ejemplo, ácido acético, para-xileno y TPA). Los inventores han descubierto límites inferiores para la producción de óxidos de carbono por debajo de los cuales parece que la alta creación de impurezas aromáticas tóxicas, como se describe más adelante, y el bajo nivel de conversión global son inevitablemente demasiado escasos para ser de utilidad económica. Los inventores también han descubierto límites superiores de óxidos de carbono por encima de los cuales la generación de óxidos de carbono continúa aumentando con poco valor adicional proporcionado por la reducción en la generación de impurezas aromáticas tóxicas.

Los inventores han descubierto que reducir las concentraciones en fase líquida de la alimentación de compuesto oxidable aromático y de especies intermedias aromáticas dentro de un medio de reacción conduce a menores velocidades de generación para impurezas tóxicas durante la oxidación parcial del compuesto oxidable aromático. Estas impurezas tóxicas incluyen anillos aromáticos acoplados y/o moléculas aromáticas que contienen más del número deseado de grupos ácido carboxílico (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las impurezas tóxicas incluyen 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,6-dicarboxifluorenona, ácido trimelítico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo y 2,5,4'-benzofenona). Las especies intermedias aromáticas incluyen compuestos aromáticos escindidos de la alimentación de compuesto oxidable aromático y que todavía retienen grupos hidrocarbonados no aromáticos (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las especies intermedias aromáticas comprenden para-tolualdehído, tereftaldehído, ácido para-tolúico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzoico y ácido alfa-bromo-para-tolúico). La alimentación de compuesto oxidable aromático y las especies intermedias aromáticas que retienen grupos hidrocarbonados no aromáticos, cuando están presentes en la fase líquida del medio de reacción, parecen conducir a impurezas tóxicas de un modo similar al que ya se ha desvelado en este documento para especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico).

En comparación con esta necesidad de mayor actividad de la reacción para suprimir la formación de impurezas aromáticas tóxicas durante la oxidación parcial del compuesto oxidable aromático, los inventores han descubierto que el resultado que conlleva no deseado es el aumento de la producción de óxidos de carbono. Es importante apreciar que estos óxidos de carbono representan una pérdida de rendimiento de compuesto oxidable y oxidante, no sólo disolvente. Explícitamente, una fracción sustancial y algunas veces principal de los óxidos de carbono procede del compuesto oxidable, y sus derivados, en vez de del disolvente; y frecuentemente el compuesto oxidable cuesta más por unidad de carbono que el disolvente. Además, es importante apreciar que el ácido carboxílico producto deseado (por ejemplo, TPA) también está sometido a sobreoxidación a óxidos de carbono cuando está presente en la fase líquida del medio de reacción.

También es importante apreciar que en este documento también se describen reacciones en la fase líquida del medio de reacción y con concentraciones de reactivo contenidas. Esto es a diferencia de algunas invenciones anteriores que se refieren directamente a la creación en forma precipitada sólida de compuesto aromático que retiene grupos hidrocarbonados no aromáticos. Específicamente, para la oxidación parcial de para-xileno a TPA, ciertas invenciones anteriores se refieren a la cantidad de 4-CBA precipitado en la fase sólida de CTA. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto una varianza de superior dos con respecto a uno para la relación de 4-CBA en la fase sólida con respecto a 4-CBA en la fase líquida, usando las mismas especificaciones de temperatura, presión, catálisis, composición de disolvente y velocidad de reacción espacio-tiempo del para-xileno, que dependen de si la oxidación parcial se realiza en un autoclave bien mezclado o en un medio de reacción con oxígeno y escalonamiento de para-xileno según la presente invención. Además, los inventores han observado que la relación de 4-CBA en la fase sólida con respecto a 4-CBA en la fase líquida también puede variar más de dos con respecto a uno en tanto el medio de reacción bien agitado como escalonado dependiendo de la velocidad de reacción espacio-tiempo de para-xileno en especificaciones de otro modo similares de temperatura, presión, catálisis y composición de disolvente. Adicionalmente, el 4-CBA en el CTA en fase sólida no parece que contribuya a una formación de impurezas tóxicas, y el 4-CBA en fase sólida puede recuperarse y oxidarse a TPA simplemente y con alto rendimiento (por ejemplo, por digestión oxidativa de la suspensión de CTA como se describe en este documento); mientras que la eliminación de impurezas tóxicas es mucho más difícil y costosa que la eliminación de 4-CBA en fase sólida, y la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento permanente. Por tanto, es importante distinguir que este aspecto descrito en este documento se refiere a composiciones en fase líquida en el medio de reacción.

Tanto si procede de disolvente como de compuesto oxidable, los inventores han descubierto que a conversiones de utilidad comercial la producción de óxidos de carbono se refiere fuertemente al nivel de actividad global de la reacción a pesar de la amplia variación en la combinación específica de temperatura, metales, halógenos, temperatura, acidez del medio de reacción como se mide por pH, concentración de agua empleada para obtener el nivel de actividad de la reacción global. Los inventores han encontrado que es útil para la oxidación parcial de xileno

evaluar el nivel de actividad de la reacción global usando la concentración en fase líquida de ácidos toluicos a la altura media del medio de reacción, la parte inferior del medio de reacción y la parte superior del medio de reacción.

Por tanto, se produce un importante equilibrio simultáneo para minimizar la creación de impurezas tóxicas aumentando la actividad de la reacción y todavía para minimizar la creación de óxidos de carbono reduciendo la actividad de la reacción. Es decir, si la producción global de óxidos de carbono se suprime muy poco, entonces se forman excesivos niveles de impurezas tóxicas, y viceversa.

Además, los inventores han descubierto que la solubilidad y la reactividad relativa del ácido carboxílico deseado (por ejemplo, TPA) y la presencia de otras especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos introduce un fulcro muy importante en este equilibrio de óxidos de carbono frente a impurezas tóxicas. El ácido carboxílico producto deseado está normalmente disuelto en la fase líquida del medio de reacción, incluso cuando también se presente en forma sólida. Por ejemplo, a temperaturas en los intervalos preferidos, el TPA es soluble en un medio de reacción que comprende ácido acético y agua a niveles que oscilan de aproximadamente mil ppmw a más del 1 por ciento en peso, aumentando la solubilidad a medida que aumenta la temperatura. A pesar de que hay diferencias en las velocidades de reacción hacia la formación de diversas impurezas tóxicas a partir de la alimentación de compuesto oxidable aromático (por ejemplo, para-xileno), a partir de los productos intermedios de reacción aromáticos (por ejemplo, ácido para-tolúico), a partir del ácido carboxílico aromático producto deseado (por ejemplo, TPA) y a partir de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico), la presencia y la reactividad de los dos últimos grupos establece una región de rendimientos decrecientes con respecto a la supresión adicional de los dos primeros grupos, alimentación de compuesto oxidable aromático y productos intermedios de reacción aromáticos. Por ejemplo, en una oxidación parcial de para-xileno a TPA, si se disolvieron cantidades de TPA a 7.000 ppmw en la fase líquida del medio de reacción a condiciones dadas, se disolvieron cantidades de ácido benzoico a 8.000 ppmw, se disolvieron cantidades de ácido isoftálico a 6.000 ppmw y se disolvieron cantidades de ácido ftálico a 2.000 ppmw, entonces el valor hacia la reducción adicional de compuestos tóxicos totales empieza disminuyendo a medida que aumenta la actividad de la reacción para suprimir la concentración en fase líquida de ácido para-tolúico y 4-CBA por debajo de niveles similares. Es decir, la presencia y la concentración en la fase líquida del medio de reacción de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos es muy poco alterada por el aumento de la actividad de la reacción, y su presencia sirve para expandir hacia arriba la región de rendimientos decrecientes para reducir la concentración de productos intermedios de reacción con el fin de suprimir la formación de impurezas tóxicas.

Por tanto, una realización descrita en este documento proporciona intervalos preferidos de óxidos de carbono limitados en el extremo inferior por la baja actividad de la reacción y la excesiva formación de impurezas tóxicas y en el extremo superior por las excesivas pérdidas de carbono, pero a niveles inferiores a los previamente descubiertos y desvelados como comercialmente útiles. Por consiguiente, la formación de óxidos de carbono se controla preferentemente del siguiente modo. La relación de moles de óxidos de carbono totales producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente superior a aproximadamente 0,02:1, más preferentemente superior a aproximadamente 0,04:1, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente superior a 0,06:1. Al mismo tiempo, la relación de moles de óxidos de carbono totales producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente inferior a aproximadamente 0,24:1, más preferentemente inferior a aproximadamente 0,22:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,19:1, y lo más preferentemente inferior a 0,15:1. La relación de moles de dióxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente superior a aproximadamente 0,01:1, más preferentemente superior a aproximadamente 0,03:1, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 0,04:1, y lo más preferentemente superior a 0,05:1. Al mismo tiempo, la relación de moles de dióxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente inferior a aproximadamente 0,21:1, más preferentemente inferior a aproximadamente 0,19:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,16:1, y lo más preferentemente inferior a 0,11. La relación de moles de monóxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente superior a aproximadamente 0,005:1, más preferentemente superior a aproximadamente 0,010:1, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 0,015:1, y lo más preferentemente superior a 0,020:1. Al mismo tiempo, la relación de moles de monóxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente inferior a aproximadamente 0,09:1, más preferentemente inferior a aproximadamente 0,07:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente inferior a 0,04:1.

El contenido de dióxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente superior a aproximadamente el 0,10 por ciento en moles, más preferentemente superior a aproximadamente el 0,20 por ciento en moles, todavía más preferentemente superior a aproximadamente el 0,25 por ciento en moles, y lo más preferentemente superior al 0,30 por ciento en moles. Al mismo tiempo, el contenido de dióxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente inferior a aproximadamente el 1,5 por ciento en

moles, más preferentemente inferior a aproximadamente el 1,2 por ciento en moles, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,9 por ciento en moles, y lo más preferentemente inferior al 0,8 por ciento en moles. El contenido de monóxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente superior a aproximadamente el 0,05 por ciento en moles, más preferentemente superior a aproximadamente el 0,10 por ciento en moles, todavía más preferentemente superior al 0,15, y lo más preferentemente superior al 0,18 por ciento en moles. Al mismo tiempo, el contenido de monóxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente inferior a aproximadamente el 0,60 por ciento en moles, más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,50 por ciento en moles, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,35 por ciento en moles, y lo más preferentemente inferior al 0,28 por ciento en moles

Los inventores han descubierto que un factor importante para reducir la producción de óxidos de carbono a estos intervalos preferidos es mejorar la pureza del filtrado recirculado y de la alimentación de compuesto oxidable para reducir la concentración de compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbonados no aromáticos según divulgaciones de la presente invención – esto reduce simultáneamente la formación de óxidos de carbono y de impurezas tóxicas. Otro factor es mejorar la distribución de para-xileno y oxidante dentro del recipiente de reacción según divulgaciones de la presente invención. Otros factores permiten que los niveles preferidos anteriores de óxidos de carbono sean para operar con los gradientes en el medio de reacción como se desvela en este documento para presión, para temperatura, para concentración de compuesto oxidable en la fase líquida y para oxidante en la fase gaseosa. Otros factores permiten que los niveles preferidos anteriores de óxidos de carbono sean para operar dentro de las divulgaciones en este documento preferidas para velocidad de reacción espacio-tiempo, presión, temperatura, composición de disolvente, composición de catalizador y geometría mecánica del recipiente de reacción.

Un beneficio importante de operar dentro de los intervalos preferidos de la formación de óxidos de carbono es que el uso de oxígeno molecular puede reducirse, aunque no a valores estequiométricos. A pesar del buen escalonamiento de oxidante y compuesto oxidable según la presente invención, un exceso de oxígeno debe retenerse por encima del valor estequiométrico, como se calcula para la alimentación de compuesto oxidable solo, para permitir algunas pérdidas con respecto a óxidos de carbono y para proporcionar oxígeno molecular en exceso para controlar la formación de impurezas tóxicas. Específicamente para el caso en el que el xileno sea la alimentación de compuesto oxidable, la relación de alimentación de peso de oxígeno molecular con respecto a peso de xileno es preferentemente superior a aproximadamente 0,91:1,00, más preferentemente superior a aproximadamente 0,95:1,00, y lo más preferentemente superior a 0,99:1,00. Al mismo tiempo, la relación de alimentación de peso de oxígeno molecular con respecto a peso de xileno es preferentemente inferior a aproximadamente 1,20:1,00, más preferentemente inferior a aproximadamente 1,12:1,00, y lo más preferentemente inferior a 1,06:1,00. Específicamente para la alimentación de xileno, el contenido promedio con el tiempo de oxígeno molecular en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente superior a aproximadamente el 0,1 por ciento en moles, más preferentemente superior a aproximadamente el 1 por ciento en moles, y lo más preferentemente superior al 1,5 por ciento en moles. Al mismo tiempo, el contenido promedio con el tiempo de oxígeno molecular en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente inferior a aproximadamente el 6 por ciento en moles, más preferentemente inferior a aproximadamente el 4 por ciento en moles, y lo más preferentemente inferior al 3 por ciento en moles.

Otro beneficio importante de operar dentro de los intervalos preferidos de la formación de óxidos de carbono es que menos compuesto aromático se convierte en óxidos de carbono y otras formas menos valiosas. Este beneficio se evalúa usando la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que salen del medio de reacción dividida entre la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que entran en el medio de reacción durante un periodo continuo de tiempo, preferentemente una hora, más preferentemente un día, y lo más preferentemente 30 días consecutivos. Esta relación se denomina en lo sucesivo la "relación de supervivencia molar" para compuestos aromáticos por el medio de reacción y se expresa como un porcentaje numérico. Si todos los compuestos aromáticos entrantes salen del medio de reacción como compuestos aromáticos, aunque la mayoría en formas oxidadas de los compuestos aromáticos entrantes, entonces la relación de supervivencia molar tiene su valor máximo del 100 por ciento. Si exactamente 1 de cada 100 moléculas aromáticas entrantes se convierte en óxidos de carbono y/u otras moléculas no aromáticas (por ejemplo, ácido acético) mientras que pasan por el medio de reacción, entonces la relación de supervivencia molar es del 99 por ciento. Específicamente para el caso en el que el xileno es la principal alimentación del compuesto oxidable aromático, la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos por el medio de reacción es preferentemente superior a aproximadamente el 98 por ciento, más preferentemente superior a aproximadamente el 98,5 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 99,0 por ciento. Al mismo tiempo y con el fin de que esté presente suficiente actividad de la reacción global, la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos por el medio de reacción es preferentemente inferior a aproximadamente el 99,9 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 99,8 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 99,7 por ciento cuando el xileno es la alimentación principal del compuesto oxidable aromático.

Otro aspecto como se describe en este documento implica la producción de acetato de metilo en un medio de reacción que comprende ácido acético y uno o más compuestos oxidables aromáticos. Este acetato de metilo es relativamente volátil en comparación con el agua y el ácido acético y, por tanto, tiende a seguir al efluente gaseoso a menos que se emplee enfriamiento adicional u otras operaciones unitarias para recuperarlo y/o para destruirlo antes de liberar el efluente gaseoso de nuevo al entorno. Por tanto, la formación de acetato de metilo representa un coste de operación y también un coste de capital. Quizás el acetato de metilo se forma combinando primero un radical metilo, quizás a partir de la descomposición del ácido acético con oxígeno para producir hidroperóxido de metilo, descomponiéndose posteriormente para formar metanol, y finalmente reaccionando el metanol producido con el ácido acético restante para formar acetato de metilo. Independientemente de la ruta química, los inventores han descubierto que siempre que la producción de acetato de metilo es a una velocidad demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono también es demasiado baja y la producción de impurezas aromáticas tóxicas también es demasiado alta. Si la producción de acetato de metilo es a una velocidad demasiado alta, entonces la producción de óxidos de carbono también es innecesariamente alta conduciendo a pérdidas de rendimiento de disolvente, compuesto oxidable y oxidante. Si se emplean las realizaciones preferidas desveladas en este documento, la relación de producción de moles de acetato de metilo producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente superior a aproximadamente 0,005:1, más preferentemente superior a aproximadamente 0,010:1, y lo más preferentemente superior a 0,020:1. Al mismo tiempo, la relación de producción de moles de acetato de metilo producidos con respecto a moles de compuesto oxidable aromático alimentados es preferentemente inferior a aproximadamente 0,09:1, más preferentemente inferior a aproximadamente 0,07:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente inferior a 0,04:1.

La presente invención puede ilustrarse adicionalmente por los siguientes ejemplos de realizaciones preferidas de los mismos.

EJEMPLO 1 (Comparativo)

Éste es un ejemplo de operación de una oxidación comercial de para-xileno en un reactor de columna de burbujeo. Este ejemplo demuestra, por ejemplo, que existen grandes gradientes verticales para concentraciones de para-xileno cuando se emplean condiciones geométricas y de procedimiento apropiadas según aspectos de la presente invención.

Este ejemplo empleó un recipiente del aparato de oxidación de la columna de burbujeo comercial que tenía un cuerpo casi vertical, esencialmente cilíndrico, con un diámetro interno de aproximadamente 2,44 metros. La altura del recipiente del aparato de oxidación de la columna de burbujeo comercial tenía aproximadamente 32 metros desde la línea tangente inferior (TL) hasta la TL superior. El recipiente se ajustó con aproximadamente 2:1 cabezas elípticas en la parte superior y la parte inferior del cilindro. El nivel de operación fue aproximadamente 25 metros de medio de reacción por encima de la TL inferior. La velocidad de alimentación del para-xileno de pureza comercial fue eficazmente estacionaria a una velocidad de aproximadamente 81 kilogramos por minuto, que entra en el recipiente de reacción por un orificio circular localizado en la pared de la sección cilíndrica a una elevación de aproximadamente 4,35 metros por encima de la TL inferior. El diámetro interno de dicho orificio de la pared fue aproximadamente 0,076 metros. Un disolvente de filtrado se alimentó a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 777 kilogramos por minuto. Una fracción sin medir de este disolvente de filtrado, estimada a partir de los tamaños de los conductos y las caídas de presión que eran aproximadamente 20 kilogramos por minuto, se alimentó como líquido de lavado al burbujeador de oxidante. El resto del disolvente de filtrado, aproximadamente 757 kilogramos por minuto, se alimentó íntimamente mezclado con el para-xileno de pureza comercial. Por tanto, la corriente de alimentación en fase líquida combinada de disolvente de filtrado y para-xileno de pureza comercial ascendió a aproximadamente 838 kilogramos por minuto dando una velocidad superficial del flujo de entrada por dicho orificio de la pared de aproximadamente 3 metros por segundo. Este disolvente de filtrado era de un sistema de recirculación de la planta y estaba compuesto por más de aproximadamente el 97 por ciento en peso de ácido acético y agua. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado fue de forma que la composición dentro de la fase líquida del medio de reacción fuera aproximadamente 1.777 ppmw de cobalto, aproximadamente 1.518 ppmw de bromo y aproximadamente 107 ppmw de manganeso. Una corriente separada de disolvente de reflujo se alimentó como gotitas en la zona de separación de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 572 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo estaba compuesto por más de aproximadamente el 99 por ciento en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo era de un sistema de recirculación de la planta separado que estaba sin niveles significativos de componentes de catalizador. El contenido de agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo fue de forma que la concentración de agua dentro de la fase líquida del medio de reacción fuera aproximadamente el 6,0 por ciento en peso. El oxidante fue alimentación de aire comprimido a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 384 kilogramos por minuto por un

burbujeador de oxidante similar al ilustrado en las FIGS. 2-5. Este burbujeador de oxidante comprendía un conducto de flujo ingleteado que era aproximadamente un octágono de lados iguales con un miembro de cruce que conectaba de un lado al lado opuesto y que atravesaba por el eje vertical de simetría del recipiente de reacción. El conducto de flujo ingleteado se hizo a partir de componentes de tubería de calibre 10S de 12 pulgadas nominales. La anchura del octágono desde el baricentro de un lado del conducto de flujo al baricentro del lado opuesto fue aproximadamente 1,83 metros. El octágono está dispuesto aproximadamente horizontal, y la elevación media del conducto octagonal fue aproximadamente 0,11 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. El burbujeador de oxidante contuvo 75 orificios circulares que tuvieron aproximadamente 0,025 metros de diámetro. Los orificios se situaron aproximadamente uniformemente alrededor del octágono y el miembro cruzado, estando dispuestos próximos a la parte superior de dicha tubería de 12 pulgadas. Hubo un orificio circular con diámetro de aproximadamente 0,012 metros próximo a la parte inferior de un lado sólo del conducto octagonal. La presión de operación en el gas de sobrecarga del recipiente de reacción fue estacionariamente aproximadamente 0,52 megapascuales manométricos. La reacción se operó en un modo sustancialmente adiabático de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones entrantes y evaporó gran parte del disolvente entrante. Medida próxima a la elevación media del medio de reacción, la temperatura de operación fue aproximadamente 160°C. Una suspensión saliente que comprende ácido tereftálico bruto (CTA) se eliminó de cerca de la parte inferior de la cabeza elíptica inferior del recipiente de reacción a una velocidad eficazmente estacionaria. La velocidad de flujo de la suspensión que sale era aproximadamente 408 kilogramos por minuto.

Las muestras de suspensión del medio de reacción se obtuvieron de tres elevaciones en el recipiente de reacción, como se describe más adelante. En la determinación de la concentración de diversas especies en diversas localizaciones dentro del medio de reacción fue necesario explicar la naturaleza estocástica del sistema tomando suficientes muestras para determinar un valor promedio con el tiempo de suficiente resolución.

Se obtuvo un conjunto de cinco muestras del conducto de la suspensión que sale de cerca de la parte inferior de la cabeza elíptica inferior del recipiente de reacción. Se obtuvo otro conjunto de cinco muestras de un orificio de la pared localizado a una elevación de aproximadamente 12,4 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. El tercer conjunto de cinco muestras se obtuvo de un orificio de la pared localizado a una elevación de aproximadamente 17,2 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción.

Todas las muestras de suspensión se analizaron por un procedimiento de cromatografía de gases (CG) calibrada para la composición de para-xileno y para-tolualdehído en la fase líquida. La siguiente Tabla 5 muestra el promedio de los cinco resultados que se obtuvieron a partir de las tres elevaciones de columna diferentes. Los resultados se informan como partes de masa de analito por partes de masa por millón (ppmw) de fase líquida.

TABLA 5

Localización de la muestra	Para-xileno (ppmw)	Para-tolualdehído (ppmw)
Pared lateral de aproximadamente 17,2 metros	21	140
Pared lateral de aproximadamente 12,4 metros	63	317
Flujo inferior desde la cabeza inferior	455	960

Estos resultados muestran grandes gradientes producidos verticalmente en las concentraciones locales de para-xileno y para-tolualdehído. Por ejemplo, el gradiente en concentración de para-xileno observado de los datos de la Tabla 5 era más de 20:1 (455:21). Estos resultados demuestran que la mezcla de fluido inherente de la alimentación de para-xileno entrante dentro de la columna de burbujeo era de forma más importante más lenta que las velocidades de reacción inherentes. A un menor grado también se observaron gradientes para las concentraciones de otras especies reactivas aromáticas relacionadas en el medio de reacción (por ejemplo, ácido para-toluico y 4-carboxibenaldehído).

Como se demuestra en ejemplos posteriores, modelos de cálculo detallados muestran que el intervalo real de la concentración de para-xileno dentro de la fase líquida del medio de reacción de este ejemplo estaba muy por encima de 100:1. Incluso sin ejecutar un riguroso modelo de cálculo, aquellos expertos en la materia reconocerán que la concentración máxima real de para-xileno se produjo en la región próxima en la que se introdujo la alimentación de para-xileno al recipiente de reacción de la columna de burbujeo por la pared del recipiente. Esta elevación de la concentración de para-xileno máxima está aproximadamente 4,35 metros por encima de la TL inferior, entre las muestras tomadas de aproximadamente 12,4 metros y desde el flujo inferior. Similarmente, la concentración mínima real de para-xileno se produjo probablemente en la parte superior o muy próxima a la parte superior del medio de reacción a aproximadamente 25 metros, muy por encima de la mayor elevación de la que se tomaron las muestras anteriores.

Las concentraciones de para-xileno y otros compuestos oxidables pueden medirse para otras localizaciones dentro

del medio de reacción empleando dispositivos mecánicos adecuados para muestrear en cualquier posición verticalmente u horizontalmente dentro del medio de reacción. Opcionalmente, las concentraciones para posiciones no físicamente mostradas y químicamente analizadas pueden calcularse con precisión razonable usando modelos de cálculo de suficiente complejidad para hacer frente a los patrones de flujo de fluidos altamente complejos, cinética química de reacción, balance de energía, equilibrios vapor-líquido-sólido y velocidad de intercambio entre fases.

EJEMPLOS 2-5

Los Ejemplos 2-5 son modelos de cálculo de reactores de columna de burbujeo tanto idénticos al reactor del Ejemplo 1 como generalmente similares con mejoras especificadas. El modelado por dinámica de fluidos computacional (CFD) realizado para generar los Ejemplos 2-5 se realizó según el procedimiento de modelado desvelado en la solicitud de patente de EE.UU. en tramitación junto con la presente de nº de serie 60/594.774 titulada "Modelado de la oxidación en fase líquida".

En los ejemplos 2-5, el modelado de CFD se realiza usando la versión de CFX 5.7 (ANSYS, Inc. 275 Technology Drive, Canonsburg, PA 15317). Los Ejemplos 2-5 comprenden más de aproximadamente 100.000 celdas computacionales espaciales discretas cada uno. Las etapas de tiempo útiles en los Ejemplos 2-5 son inferiores a 0,1 segundos. Múltiples tamaños de burbujas que oscilan en diámetro de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,20 metros demuestran ser útiles para sintonizar el modelo de CFD con aproximadamente estrechamente la retención de burbujas promedio evaluada por medición de la presión diferencial, con el perfil de retención de burbujas vertical evaluado por barrido gamma y con los perfiles horizontales de retención de burbujas evaluado por barridos de tomografía computada (CT). Para seleccionar tamaños de burbuja apropiados y poblaciones en los modelos de CFD del Ejemplo 2-5 se obtuvieron datos de operación de la planta para las columnas de burbujeo de la suspensión con diámetros internos cilíndricos de aproximadamente 2,44 metros y aproximadamente 3,05 metros que operaban con el medio de reacción próximo a la composición pertinente y condiciones de procedimiento como se desvelan más adelante. Los datos de referencia para la retención de burbujas global se obtuvieron usando presiones diferenciales medidas próximas a la base del recipiente y hasta el efluente gaseoso de sobrecarga. Los datos de referencia para el perfil de retención de burbujas vertical se obtuvieron usando una fuente radiactiva de emisión gamma y el procedimiento de detección se incrementó hasta el exterior del recipiente de reacción en la etapa que oscila de aproximadamente 0,05 metros a aproximadamente 0,3 metros. Los datos de referencia para los perfiles de retención de burbujas horizontal se obtuvieron por barridos de CT realizados en un rejilla de nueve por nueve a través de un plano horizontal de la columna de burbujeo de operación usando una fuente radiactiva de emisión gamma y procedimiento de detección. Es decir, la fuente se posicionó en una elevación dada a nueve posiciones diferentes separadas aproximadamente igual alrededor del perímetro de la columna de burbujeo. Para cada posición de la fuente de radiación gamma, la cantidad de radiación gamma que pasó por el recipiente de reacción y el medio de reacción se detectó en nueve posiciones diferentes separadas aproximadamente igual alrededor del perímetro de la columna de burbujeo. Entonces se aplicaron diversos modelos matemáticos a estos datos discretos para producir estimaciones de la variación de la retención de burbujas a lo largo del medio de reacción para dicha elevación. Se obtuvieron múltiples barridos de CT horizontales en dos días diferentes, para dos elevaciones diferentes, y con dos velocidades de alimentación diferentes de para-xileno, aire comprimido, etc.

El modelo de reacción química para el consumo de para-xileno en este entorno se sintonizó para corresponderse con los perfiles de reactivo para para-xileno que se encuentran en el Ejemplo 1 junto con otros datos para temperaturas, presiones, intensidades de reacción, catálisis, concentración de agua similares, etc., tanto de pruebas comerciales como de pruebas a escala piloto. Como una aproximación indicativa, la constante de tiempo de pseudo-primer orden para la desintegración del trazador reactivo de para-xileno es igual a aproximadamente 0,2 segundos recíprocos durante aproximadamente 160°C y aproximadamente las condiciones medias del medio de reacción usado en los Ejemplos 2-4.

Y, lo que es más importante, los modelos de CFD de campos de flujo obtenidos en los Ejemplos 2-4 producen fluctuaciones a gran escala en enjambres de burbujas y oleadas de líquido que están generalmente de acuerdo con la ondulación de baja frecuencia observada en el recipiente de reacción de la columna de burbujeo en operación.

EJEMPLO 2 (Comparativo)

Este ejemplo desarrolla cálculos referentes a la configuración mecánica del Ejemplo 1 y fija una base comparativa para los Ejemplos 3 y 4. En este ejemplo, la configuración mecánica del reactor de columna de burbujeo es idéntica al Ejemplo 1, que tiene un orificio de entrada de diámetro circular de 0,076 metros a través de la pared del recipiente de reacción para la corriente de alimentación que comprende para-xileno y disolvente de filtrado. La velocidad de alimentación del para-xileno es aproximadamente 1,84 kilogramos por segundo, superior a la del Ejemplo 1. La velocidad de alimentación del disolvente de filtrado alimentado íntimamente mezclado con el para-xileno es aproximadamente 18,4 kilogramos por segundo. Por tanto, la velocidad superficial de la corriente combinada de

para-xileno más disolvente de filtrado que entra por el orificio de la pared es aproximadamente 4 metros por segundo. La velocidad de alimentación del disolvente de reflujo en el espacio de cabeza de separación del gas es 12,8 kilogramos por segundo. La velocidad de alimentación del aire comprimido por el burbujeador de oxidante es aproximadamente 9 kilogramos por segundo. El contenido de sólidos de la suspensión de reacción es aproximadamente el 31 por ciento en peso. La suspensión producto es extraída del centro de la cabeza inferior del recipiente de reacción usando una velocidad eficazmente estacionaria para mantener un nivel aproximadamente estacionario de aproximadamente 25 metros de medio de reacción. La retención de gas promedio para la elevación media del medio de reacción es aproximadamente el 55 porcentaje en una base promedio por área, promedio con el tiempo, en la que la longitud del promedio con el tiempo es al menos aproximadamente 100 segundos del tiempo del modelo de CFD. La presión en el espacio de cabeza por encima del medio de reacción es aproximadamente 0,50 megapascuales manométricos. La temperatura es aproximadamente 160°C medida próxima a la elevación media del medio de reacción. El contenido de agua y de cobalto, bromo y manganeso dentro de la porción de líquido del medio de reacción es esencialmente el mismo que en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3 (Comparativo)

Este ejemplo desarrolla cálculos referentes a mejorar la dispersión de la alimentación de para-xileno aumentando la velocidad superficial de la alimentación en fase líquida que comprende para-xileno en su punto de entrada al medio de reacción según un aspecto de la presente invención. En este ejemplo, la configuración mecánica del reactor de columna de burbujeo es idéntica al Ejemplo 2, excepto que el orificio de la pared por el que se admite la alimentación en fase líquida que comprende para-xileno se reduce a un diámetro circular de 0,025 metros. La velocidad de alimentación del para-xileno y otras condiciones de procedimiento son las mismas que para el Ejemplo 2, excepto que la velocidad superficial de la corriente de alimentación en fase líquida combinada de para-xileno más disolvente de filtrado que entra por el orificio de la pared es ahora aproximadamente 36 metros por segundo.

Los cálculos del modelo de CFD de fracciones promedio con el tiempo del medio de reacción con concentración de trazador reactivo de para-xileno en fase líquida por encima de diversos umbrales se presentan en la siguiente Tabla 6. El volumen del medio de reacción con trazador reactivo de para-xileno muy altamente concentrado en la fase líquida se disminuye operando con mayores velocidades de entrada de la corriente de alimentación en fase líquida que comprende para-xileno según la presente invención. Las regiones reducidas de alta concentración de para-xileno son importantes para limitar reacciones de acoplamiento no deseadas debidas tanto a que las concentraciones de muchas especies aromáticas solubles son allí elevadas como debidas a que tales concentraciones conducen a consumo localmente alto de oxígeno molecular disuelto y así conducen a concentraciones en reposo localmente suprimidas de oxígeno molecular disuelto.

TABLA 6

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Diámetro del orificio de la pared (metros)	0,076	0,025	distribuidor varía > 15
Velocidad superficial de pX entrante + filtrado (m/s)	4	36	
Porcentaje del medio de reacción con concentración de pX			
superior a 1.000 ppmw (%)	3,64	3,28	3,73
superior a 2.500 ppmw (%)	0,640	0,378	0,130
superior a 10.000 ppmw (%)	0,049	0,022	0,005
superior a 25.000 ppmw (%)	0,009	0,002	0,001
Volumen del medio de reacción con concentración de pX			
superior a 1.000 ppmw (litros)	4.250	3.840	4.360
superior a 2.500 ppmw (litros)	749	444	152
superior a 10.000 ppmw (litros)	57	26	6
superior a 25.000 ppmw (litros)	10	2	1

EJEMPLO 4

Este ejemplo desarrolla cálculos para medios mecánicos mejorados para introducir oxidante y para-xileno en el reactor de columna de burbujeo. Este ejemplo se ejecuta dentro del mismo reactor de columna de burbujeo que se usa en los Ejemplos 1-3. Sin embargo, el reactor se modifica con respecto al modo en que tanto el oxidante como el para-xileno son admitidos en el medio de reacción. En el Ejemplo 4 que está siendo tratado, la atención se dirige primero al aparato modificado para admitir para-xileno al medio de reacción, reduciéndose así las zonas de altas concentraciones de para-xileno. En segundo lugar, la atención se refiere al aparato modificado para admitir el oxidante al medio de reacción, reduciéndose así las zonas que están malamente aireadas. No debe suponerse que las dos modificaciones sean totalmente independientes en sus resultados, pero es simplemente una presentación escalonada.

La cantidad del medio de reacción con concentraciones en la fase líquida muy altas de trazador reactivo de para-xileno se reduce en el Ejemplo 4 usando un sistema de distribución de la alimentación en fase líquida generalmente como se muestra en las FIGS. 9-11. Este sistema de distribución de la alimentación en fase líquida tiene convenientemente cuatro conductos de flujo convenientemente en posición aproximadamente vertical. Cada uno de estos cuatro conductos de flujo tiene aproximadamente 0,75 metros desde el eje vertical de simetría de la columna de burbujeo. Estos cuatro conductos de flujo están hechos convenientemente de componentes de tubería de calibre 10S de 1,5 pulgadas nominales. El extremo inferior de cada pata en este ejemplo tiene convenientemente una sección cónicamente convergente con un ángulo incluido medido entre los lados opuestos del cono que es convenientemente aproximadamente 24 grados; sin embargo, también son útiles otras formas para cerrar el extremo aguas abajo del conducto de flujo (por ejemplo, un cierre cónico con diferente ángulo incluido, un cierre de placa plana, un cierre de tapón de tubería, un cierre con forma de cuña, etc.). Cada uno de estos cuatro conductos de flujo tiene un total de nueve orificios, teniendo cada uno un diámetro circular de aproximadamente 0,0063 metros. El más bajo de los nueve orificios en cada conducto está en la parte inferior de la sección cónica inferior. Para cada conducto, este orificio más bajo se localiza aproximadamente 0,4 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. Midiendo siempre desde el extremo inferior de la sección cónica del fondo truncada, los tres siguientes orificios en cada conducto están elevados aproximadamente 0,3 metros, los tres siguientes orificios están elevados aproximadamente 1,6 metros y los dos orificios de más arriba están elevados aproximadamente 2,7 metros. Por tanto, la distancia vertical desde el orificio más bajo hasta el orificio más alto en cada conducto es aproximadamente 2,7 metros, o aproximadamente 1,1D. La distancia lineal (no vertical) de la separación de orificios más alejados, desde el orificio de la parte inferior de un conducto vertical al orificio de la parte superior del conducto vertical diagonalmente opuesto, es aproximadamente 3,44 metros, o aproximadamente 1,4D. Para cada nivel, los orificios están separados aproximadamente uniformemente alrededor de la circunferencia de cada conducto de flujo. El conducto de suministro para la alimentación de compuesto oxidable y disolvente a la parte superior de los cuatro conductos aproximadamente verticales es convenientemente aproximadamente horizontal a una elevación de aproximadamente 3,60 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. El conducto de suministro está convenientemente hecho de componentes de tubería de calibre 10S de 3 pulgadas nominales. Hay arriostamiento cruzado apropiado dentro del ensamblaje y arriostamiento mecánico desde el ensamblaje hasta el burbujeador de oxidante y al recipiente de reacción con el fin de soportar tanto las fuerzas estáticas como dinámicas que se producen durante tanto las operaciones normales como de volcado.

Aunque no se ha calculado en este ejemplo, para este sistema de distribución en fase líquida de la alimentación son posibles muchos otros diseños. Por ejemplo, los tamaños del conducto de flujo de líquido pueden ser mayores o menores, o de sección transversal diferente de aproximadamente circular o de número diferente de cuatro. Por ejemplo, cada uno de los cuatro conductos esencialmente vertical podría alimentarse independientemente por conductos de flujo que atraviesan de forma separada la pared que contiene presión del recipiente de reacción. Por ejemplo, la conexión con el suministro de para-xileno entrante y disolvente de alimentación podría producirse próxima a la elevación media o próxima a la elevación inferior, o en cualquier elevación o en múltiples elevaciones de los conductos aproximadamente verticales. Por ejemplo, los conductos de suministro podrían ser aproximadamente verticales con los orificios de distribución que residen en conductos aproximadamente horizontales, o ambas direcciones de flujo podrían estar inclinadas o ser no lineales o no ortogonales. Por ejemplo, los orificios podrían localizarse de forma radialmente, acimutalmente o verticalmente diferente con respecto al medio de reacción. Por ejemplo, puede usarse más o menos orificios y/u orificios de diferentes formas y/u orificios con tamaños mixtos y/o formas mixtas. Por ejemplo, podrían usarse boquillas de salida en vez de orificios de salida. Por ejemplo, uno o más aparatos deflectantes del flujo pueden encontrarse fuera del conducto de flujo próximos a los orificios de salida y en la trayectoria de los fluidos tras salir en el medio de reacción.

Dependiendo del carácter y el contenido de los sólidos, si los hay, de la alimentación combinada de para-xileno y disolvente, o del medio de reacción, y dependiendo del arranque, parada y otros procedimientos de operación empleados en la operación de fabricación real, puede ser necesario purgar los sólidos desde el interior en el sistema de distribución de la alimentación en fase líquida. Aunque no se ha calculado en este ejemplo, un orificio de purga puede ser útilmente más grande que los orificios uniformemente dimensionados mostrados en el presente ejemplo. El orificio en el extremo inferior de cada una de las cuatro patas aproximadamente verticales es particularmente útil para purgar sólidos, aunque no es el único medio posible. Dispositivos mecánicos más complicados tales como válvulas de descarga, válvulas de control, válvulas de flujo en exceso, válvulas de accionamiento eléctrico y similares pueden usarse tanto para evitar la entrada de sólidos como para descargar sólidos acumulados de dentro del sistema de distribución de la alimentación en fase líquida.

Ahora la atención se refiere al burbujeador de oxidante, que es generalmente como se muestra en las FIGS. 12-15. Este miembro de anillo de burbujeador de oxidante comprende convenientemente un conducto de flujo ingleteado que es convenientemente y aproximadamente un octágono de lados iguales sin un miembro de cruce. El conducto de flujo ingleteado está convenientemente hecho de componentes de tubería de calibre 10S de 10 pulgadas

nominales. La anchura del octágono desde el baricentro de un lado del conducto de flujo al baricentro del lado opuesto es aproximadamente 1,12 metros. La sección octagonal está dispuesta convenientemente aproximadamente horizontal, y la elevación media de la sección octagonal es aproximadamente 0,24 metros por debajo de la TL inferior del recipiente de reacción. Esto es a diferencia del miembro de anillo de burbujeador de oxidante de los Ejemplos 1-3, cuyas elevaciones están centradas por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. La porción octagonal del conducto está perforada con aproximadamente 64 orificios circulares cada uno de aproximadamente 0,030 metros de diámetro, aproximadamente igualmente separados alrededor del conducto. Aproximadamente la mitad de los orificios se localizan alrededor del conducto con localizaciones que están a un ángulo de aproximadamente 45 grados por debajo de la horizontal, midiendo desde cada orificio al baricentro más próximo de la sección transversal del conducto de flujo). Aproximadamente la mitad de los orificios se localizan alrededor del conducto con localizaciones que están aproximadamente en la parte inferior del conducto de flujo (es decir, a un ángulo de aproximadamente 90 grados por debajo de la horizontal, midiendo desde cada orificio al baricentro más próximo de la sección transversal del conducto de flujo). Los inventores comentan de nuevo, similar a los comentarios para el distribuidor de entrada en fase líquida, que muchos otros diseños particulares son posibles para un burbujeador de oxidante que se encuentra dentro del alcance de varios aspectos de la presente invención. Por ejemplo, más o menos de dos conductos de suministro pueden atravesar la pared que contiene presión. Por ejemplo, los conductos de suministro del burbujeador de oxidante pueden diseñarse sin que comprendan un miembro de anillo. Por ejemplo, puede estar presente más de un miembro de anillo, y cualquier miembro de anillo puede tener distinto de 8 lados o puede tener lados no simétricos. Por ejemplo, el diseño puede obtener una caída de presión preferida o una calidad de aireación preferida o una naturaleza de no incrustación preferida mientras que se usa un número o tamaño diferente o tamaños o ubicación de orificios o salidas de conducto. Por ejemplo, el diseño puede emplear diferentes diámetros de conductos dentro de intervalos preferidos. Por ejemplo, el diseño puede lograr una naturaleza de no incrustación usando un lavado con líquido.

En este ejemplo, el medio de reacción se extrae con una velocidad eficazmente estacionaria desde el lado del recipiente de reacción a una elevación de aproximadamente 14 metros por un orificio de la pared que tiene un diámetro circular interno de aproximadamente 0,076 metros. El medio de reacción extraído se separa en una suspensión producto que comprende ácido tereftálico bruto y un efluente gaseoso usando un recipiente de desaeración externo que se describe completamente en el Ejemplo 6. El efluente gaseoso separado del recipiente de desaeración externo se transporta por un conducto para unirse con el flujo principal de efluente gaseoso que abandona la parte superior del recipiente de reacción.

Los procedimientos de modelado de CFD de este ejemplo son sustancialmente los mismos que para los Ejemplos 2 y 3, con estas excepciones. La malla espacial se modifica según convenga y sea conocida en la técnica para el aparato revisado para distribuir el oxidante entrante, para distribuir el compuesto oxidable entrante y para eliminar la suspensión producto de la pared lateral del recipiente de reacción aproximadamente 14 metros por encima de la TL inferior.

Para evaluar los resultados del modelo de CFD con respecto a la distribución del trazador reactivo de para-xileno se usan los mismos procedimientos que en los Ejemplos 2 y 3. Concretamente, las fracciones promedio con el tiempo del medio de reacción con la concentración de trazador reactivo de para-xileno en fase líquida por encima de diversos umbrales se determinan para facilitar la comparación, los resultados de este ejemplo se presentan en la Tabla 6, anteriormente. Estos resultados muestran que la distribución mejorada del trazador reactivo de para-xileno de este ejemplo produce en realidad un pequeño aumento en la cantidad del medio de reacción por encima de 1.000 ppmw, pero se reducen los niveles umbral más perjudiciales de 2.500 ppmw, 10.000 ppmw y 25.000 ppmw. Estas mejoras se proporcionan, por ejemplo, por mayores velocidades de entrada de la alimentación junto con posicionamiento y separación vertical, radial y acimutal mejorado de la introducción del para-xileno al medio de reacción.

Volviendo ahora a la calidad de la aireación a lo largo del medio de reacción, el procedimiento de 2.000 rebanadas horizontales de igual subvolumen se usa para evaluar la cantidad de volumen malamente aireado dentro del medio de reacción de los Ejemplos 2-4. Empezando con la porción más baja del medio de reacción, concretamente en la parte inferior de la cabeza elíptica inferior en este ejemplo, el medio de reacción se reparte en 2.000 subvolúmenes iguales usando planos horizontales teóricos. Para cada uno de los incrementos de tiempo del modelo de CFD, dentro de cada uno de dichos 2.000 subvolúmenes iguales, se determinan la cantidad de suspensión y la cantidad de gas y se usan para calcular la retención de gas promedio en su interior. Para permitir la naturaleza estocástica del procedimiento, y del modelo de CFD del mismo, la salida del modelo de CFD se promedia con el tiempo por los tiempos de modelo durando al menos aproximadamente 100 segundos para obtener valores promedio con el tiempo de retención de gas en cada uno de los 2.000 subvolúmenes iguales.

Una vez se determina la retención de gas promedio con el tiempo para cada uno de los 2.000 subvolúmenes iguales, estos valores se comparan con los valores umbral desvelados en este documento. Para cada umbral se

considera el número total de subvolumenes infractores, aquellos que no superan el valor umbral especificado. La siguiente Tabla 7 muestra el número de 2.000 rebanadas horizontales de igual volumen del medio de reacción con retención de gas promedio con el tiempo inferior al 10 por ciento en volumen, inferior al 20 por ciento en volumen e inferior al 30 por ciento en volumen para tanto el Ejemplo 2 como el Ejemplo 4. El Ejemplo 4 está mejorado de forma importante en comparación con el Ejemplo 2.

TABLA 7

	Ejemplo 2	Ejemplo 4
Elevación del baricentro del miembro de anillo del burbujeador de oxidante desde la TL inferior del recipiente (metros)	+0,11	-0,24
Número de 2.000 rebanadas horizontales de igual volumen del medio de reacción con retención de gas promedio con el tiempo		
inferior al 10 por ciento en volumen	7	ninguna
inferior al 20 por ciento en volumen	21	ninguna
inferior al 30 por ciento en volumen	41	ninguna

En los Ejemplos 2 y 4 de cálculo de comparación también es notable que la alimentación de para-xileno del Ejemplo 4 se libera más abajo en el medio de reacción y más próxima a la corriente de oxidante entrante que en el Ejemplo 2.

EJEMPLOS 5 y 6

Los Ejemplos 5 y 6 son ejemplos de operación que demuestran en un aparato de oxidación de la columna de burbujeo comercial la importancia de minimizar las regiones de escasa aireación, de mejorar el modo de introducir la alimentación de para-xileno de pureza comercial para que sea más dispersa verticalmente, acimutalmente y radialmente y de bajar la entrada de la alimentación de para-xileno de pureza comercial para que esté más próxima al punto de mayor disponibilidad de oxígeno molecular según las divulgaciones de la presente invención. Adicionalmente, estos ejemplos demuestran un beneficio del rendimiento de tener una salida de suspensión elevada.

Hay muchos compuestos de impurezas diferentes normalmente producidos por el acoplamiento de anillos aromáticos durante la oxidación parcial del para-xileno. Uno de estos es 4,4'-dicarboxiestilbeno. Este compuesto tiene una absorción de luz mucho mayor que el ácido tereftálico y reduce fuertemente la transmitancia óptica del producto previsto. Además, el 4,4'-dicarboxiestilbeno es una impureza conveniente de usar en la monitorización de la calidad de una oxidación continua debido a que separa selectivamente la fase sólida del medio de reacción; por tanto, muy poco 4,4'-dicarboxiestilbeno está normalmente presente en las corrientes de disolvente de recirculación de los recipientes de reacción de la columna de burbujeo comercial desvelados en los Ejemplos 5 y 6. En los Ejemplos 5 y 6, las concentraciones de 4,4'-dicarboxiestilbeno se midieron con un procedimiento analítico empleando HPLC-EM calibrada con una mezcla de referencia adecuada que comprende disolvente y cantidades conocidas de varios analitos que incluyen específicamente una cantidad conocida de 4,4'-dicarboxiestilbeno. El procedimiento analítico de HPLC-EM se describe en la anterior sección Descripción detallada.

EJEMPLO 5

El reactor de columna de burbujeo empleado en este ejemplo tiene sustancialmente la misma configuración mecánica que el reactor de los Ejemplos 1 y 2. El reactor está a condiciones de procedimiento comparables a las del Ejemplo 6 y proporciona una base comparativa. El nivel de operación fue aproximadamente 25 metros de medio de reacción. La alimentación de para-xileno de pureza comercial fue eficazmente estacionaria a una velocidad de aproximadamente 81 kilogramos por minuto. Un disolvente de filtrado se alimentó a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 793 kilogramos por minuto. Una fracción sin medir de ésta, estimada a partir de los tamaños de los conductos y las caídas de presión que eran aproximadamente 20 kilogramos por minuto, se alimentó como líquido de lavado al burbujeador de oxidante. El resto del disolvente de filtrado, aproximadamente 773 kilogramos por minuto, se alimentó íntimamente mezclado con el para-xileno de pureza comercial. Por tanto, la corriente combinada en fase líquida de disolvente de filtrado y para-xileno de pureza comercial ascendió a aproximadamente 854 kilogramos por minuto. Este disolvente de filtrado era de un sistema de recirculación de la planta y estaba compuesto por más de aproximadamente el 97 por ciento en peso de ácido acético y agua. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado fue de forma que la composición dentro de la fase líquida del medio de reacción fuera aproximadamente 2.158 ppmw de cobalto, aproximadamente 1.911 ppmw de bromo y aproximadamente 118 ppmw de manganeso. Una corriente separada de disolvente de reflujo se alimentó como gotitas en la zona de separación de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 546 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo

estaba compuesto por más de aproximadamente el 99 por ciento en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo era de un sistema de recirculación de la planta separado que estaba sin niveles significativos de componentes de catalizador. El contenido de agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo fue de forma que la concentración de agua dentro de la fase líquida del medio de reacción fuera aproximadamente el 5,8 por ciento en peso. El oxidante fue alimentación de aire comprimido a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 352 kilogramos por minuto. La presión de operación en el gas de sobrecarga del recipiente de reacción fue estacionariamente aproximadamente 0,42 megapascuales manométricos. El recipiente de reacción se operó en un modo sustancialmente adiabático de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones entrantes y evaporó gran parte del disolvente entrante. Medida próxima a la elevación media del medio de reacción, la temperatura de operación fue aproximadamente 154,6°C. Una suspensión saliente que comprende ácido tereftálico bruto (CTA) se eliminó de cerca de la parte inferior de la cabeza elíptica inferior del recipiente de reacción a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 428 kilogramos por minuto.

En este ejemplo, la relación de la velocidad de producción de 4,4'-dicarboxiestilbeno no deseado con respecto a la velocidad de producción de ácido tereftálico deseado se midió por HPLC-EM en tres muestras separadas de producto de suspensión como aproximadamente 8,6, 9,1 y 9,2 ppmw, promediando así aproximadamente 9,0 ppmw. La concentración de para-xileno en la fase líquida de la suspensión saliente se midió por CG calibrada en tres muestras separadas de producto de suspensión como aproximadamente 777, 539 y 618 ppmw, promediando así aproximadamente 645 ppmw. La concentración de para-tolualdehído en la fase líquida de la suspensión saliente se midió por CG calibrada en dichas muestras separadas de producto de suspensión como aproximadamente 1.055, 961 y 977 ppmw, promediando así aproximadamente 998 ppmw.

EJEMPLO 6

El reactor de columna de burbujeo de este ejemplo se corresponde con la configuración mecánica desarrollada en el Ejemplo 4 de cálculo. El reactor de este ejemplo comprende mejoras en la elevación, velocidad, número y separación de entradas de la alimentación de para-xileno, proporcionando así una distribución mejorada de la alimentación de para-xileno y escalonamiento mejorado contra el oxígeno molecular. Comprende además mejoras en la calidad de la aireación dentro del medio de reacción, usando un burbujeador de oxidante mejorado, y en la elevación y el procedimiento para eliminar y desairear la suspensión que sale del medio de reacción. En comparación con el Ejemplo 5 se observan mejoras importantes para el rendimiento del para-xileno, y se observan reducciones importantes para la producción de impurezas.

El reactor de este ejemplo tuvo la configuración mecánica mejorada que se describe en el Ejemplo 4 del modelo de CFD. El nivel de operación fue aproximadamente 25 metros de medio de reacción. La alimentación del para-xileno de pureza comercial fue eficazmente estacionaria a una velocidad de aproximadamente 81 kilogramos por minuto. Un disolvente de filtrado se alimentó íntimamente mezclado con el para-xileno de pureza comercial a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 744 kilogramos por minuto. Por tanto, la corriente combinada de disolvente de filtrado y alimentación de para-xileno de pureza comercial ascendió a aproximadamente 825 kilogramos por minuto. Este disolvente de filtrado fue del mismo sistema de recirculación de la planta y de sustancialmente la misma composición que en el Ejemplo 5. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado fue de forma que la composición dentro de la fase líquida del medio de reacción fuera aproximadamente 1.996 ppmw de cobalto, aproximadamente 1.693 ppmw de bromo y aproximadamente 108 ppmw de manganeso. Una corriente separada de disolvente de reflujo se alimentó como gotitas en la zona de separación de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 573 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo estaba compuesto por más de aproximadamente el 99 por ciento en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo era de un sistema de recirculación de la planta separado que estaba sin niveles significativos de componentes de catalizador. El contenido de agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo fue de forma que la concentración de agua dentro de la fase líquida del medio de reacción fuera aproximadamente el 5,7 por ciento en peso. El oxidante fue alimentación de aire comprimido a una velocidad eficazmente estacionaria de aproximadamente 329 kilogramos por minuto. La presión de operación en el gas de sobrecarga del recipiente de reacción fue estacionariamente aproximadamente 0,41 megapascuales manométricos. El recipiente de reacción se operó en un modo sustancialmente adiabático de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones entrantes y evaporó gran parte del disolvente entrante. Medida próxima a la elevación media del medio de reacción, la temperatura de operación fue aproximadamente 153,3°C.

El medio de reacción se extrajo del lado del recipiente de reacción a una elevación de aproximadamente 14 metros por un orificio de la pared que tenía un diámetro circular interno de aproximadamente 0,076 metros. El medio de reacción extraído se transportó por un conducto sustancialmente horizontal hecho de componentes de tubería de calibre 10S de 3 pulgadas nominales en el lado de un recipiente de desaireación externo sustancialmente vertical. El recipiente de desaireación externo tenía un diámetro circular interno de aproximadamente 0,315 metros, estando

construido principalmente de tubería de calibre 10S de 12 pulgadas nominales. Por tanto, el área de la sección transversal horizontal dentro del recipiente de desaireación externo fue aproximadamente 0,0779 metros cuadrados. Esto se compara con el área de la sección transversal horizontal dentro del recipiente de reacción de aproximadamente 4,67 metros cuadrados para la elevación en la que se extrae el medio de reacción. Por tanto, la relación del área de la sección transversal horizontal menor con respecto a la mayor fue aproximadamente 0,017.

El recipiente de desaireación externo se extiende hacia abajo desde la elevación que entra en el medio de reacción por aproximadamente 1,52 metros antes de transitar en el diámetro para coincidir con el conducto de flujo de salida inferior. Una velocidad de flujo eficazmente estacionaria de aproximadamente 433 kilogramos por minuto de suspensión sustancialmente desaireada que comprende ácido tereftálico bruto salió de la parte inferior del recipiente de desaireación externo. Por tanto, la suspensión sustancialmente desaireada en elevaciones inferiores del recipiente de desaireación de 12 pulgadas nominales tuvo una velocidad descendente superficial que era aproximadamente 0,093 metros por segundo; y no hubo un arrastre perjudicial de oxidante en esta suspensión saliente. La suspensión saliente se transportó hacia adelante por un conducto de flujo hecho de componentes de tubería de calibre 10S de 3 pulgadas nominales para conectarse con el equipo de procesamiento aguas abajo. En este ejemplo, los medios para controlar la velocidad de flujo del medio de reacción extraído se **localizaron** en el flujo que sale de la parte inferior del recipiente de desaireación, aunque son posibles y útiles otras localizaciones de control.

El recipiente de desaireación externo se extendió por encima de la elevación en la que el medio de reacción entró aproximadamente 14 metros antes de transitar de un tamaño de tubería de 12 pulgadas nominal a un diámetro que coincidía con un conducto de salida de flujo superior hecho de componentes de tubería de calibre 10S de 2 pulgadas nominales. El efluente gaseoso separado del recipiente de desaireación externo se transportó por este conducto de 2 pulgadas nominales para unirse con el flujo de efluente gaseoso principal que abandona la parte superior del recipiente de reacción.

En este ejemplo, la relación de la velocidad de producción de 4,4'-dicarboxiestilbeno no deseado con respecto a la velocidad de producción de ácido tereftálico deseado se midió por HPLC-EM en tres muestras separadas de producto de suspensión como aproximadamente 2,3, 2,7 y 3,2 ppmw, promediando aproximadamente 2,7 ppmw. Esto se redujo de forma importante en comparación con el Ejemplo 5. La concentración de para-xileno en la fase líquida de la suspensión que sale de la salida lateral elevada se midió por CG calibrada en tres muestras separadas de producto de suspensión como aproximadamente 86, 87 y 91 ppmw, promediando aproximadamente 88 ppmw. La concentración de para-tolualdehído en la fase líquida de la suspensión que sale se midió por CG calibrada en dichas muestras separadas de producto de suspensión como aproximadamente 467, 442 y 423 ppmw, promediando aproximadamente 444 ppmw. Esto es una mejora de la conversión y el rendimiento en el flujo de suspensión extraído en comparación con el Ejemplo 5.

EJEMPLOS 7-10

Los Ejemplos 7-10 son ejemplos calculados que se refieren particularmente a la dispersión inicial de para-xileno en el medio de reacción, pero que también demuestran otros aspectos de la presente invención.

EJEMPLO 7

Este ejemplo se refiere a la alimentación de para-xileno vaporizado. En este ejemplo calculado, la alimentación de para-xileno se calienta y se vaporiza antes de la admisión al medio de reacción. Esto ayuda en la dispersión inicial del para-xileno. Proporciona volúmenes entrantes aumentados y facilita el aumento de las velocidades. Además, retarda la transferencia del para-xileno entrante en la fase de líquido a granel y hace que la alimentación de para-xileno se mueva hacia la fase líquida reactiva en mejor armonía con la alimentación gaseosa de oxígeno molecular.

En este ejemplo, un recipiente del aparato de oxidación de la columna de burbujeo comercial tiene un cuerpo cilíndrico vertical con un diámetro interno de 2,44 metros. La altura del recipiente del aparato de oxidación de la columna de burbujeo comercial tiene 32 metros desde la línea tangente inferior (TL) hasta la TL superior. El recipiente se ajusta con 2:1 cabezas elípticas en la parte superior y la parte inferior del cilindro. El nivel de operación es aproximadamente 25 metros de medio de reacción por encima de la TL inferior. La alimentación de disolvente de filtrado, que se separa del para-xileno, entra a una velocidad de 18,4 kilogramos por segundo por un orificio de entrada de 0,076 metros de diámetro circular por la pared del recipiente de reacción a una elevación de 4,35 metros por encima de la TL inferior. La velocidad de alimentación del disolvente de reflujo es aproximadamente 14,3 kilogramos por segundo en la zona de separación de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción. La velocidad de alimentación del aire comprimido es aproximadamente 9 kilogramos por segundo por un burbujeador de oxidante esencialmente el mismo que en los Ejemplos 4 y 6. La suspensión que contiene aproximadamente el 31 por ciento en peso de sólidos es extraída del medio de reacción por una pata de extracción

lateral esencialmente la misma que en los Ejemplos 4 y 6. La presión en el espacio de cabeza por encima del medio de reacción es aproximadamente 0,50 megapascuales manométricos. El contenido de agua y de cobalto, bromo y manganeso dentro de la porción de líquido del medio de reacción es esencialmente el mismo que en el Ejemplo 4.

- 5 La velocidad de alimentación de para-xileno es 1,84 kilogramos por segundo. Antes de liberar el medio de reacción, la corriente de alimentación de para-xileno en fase líquida se presuriza y luego se vaporiza a una presión de aproximadamente 0,69 megapascuales manométricos mediante calentamiento de una temperatura de almacenamiento de aproximadamente 40°C hasta una temperatura de aproximadamente 233°C. Esto requiere aproximadamente 1,3 megajulios por segundo de entrada de calor a la corriente de alimentación de para-xileno.
- 10 Para esta función se emplea un intercambiador de calor que utiliza vapor a 4 megapascuales, pero cualquier otra fuente de energía de suficiente temperatura será igualmente suficiente, incluyendo calor residual de los fluidos de procedimiento. Esta entrada de calor representa aproximadamente el 5 por ciento del calor de reacción para la conversión de para-xileno en ácido tereftálico. La eliminación de esta carga de calor adicional hace que la temperatura del medio de reacción suba algo a presión constante en comparación con la alimentación de para-xileno líquido (véase el Ejemplo 8.) La temperatura es aproximadamente 162°C medida próxima a la elevación media del medio de reacción. Opcionalmente, la presión podría bajarse para reducir la temperatura de reacción a 160°C medida próxima a la elevación media del medio de reacción.

- 20 El flujo volumétrico de para-xileno vaporizado es aproximadamente 0,084 metros cúbicos por segundo. Este flujo es admitido al recipiente de reacción a una elevación de 0,1 metros por encima de la TL inferior del recipiente por 3 conductos conectados en paralelo. Adyacente al recipiente de reacción, cada conducto está hecho de componentes de tubería de 1,5 pulgadas nominales y se conecta con un orificio circular de igual diámetro en la pared del recipiente. Los 3 orificios de la pared están situados a 120 grados de separación acimutal horizontal entre sí. La velocidad superficial de cada corriente entrante de para-xileno es aproximadamente 21 metros por segundo, y el para-xileno entrante está siendo dispersado dentro del medio de reacción al mismo tiempo que está disolviéndose en la fase líquida reactiva, en la que residen principalmente las especies de catalizador.

EJEMPLO 8

- 30 Este ejemplo se refiere a alimentar parcialmente para-xileno vaporizado. En este ejemplo de cálculo, la alimentación de para-xileno se vaporiza parcialmente mezclando con el suministro de oxidante antes de la admisión al medio de reacción. Esto ayuda en la dispersión inicial del para-xileno. Proporciona volúmenes entrantes aumentados y facilita el aumento de las velocidades; y diluye la concentración de para-xileno. Además, retarda la transferencia del para-xileno entrante en la fase de líquido a granel y hace que la alimentación de para-xileno se mueva hacia la fase líquida reactiva en mejor armonía con la alimentación gaseosa de oxígeno molecular.

- 40 En este ejemplo, un recipiente del aparato de oxidación de la columna de burbujeo comercial tiene un cuerpo cilíndrico vertical con un diámetro interno de 2,44 metros. La altura del recipiente del aparato de oxidación de la columna de burbujeo comercial es 32 metros desde la línea tangente inferior (TL) hasta la TL superior. El recipiente se ajusta con 2:1 cabezas elípticas en la parte superior y la parte inferior del cilindro. El nivel de operación es aproximadamente 25 metros de medio de reacción por encima de la TL inferior. La alimentación de disolvente de filtrado, que se separa del para-xileno, entra a una velocidad de 18,4 kilogramos por segundo por un orificio de entrada de 0,076 metros de diámetro circular por la pared del recipiente de reacción a una elevación de 4,35 metros por encima de la TL inferior. La velocidad de alimentación del disolvente de reflujo en la zona de separación de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción es aproximadamente 12,8 kilogramos por segundo. La velocidad de alimentación del aire comprimido es aproximadamente 9 kilogramos por segundo por un burbujeador de oxidante similar al de los Ejemplos 4 y 6, pero modificado, como se observa más adelante. La suspensión que contiene aproximadamente el 31 por ciento en peso de sólidos es extraída del medio de reacción por una pata de extracción lateral esencialmente la misma que en los Ejemplos 4 y 6. La presión en el espacio de cabeza por encima del medio de reacción es aproximadamente 0,50 megapascuales manométricos. El contenido de agua y de cobalto, bromo y manganeso dentro de la porción de líquido del medio de reacción es esencialmente el mismo que en el Ejemplo 4.

- 55 La velocidad de alimentación del para-xileno es de nuevo 1,84 kilogramos por segundo. Éste circula como un líquido por conductos al interior del burbujeador de oxidante en el que el líquido es liberado en el aire comprimido en 4 posiciones usando boquillas de pulverización de líquido, como se conoce en la técnica. Opcionalmente, los conductos de líquido de extremos abiertos o boquillas de pulverización de gas-líquido pueden emplearse en el punto en el que líquido es admitido al burbujeador de oxidante. Como una precaución de seguridad, 4 sensores de temperatura se colocan dentro del burbujeador de oxidante. Estos sensores de temperatura están conectados a alarmas y bloqueos para desconectar el suministro de oxidante y para-xileno si se detectan altas temperaturas. Con el suministro de aire comprimido a aproximadamente 80°C, debido al calor de compresión sin un post-enfriador en el estado de compresión final, y con la alimentación de para-xileno a aproximadamente 40°C, aproximadamente el 17

por ciento en peso del para-xileno se vaporiza a la presión prevaleciente dentro del burbujeador de oxidante. El para-xileno líquido restante es llevado al medio de reacción con el gas en flujo bifásico mezclado con el gas a velocidades que se aproximan a las del flujo de gas. Además, dicho líquido restante ayuda a lavar el burbujeador de oxidante de cualquier sólido que se haya metido, según aspectos de la invención.

La temperatura es aproximadamente 160°C medida próxima a la elevación media del medio de reacción. Ya que no se ha añadido energía adicional a ninguna corriente de alimentación, ésta es aproximadamente la misma que en los Ejemplos 4 y 6.

Opcionalmente, tanto la alimentación de aire comprimido como la alimentación de para-xileno puede pretratarse antes de mezclarse en el burbujeador de oxidante con el fin de aumentar la fracción de para-xileno que entra en el medio de reacción como vapor. Por ejemplo, una entrada de calor de 300 kilojulios por segundo al para-xileno aumenta su temperatura a aproximadamente 124°C y aumenta la fracción de para-xileno evaporado súbitamente a aproximadamente el 33 por ciento. Por ejemplo, una entrada de calor de 600 kilojulios por segundo al aire comprimido aumenta su temperatura a aproximadamente 146°C y aumenta la fracción de para-xileno evaporado súbitamente a aproximadamente el 54 porcentaje. En ambos casos se requiere menor grado de energía para calentar que en el Ejemplo 7. En realidad, el calor residual del efluente gaseoso del medio de reacción puede usarse como todo o parte de la fuente de calor. Sin embargo, si se añade una cantidad de energía a las alimentaciones, la temperatura del medio de reacción subirá ligeramente, fijándose, a la presión establecida, flujos y composiciones de fase, entre 160°C y 162°C, medidas próximas a la elevación media. Opcionalmente, la presión puede ajustarse para ajustar la temperatura. Además, si se añade una cantidad de energía a las alimentaciones, la cantidad de disolvente alimentado al recipiente de reacción se ajusta cuando se desea que contenga una fracción de sólidos aproximadamente constante. Por ejemplo, el flujo del disolvente de reflujo varía entre aproximadamente 12,8 y aproximadamente 14,3 kilogramos por segundo en los Ejemplos 7 y 8, dependiendo de la cantidad de energía añadida, con el fin de contener sólidos aproximadamente constantes próximos al 31 por ciento en peso.

EJEMPLO 9

Este ejemplo se refiere a alimentar para-xileno fuera de la pared del recipiente de reacción usando un eductor de líquido. En este ejemplo de cálculo, la dispersión inicial de la alimentación de líquido de para-xileno se mejora usando un eductor que emplea flujo de líquido como fuerza motriz. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones límite de procedimiento que el Ejemplo 4 con las excepciones descritas a continuación. La corriente en fase líquida mezclada de para-xileno más disolvente de filtrado entra por la pared del recipiente de reacción a la misma elevación por el mismo conducto de flujo de 3 pulgadas nominales. Sin embargo, en vez del sistema de distribución de la alimentación en fase líquida interno del Ejemplo 4, la alimentación en fase líquida mezclada se libera en el medio de reacción como el fluido de movimiento en el eductor de flujo como se conoce en la técnica y como se muestra en el diagrama de la FIG. 26. El eductor se diseña para una diferencia de presión de 0,1 megapascuales en el fluido de movimiento. El eductor se localiza y está orientado con el penacho de flujo saliendo verticalmente hacia arriba a lo largo de la línea central axial del recipiente de reacción a una elevación de aproximadamente 4,5 metros por encima de la TL inferior. El volumen del medio de reacción eyectado y mezclada con el líquido en movimiento varía con el tiempo dependiendo de los acontecimientos estocásticos del enjambre de burbujas en la columna de burbujeo a la entrada de educación. Sin embargo, el flujo eyectado promedio con el tiempo es mayor que el flujo del fluido en movimiento, proporcionando así una dilución más rápida del para-xileno entrante. La posterior mezcla y reacción química se produce según los acontecimientos estocásticos usuales en la columna de burbujeo.

EJEMPLO 10

Este ejemplo se refiere a alimentar para-xileno fuera de la pared del recipiente de reacción usando un eductor de gas y de líquido. En este ejemplo de cálculo, la dispersión inicial de la alimentación de para-xileno se mejora usando un eductor que emplea flujo de gas como fuerza motriz. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones límite de procedimiento que el Ejemplo 4 con las excepciones descritas más adelante. El burbujeador de oxidante octagonal y el sistema de distribución de la alimentación en fase líquida se quitan ambos. En su lugar, la corriente de oxidante entrante y la alimentación en fase líquida mezclada de para-xileno más disolvente de filtrado se transportan por conductos separados al interior del recipiente de reacción. Aquí, ambas corrientes se combinan como fluidos de movimiento en la entrada de un eductor de flujo como se conoce en la técnica y como se muestra en el diagrama de la FIG. 27. El eductor está alineado verticalmente a lo largo de la línea central axial del recipiente de reacción. Está posicionado con la salida orientada hacia abajo y localizada 0,2 metros por debajo de la línea tangente inferior del recipiente de reacción. El eductor se diseña para una diferencia de presión de 0,1 megapascuales en los fluidos en movimiento. Dos sensores de temperatura se localizan próximos a donde se combinan primero el aire comprimido y las alimentaciones de para-xileno. Estos sensores de temperatura están conectados a alarmas y bloqueos para desconectar el suministro de oxidante y para-xileno si se detectan

altas temperaturas.

El volumen del medio de reacción eyectado es elevado en comparación con el Ejemplo 9 y mejora adicionalmente la dilución inicial del para-xileno entrante. Además, la porción de fase líquida del medio de reacción con las mayores concentraciones de para-xileno locales está incluso más directamente escalonada contra la porción en fase gaseosa con la mayor concentración de oxígeno molecular. La posterior mezcla y reacción química se produce según los acontecimientos estocásticos usuales en la columna de burbujeo.

EJEMPLOS 11-13

Los Ejemplos 11-13 son ejemplos calculados que se refieren particularmente a usar flujos de líquido del medio de reacción en conductos para ayudar en la dispersión inicial del para-xileno en el medio de reacción, pero también demostrar otros aspectos de la presente invención.

EJEMPLO 11

Este ejemplo se refiere a usar un conducto de flujo dentro del recipiente de reacción para transportar líquido para ayudar en la dispersión inicial del para-xileno entrante. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones límite de procedimiento que el Ejemplo 4 con las excepciones descritas a continuación. Se hace referencia al diagrama de la FIG. 24. La corriente en fase líquida mezclada de para-xileno más disolvente de filtrado entra por la pared del recipiente de reacción a la misma elevación por un conducto de flujo de 3 pulgadas nominales similar al del Ejemplo 4. Sin embargo, se quita el sistema de distribución de la alimentación en fase líquida interno del Ejemplo 4 y dicho flujo de líquido mezclado se libera en su lugar en un conducto de flujo. El conducto de flujo tiene un diámetro interno circular de aproximadamente 0,15 metros durante la mayoría de su longitud, que incluye su extremo inferior, que está 1 metro por encima de la TL inferior del recipiente. El conducto de flujo sube verticalmente hasta una altura total de 21 metros por encima de la TL inferior del recipiente. A una altura de 20 metros por encima de la TL inferior del recipiente, el conducto de flujo se expande para tener un área de la sección transversal interna de 0,5 metros cuadrados mientras que sube en altura durante otro 1 metro. Esta sección de diámetro mayor superior de dicho conducto de flujo puede concebirse como un recipiente de desaireación interno, y en realidad está formado en parte usando la pared del recipiente de reacción. La totalidad del conducto de flujo se localiza dentro del recipiente de reacción. En la entrada superior al conducto de flujo, el medio de reacción está enormemente agotado en para-xileno y para-tolualdehído, aunque existen importantes concentraciones de ácido para-toluico y 4-carboxibenzaldehído. El medio de reacción que entra en la parte superior de dicho conducto de flujo se desairea sustancialmente, creando un medio más denso en el interior de dicho conducto de flujo que en el resto del recipiente de reacción. La suspensión dentro del conducto de flujo se mueve hacia abajo a una velocidad estimada que es aproximadamente 150 kilogramos por segundo, punto en el que la caída de presión del flujo, integrada a lo largo de toda la longitud de dicho conducto de flujo, se equilibra con la diferencia de densidad entre dentro y fuera, integrada a lo largo de toda la longitud de dicho conducto de flujo. De este flujo descendente de suspensión, aproximadamente 104 kilogramos por segundo es líquido, ascendiendo a aproximadamente el 69 por ciento en peso. El flujo de alimentación de para-xileno íntimamente mezclado y disolvente de filtrado, que se eleva a un total de aproximadamente 20,2 kilogramos por segundo, es admitido a dicho conducto de flujo aproximadamente 5 metros por encima de la TL inferior. Entonces, esta mezcla se desplaza hacia abajo por el conducto de flujo 4 metros adicionales, aproximadamente 27 diámetros de conducto, en menos de 1 segundo y se mezcla apreciablemente. Por tanto, la concentración de para-xileno se reduce útilmente a aproximadamente 15.000 ppmw antes de liberarse en el cuerpo principal del medio de reacción en la columna de burbujeo. La mezcla posterior y la reacción química se producen según los acontecimientos estocásticos usuales en la columna de burbujeo.

EJEMPLO 12

Este ejemplo se refiere a usar un conducto de flujo externo al recipiente de reacción para transportar líquido para ayudar en la dispersión inicial del para-xileno entrante. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones límite de procedimiento que el Ejemplo 11 con las excepciones descritas a continuación y con referencia al diagrama de la FIG. 25. El conducto de flujo interno se elimina y se sustituye por un conducto de flujo externo. La sección del conducto que conecta el recipiente de reacción con la sección de desaireación externa tiene un diámetro circular interno de 0,30 metros y se localiza 20 metros por encima de la TL inferior. El diámetro circular interno de la sección de desaireación externa tiene 1 metro y su altura es 2 metros. El diámetro circular interno del conducto de flujo por debajo de la sección de desaireación es 0,20 metros, permitiendo que flujos mayores usen aproximadamente la misma cabeza de elevación disponible. Un sensor de flujo y una válvula de control de flujo están incluidos en el conducto de flujo con el fin de controlar la velocidad de flujo en el intervalo deseado. Por ejemplo, el control de flujo se fija para permitir 150 kilogramos por segundo de transporte de suspensión, la misma que se estima que se produce por el conducto de flujo interno del Ejemplo 11. La corriente en fase líquida mezclada de para-xileno y disolvente de filtrado se admite al conducto de flujo externo aproximadamente

5 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. La salida del conducto de flujo externo conecta con la cabeza inferior del recipiente de reacción. Por tanto, la concentración de para-xileno se reduce de nuevo útilmente a aproximadamente 15.000 ppmw antes de liberarse en el cuerpo principal del medio de reacción en la columna de burbujeo. La mezcla posterior y la reacción química se producen según los acontecimientos estocásticos usuales en la columna de burbujeo. La extracción de la suspensión producto para el posterior procesamiento es por una rama de dicho conducto de flujo por debajo de la sección de desaireación y por encima de la adición de la corriente en fase líquida de para-xileno y disolvente de filtrado, evitándose así la necesidad de un sistema separado para eliminar y desairear la suspensión.

10 EJEMPLO 13

Este ejemplo se refiere a usar un conducto de flujo que comprende secciones tanto externas como internas al recipiente de reacción para transportar líquido para ayudar en la dispersión inicial del para-xileno entrante. Este ejemplo de cálculo es idéntico al Ejemplo 12, excepto que una segunda rama en el conducto de flujo externo se localiza aproximadamente 3 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción, que está por debajo del punto de adición de la corriente en fase líquida mezclada de para-xileno y disolvente de filtrado. El segundo conducto de flujo ramificado también tiene un diámetro circular interno de 0,20 metros. Una válvula de control de flujo separada se coloca en el segundo conducto de flujo ramificado, de nuevo para regular el flujo. El conducto de flujo ramificado penetra por la pared lateral del recipiente de reacción 3 metros por encima de la TL inferior, y el conducto de flujo ramificado se extiende dentro de la pared del recipiente de reacción 0,4 metros. Por tanto, el conducto ramificado comprende secciones tanto externas como internas al recipiente de reacción. El flujo puede admitirse al recipiente de reacción por cualquiera o ambos de la salida del conducto de la cabeza inferior o la salida del conducto interno de la pared lateral y en cualquier relación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:
 - (a) introducir una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo;
 - (b) introducir una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida que comprende para-xileno en dicha zona de reacción mediante una pluralidad de aberturas de alimentación, en el que dicha zona de reacción tiene un diámetro máximo (D), en el que al menos dos de dichas aberturas de alimentación están verticalmente separadas la una de la otra por al menos 0,5D, en el que al menos una parte de dicha zona de reacción está definida por una o más paredes laterales verticales de dicho reactor de columna de burbujeo, en el que al menos el 25 por ciento en peso de dicho para-xileno entra en dicha zona de reacción en una o más localizaciones separadas por dentro al menos 0,05 D de dichas paredes laterales verticales; y
 - (c) oxidar al menos una parte de dicho para-xileno en una fase líquida de un medio de reacción multifásico contenido en dicha zona de reacción para así producir ácido tereftálico bruto, en el que dicho medio de reacción tiene una altura máxima (H), una anchura máxima (W) y una relación H:W de al menos 3:1,
- en el que "predominantemente" debe significar más del 50 por ciento.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos una parte de dicha corriente de alimentación entra en dicha zona de reacción a una velocidad superficial de entrada de al menos 5 metros por segundo.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos dos de dichas aberturas de alimentación están verticalmente separadas la una de la otra por al menos 1,5D, en el que al menos el 30 por ciento en peso de dicho para-xileno entra en dicha zona de reacción dentro de 1,5D de la localización más baja en el que dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción, en el que al menos el 50 por ciento en peso de dicho para-xileno entra en dicha zona de reacción en una o más localizaciones separadas por dentro al menos 0,05D de dichas paredes laterales verticales, en el que dicha relación H:W está en el intervalo de 7:1 a 25:1.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mayoría de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción dentro de 0,25W de la parte inferior de dicha zona de reacción, en el que "mayoría" debe significar más del 50 por ciento.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mayoría de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción dentro de 0,2W y 0,02H de la parte inferior de dicha zona de reacción, en el que "mayoría" debe significar más del 50 por ciento.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento comprende además extraer al menos una parte de dicho medio de reacción de dicha zona de reacción por una salida elevada localizada por encima de la parte inferior de dicha zona de reacción.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha salida elevada se localiza al menos 2D por encima de la parte inferior de dicha zona de reacción.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una fase gaseosa de dicho medio de reacción tiene una velocidad superficial promedio con el tiempo a la mitad de la altura de al menos 0,3 metros por segundo, en el que "promedio con el tiempo" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas igualmente durante un periodo continuo de al menos 100 segundos.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de alimentación comprende en el intervalo del 60 al 98 por ciento en peso de un disolvente y en el intervalo del 2 al 40 por ciento en peso de dicho para-xileno.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicho disolvente comprende ácido acético.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de oxidante comprende menos del 50 por ciento en moles de oxígeno molecular.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación se lleva a cabo en presencia de un

sistema de catalizador que comprende cobalto.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicho sistema de catalizador comprende además bromo y manganeso.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación produce al menos el 10 por ciento en peso de dicho para-xileno para formar sólidos en dicho medio de reacción.

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación se lleva a cabo de un modo tal que cuando todo el volumen de dicho medio de reacción está teóricamente repartido en 30 rebanadas horizontales de igual volumen, una rebanada horizontal de O₂-máx tiene la máxima concentración de oxígeno de todas las 30 rebanadas horizontales dichas y una rebanada horizontal de O₂-mín tiene la mínima concentración de oxígeno de todas las rebanadas horizontales localizadas por encima de dicha rebanada horizontal de O₂-máx, en el que dicha concentración de oxígeno se mide en una fase gaseosa de dicho medio de reacción en una base húmeda molar promedio con el tiempo y promedio en volumen, en el que la relación de la concentración de oxígeno de dicha rebanada horizontal de O₂-máx con respecto a la concentración de oxígeno de dicha rebanada horizontal de O₂-mín es al menos 2:1, en el que "promedio con el tiempo" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas igualmente durante un periodo continuo de al menos 100 segundos y "promedio en volumen" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas a separaciones tridimensionales uniformes durante un cierto volumen.

16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación se lleva a cabo de un modo tal que cuando todo el volumen de dicho medio de reacción está teóricamente repartido en 30 rebanadas horizontales de igual volumen, una rebanada horizontal de pX-máx tiene la máxima concentración de para-xileno de todas las 30 rebanadas horizontales dichas y una rebanada horizontal de pX-mín tiene la mínima concentración de para-xileno de todas las rebanadas horizontales localizadas por encima de dicha rebanada horizontal de pX-máx, en el que dicha concentración de para-xileno se mide en una fase líquida de dicho medio de reacción en una base en peso promedio con el tiempo y promedio en volumen, en el que la relación de la concentración de para-xileno de dicha rebanada horizontal de pX-máx con respecto a la concentración de para-xileno de dicha rebanada horizontal de pX-mín es al menos 5:1, en el que "promedio con el tiempo" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas igualmente durante un periodo continuo de al menos 100 segundos y "promedio en volumen" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas a separaciones tridimensionales uniformes durante un cierto volumen.

17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de alimentación se introduce en dicha zona de reacción de un modo tal que cuando dicha zona de reacción está teóricamente repartida en 4 cuadrantes verticales de igual volumen por un par de planos verticales intersecantes, no más del 80 por ciento en peso de dicho para-xileno entra en dicha zona de reacción en un único de dichos cuadrantes verticales.

18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión en la parte inferior de dicho medio de reacción es al menos $4 \cdot 10^4$ Pa (0,4 bar) superior a la presión en la parte superior de dicho medio de reacción.

19. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento comprende además someter al menos una parte de dicho ácido tereftálico bruto a oxidación en un reactor de oxidación secundaria.

20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundaria se lleva a cabo a una temperatura promedio de al menos 10°C superior a dicha oxidación en dicho reactor de oxidación inicial.

21. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundaria se lleva a cabo a una temperatura promedio en el intervalo de 20 a 80°C superior a la temperatura promedio de dicho reactor de oxidación inicial, en el que dicha oxidación en dicho reactor de oxidación inicial se lleva a cabo a una temperatura promedio en el intervalo de 140 a 180°C, en el que dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundaria se lleva a cabo a una temperatura promedio en el intervalo de 180 a 220°C.

22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación produce la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico bruto en dicho medio de reacción, en el que una muestra representativa de dichas partículas de ácido tereftálico bruto tiene una o más de las siguientes características:

- (i) contiene menos de 12 ppmw de 4,4-dicarboxiestilbeno (4,4-DCS),
- (ii) contiene menos de 800 ppmw de ácido isoftálico (IPA),
- (iii) contiene menos de 100 ppmw de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF),

(iv) tiene una transmitancia en porcentaje a 340 nanómetros (% de T_{340}) superior a 25.

23. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación produce la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico bruto en dicho medio de reacción, en el que una muestra representativa de dichas partículas de ácido tereftálico bruto se disuelve en un minuto a una concentración de al menos 500 ppm en THF cuando se somete a la prueba de disolución controlada definida en este documento.

24. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación produce la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico bruto en dicho medio de reacción, en el que una muestra representativa de dichas partículas de ácido tereftálico bruto tiene una constante de tiempo "C" superior a 0,5 minutos recíprocos como se ha determinado por el modelo de disolución controlada definido en este documento.

25. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación produce la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico bruto en dicho medio de reacción, en el que una muestra representativa de dichas partículas de ácido tereftálico bruto tiene un área superficial de BET promedio superior a 0,6 metros cuadrados por gramo.

26. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación produce la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico bruto en dicho medio de reacción, en el que dicha muestra representativa de dichas partículas de ácido tereftálico bruto tiene un tamaño de partícula medio en el intervalo de 20 a 150 micrómetros.

27. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación produce la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico bruto en dicho medio de reacción, en el que una muestra representativa de dichas partículas de ácido tereftálico bruto tiene un tamaño de partícula $D(v,0,9)$ en el intervalo de 30 a 150 micrómetros.

28. En un reactor de columna de burbujeo para hacer reaccionar una corriente predominantemente en fase líquida con una corriente predominantemente en fase gaseosa, comprendiendo la mejora:

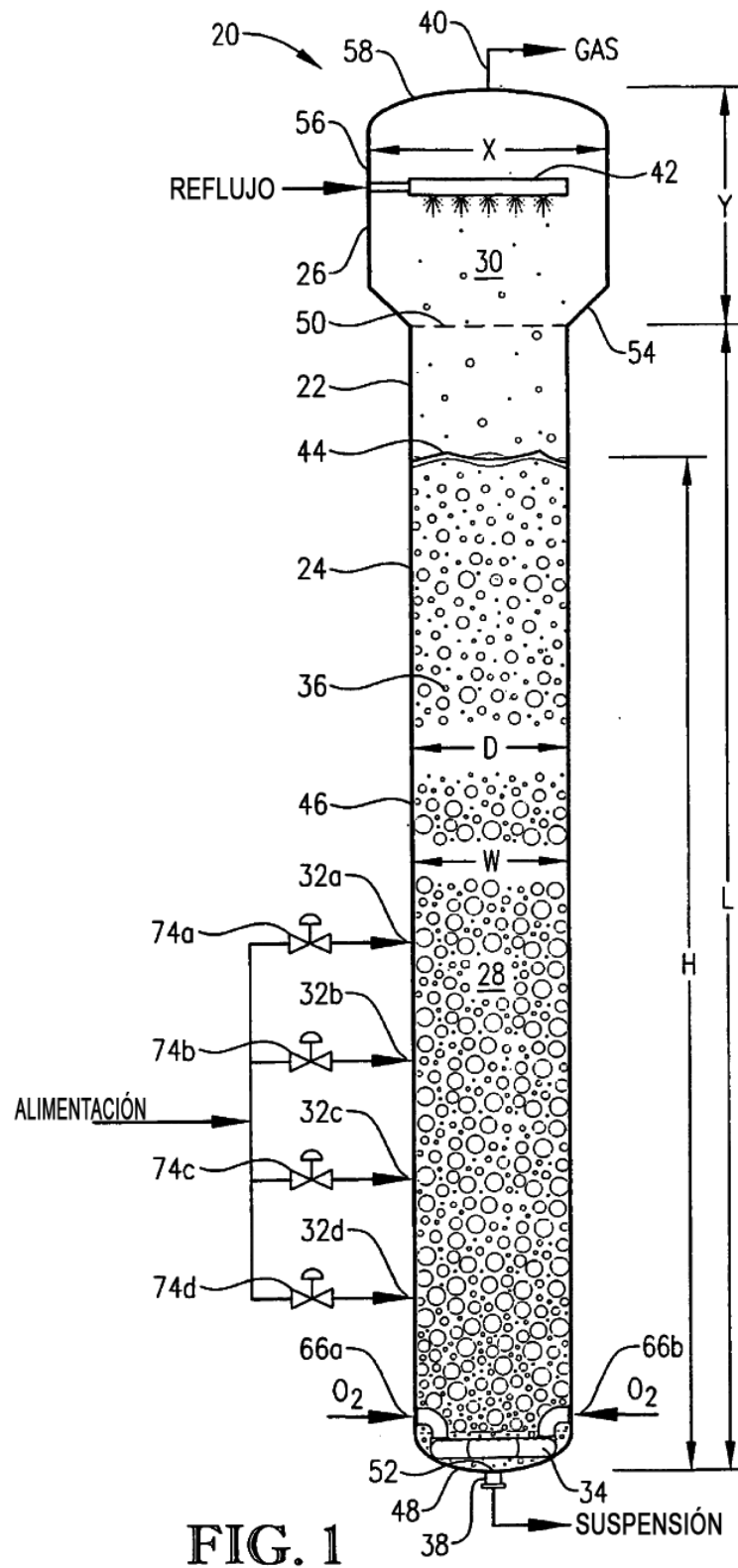
un casco del recipiente que define una zona de reacción alargada que se extiende a lo largo de un eje del casco central normalmente vertical, en el que dicha zona de reacción tiene una longitud máxima (L) medida paralela a dicho eje del casco, un diámetro máximo (D) medido perpendicular a dicho eje del casco y una relación L:D en el intervalo de 6:1 a 30:1;
una pluralidad de aberturas de líquido para introducir dicha corriente en fase líquida en dicha zona de reacción, en el que al menos dos de dichas aberturas de líquido están axialmente separadas la una de la otra por al menos 0,5D, en el que al menos una parte de dicha zona de reacción está definida por una o más paredes laterales verticales de dicho casco del recipiente, en el que al menos el 25 por ciento del área abierta acumulada definida por todas las dichas aberturas de líquido es atribuible a aberturas de líquido separadas por dentro al menos 0,05D de dichas paredes laterales verticales; y
una pluralidad de aberturas de gas para introducir dicha corriente en fase gaseosa en dicha zona de reacción, en el que dicha zona de reacción presenta primer y segundo extremos opuestos separados los unos de los otros por dicha longitud máxima (L), en el que la mayoría del área abierta acumulada definida por todas las dichas aberturas de gas se localiza dentro de 0,25D de dicho primer extremo de dicha zona de reacción,

en el que "predominantemente" y "mayoría" deben denotar más del 50 por ciento.

29. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 28, en el que dicha relación L:D está en el intervalo de 8:1 a 20:1, en el que al menos dos de dichas aberturas de alimentación de líquido están axialmente separadas las unas de las otras por al menos 1,5D, en el que la mayoría del área abierta acumulada definida por todas las dichas aberturas de gas se localiza dentro de 0,2D de dicho primer extremo de dicha zona de reacción, en el que al menos el 30 por ciento del área abierta acumulada definida por todas las dichas aberturas de líquido es atribuible a las aberturas de líquido localizadas dentro de 1,5D de la abertura de gas localizada más próxima a dicho primer extremo.

30. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 28, en el que dicho reactor comprende además una salida elevada axialmente separada al menos 1D de dicho primer extremo.

31. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 28, en el que cuando dicha zona de reacción está teóricamente repartida en 4 cuadrantes verticales de igual volumen por un par de planos verticales intersecantes, no más del 80 por ciento del área abierta acumulada definida por todas las dichas aberturas de líquido es atribuible a aberturas de líquido localizadas en un único de dichos cuadrantes verticales.



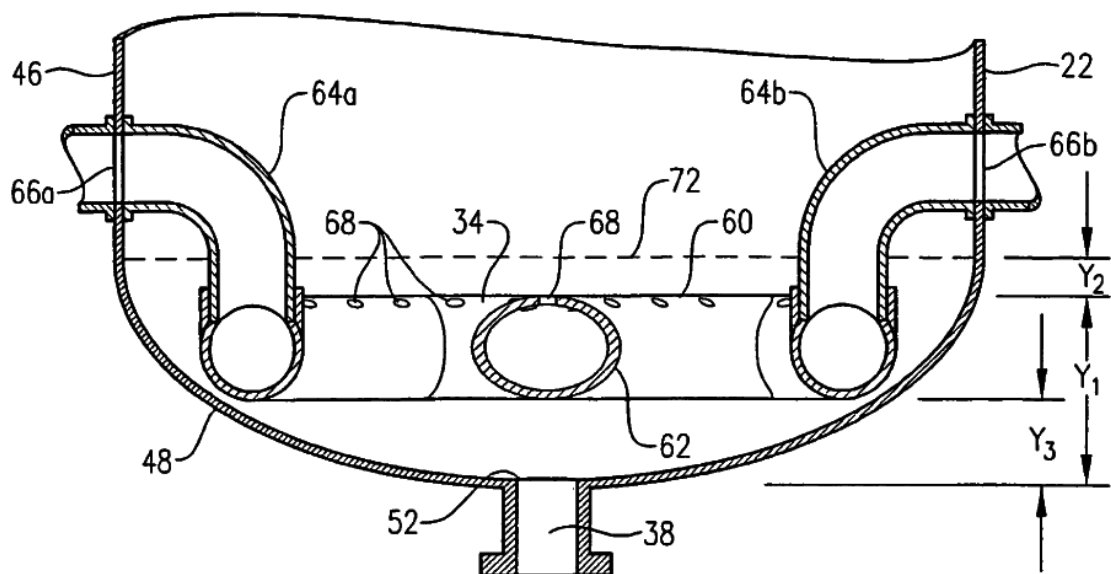


FIG. 2

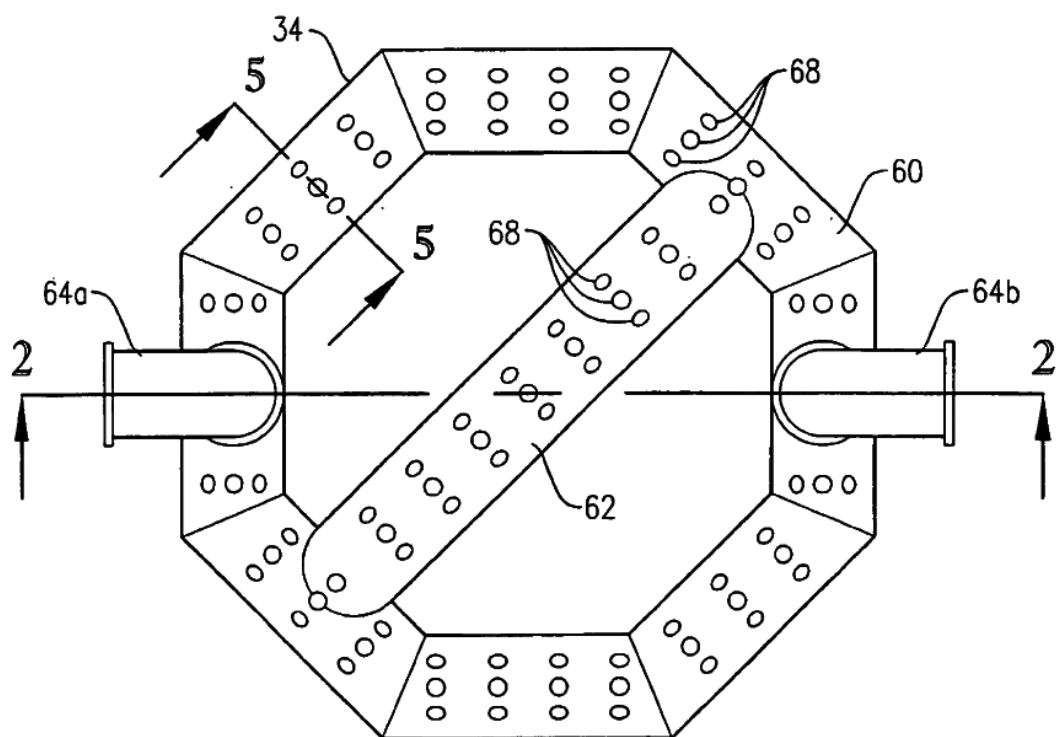


FIG. 3

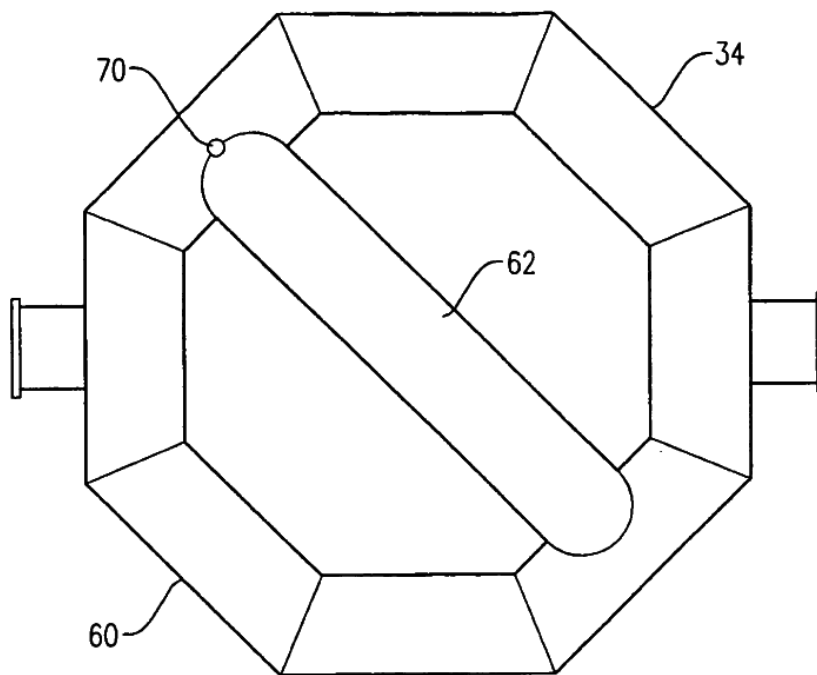


FIG. 4

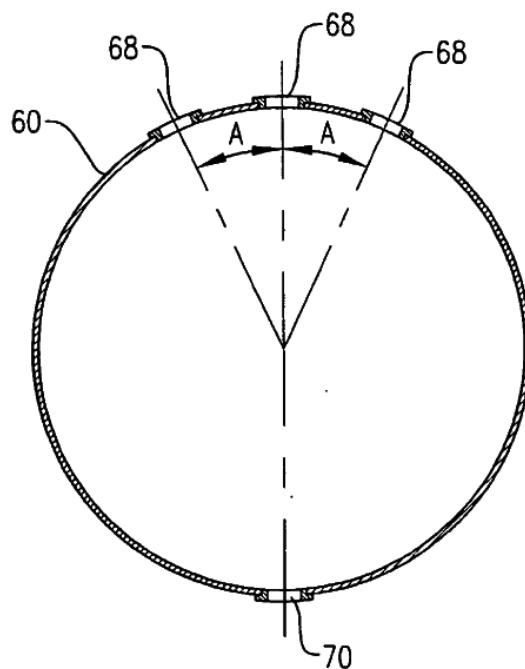


FIG. 5

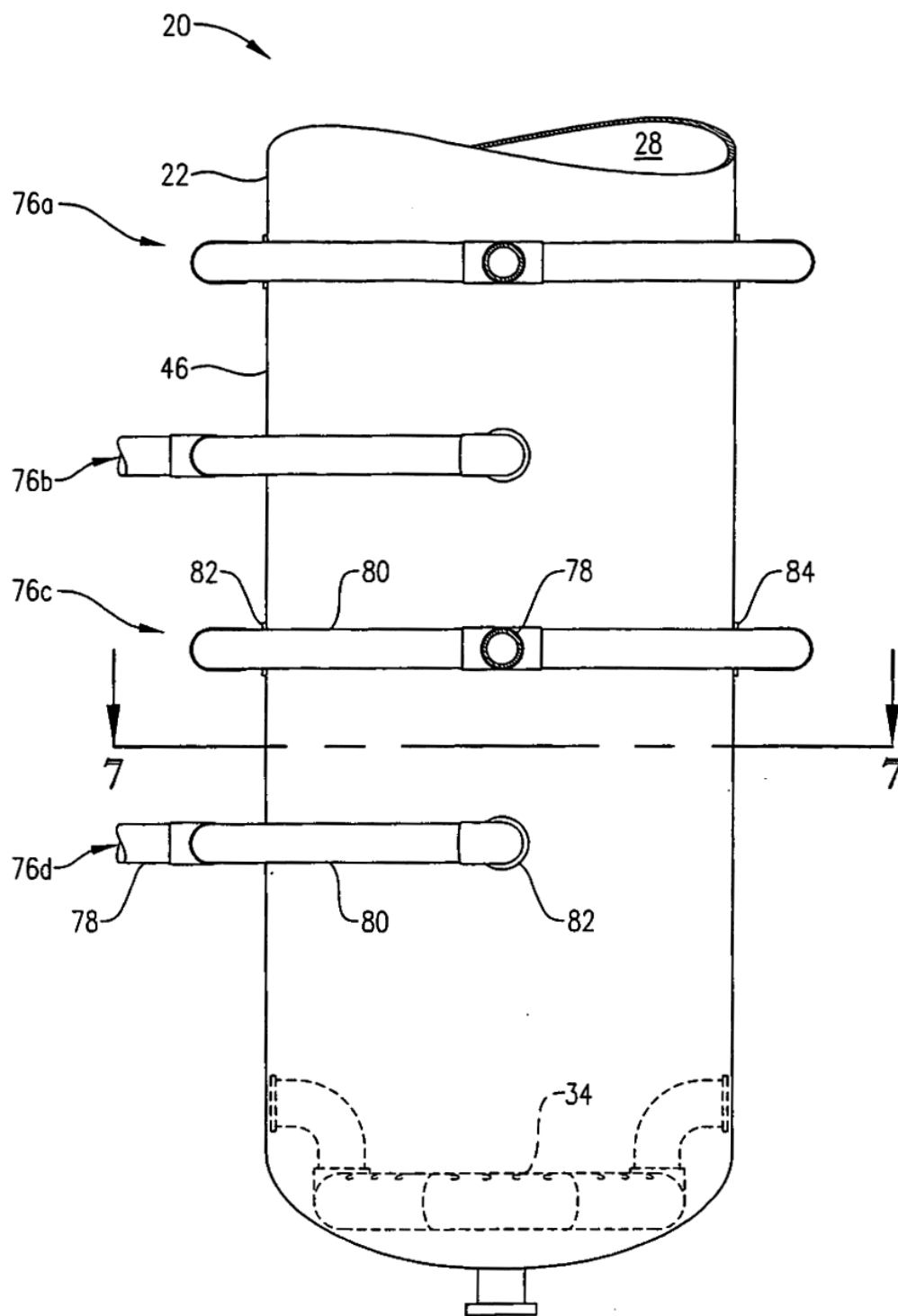


FIG. 6

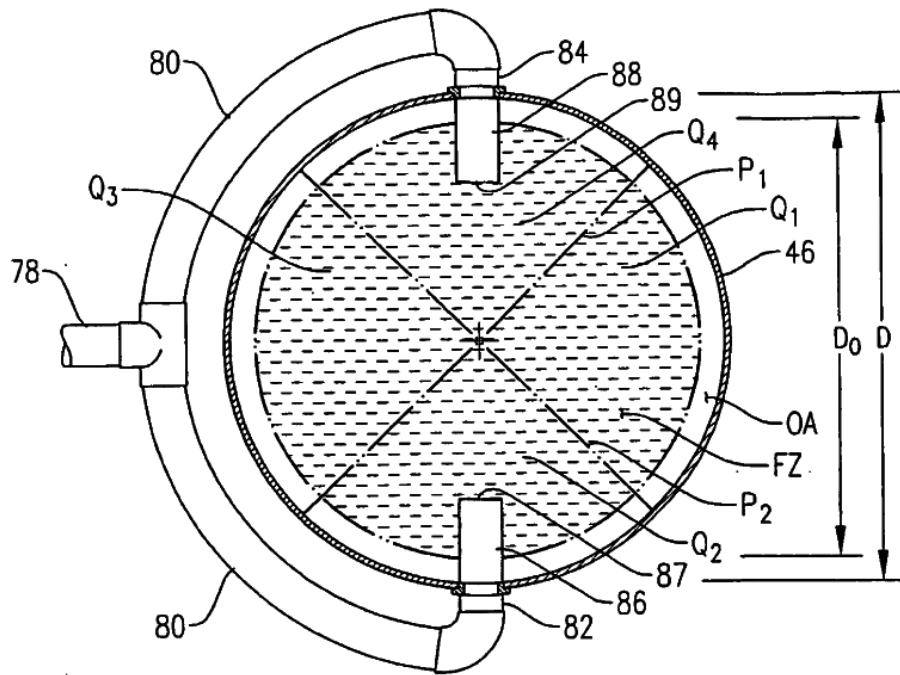


FIG. 7

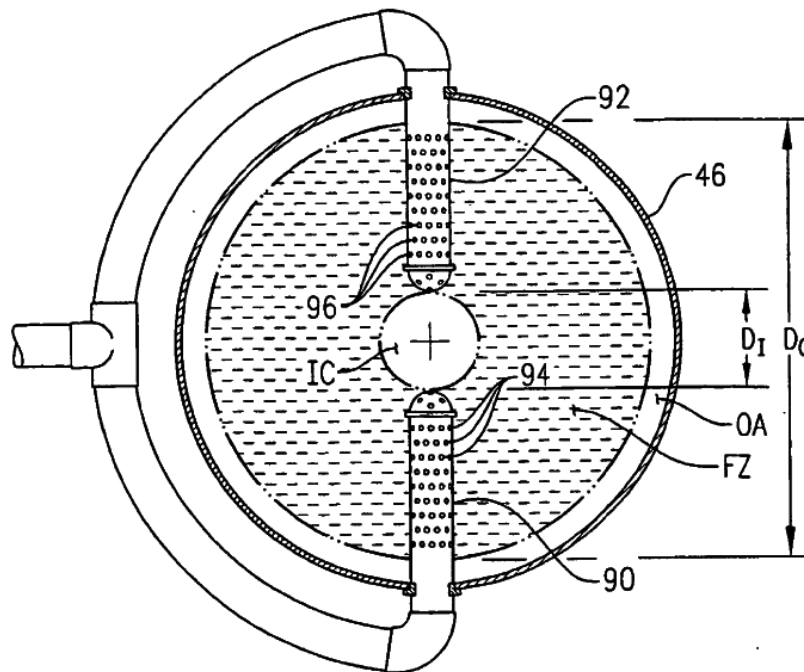


FIG. 8

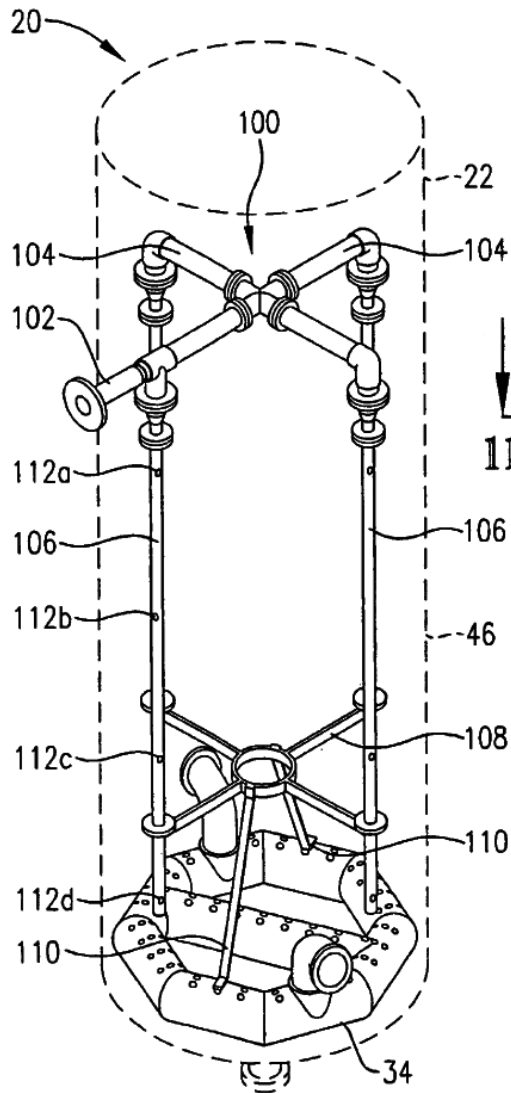


FIG. 9

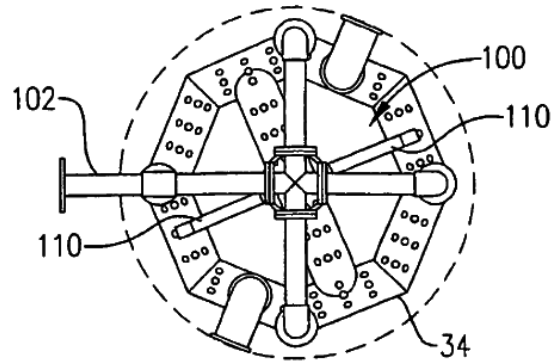


FIG. 11

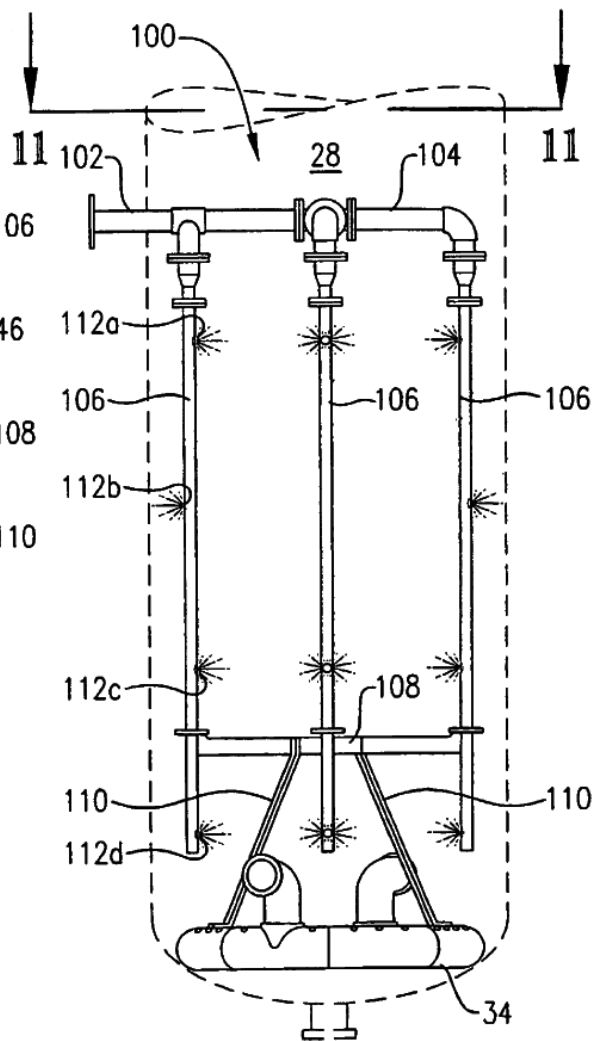


FIG. 10

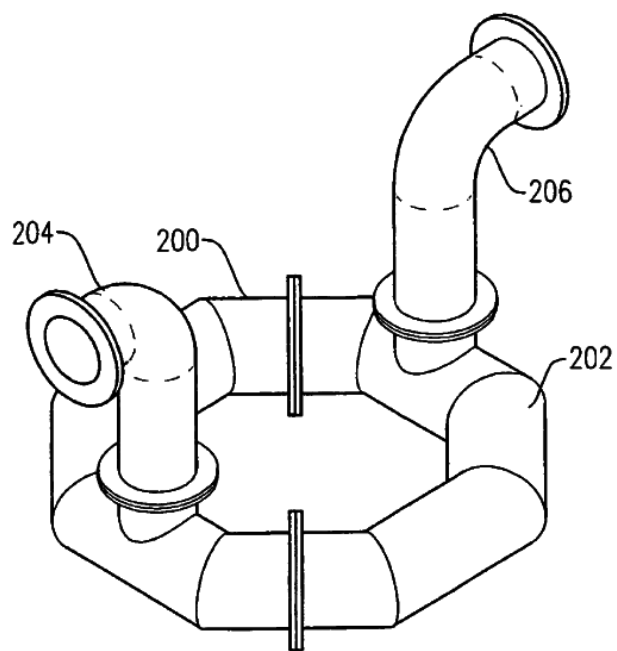


FIG. 12

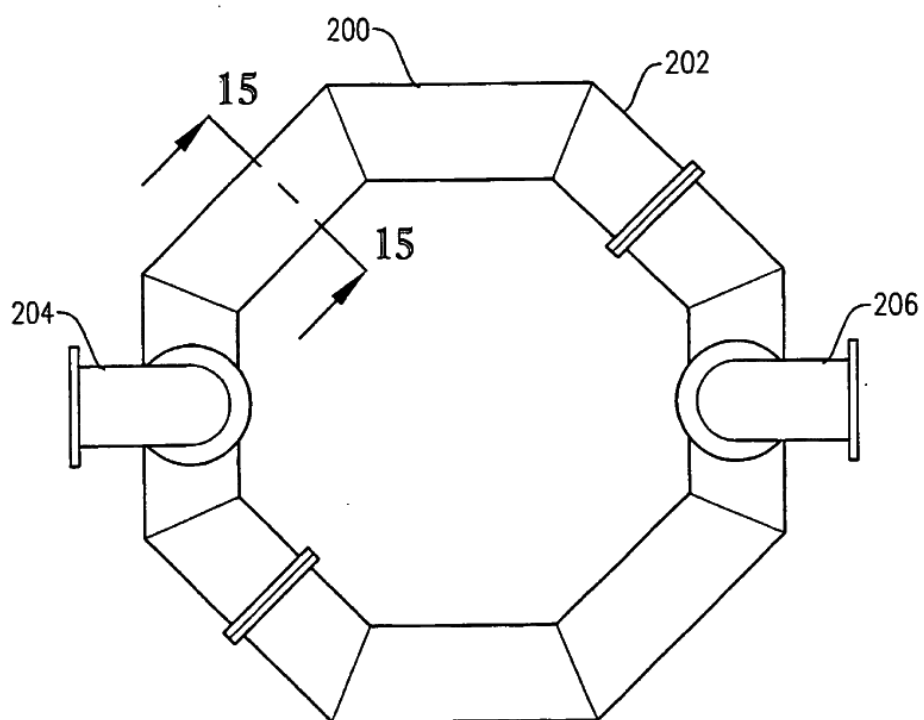


FIG. 13

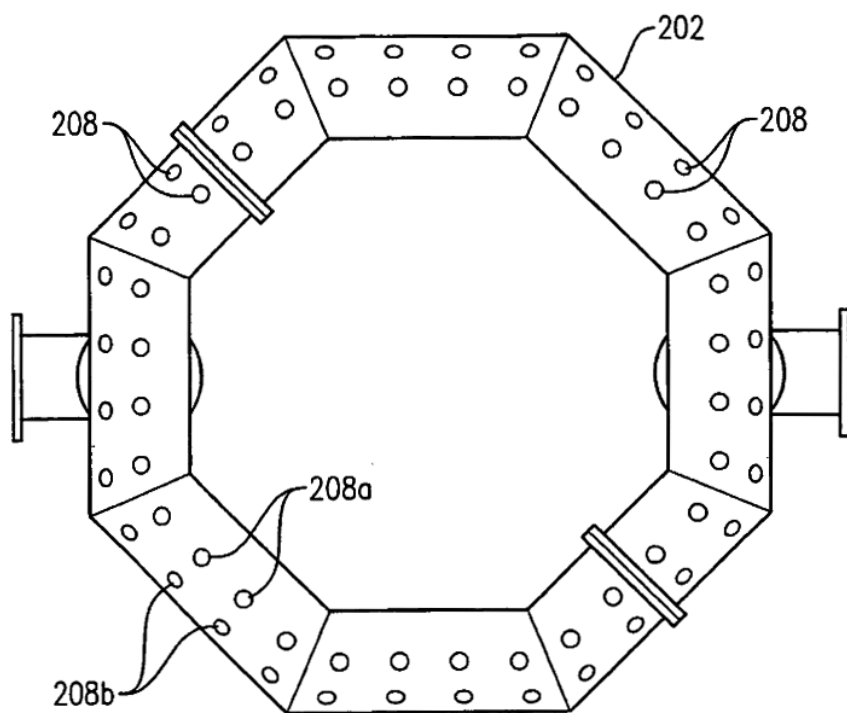


FIG. 14

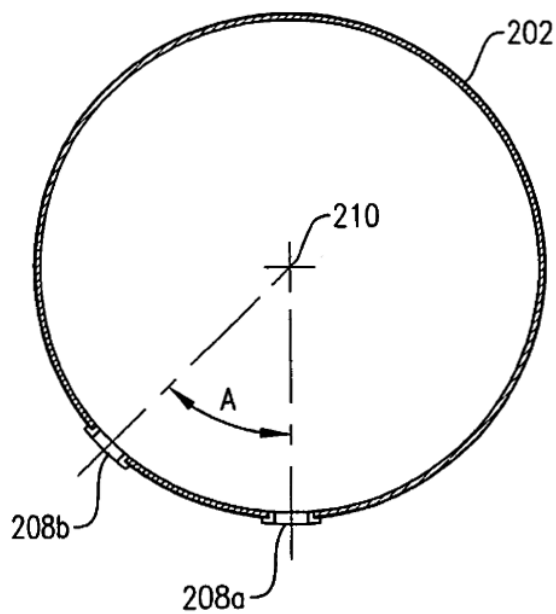


FIG. 15

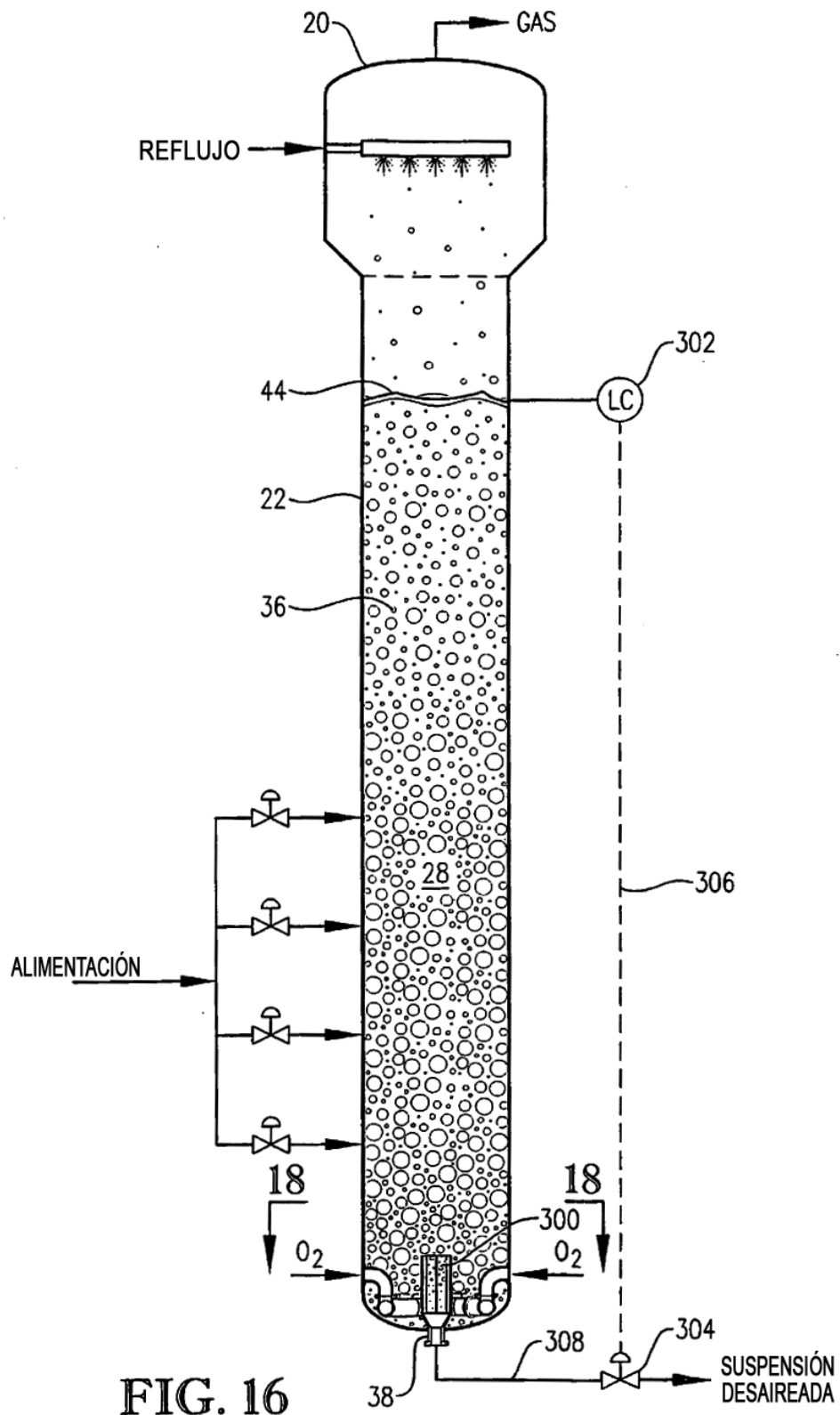
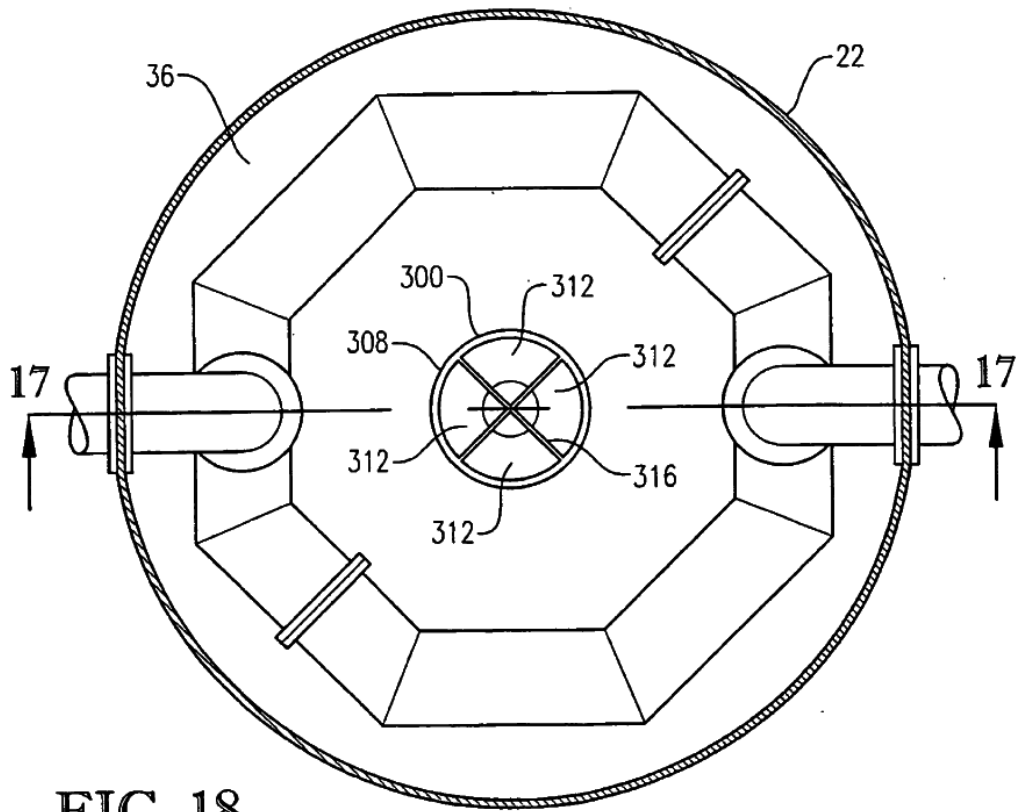
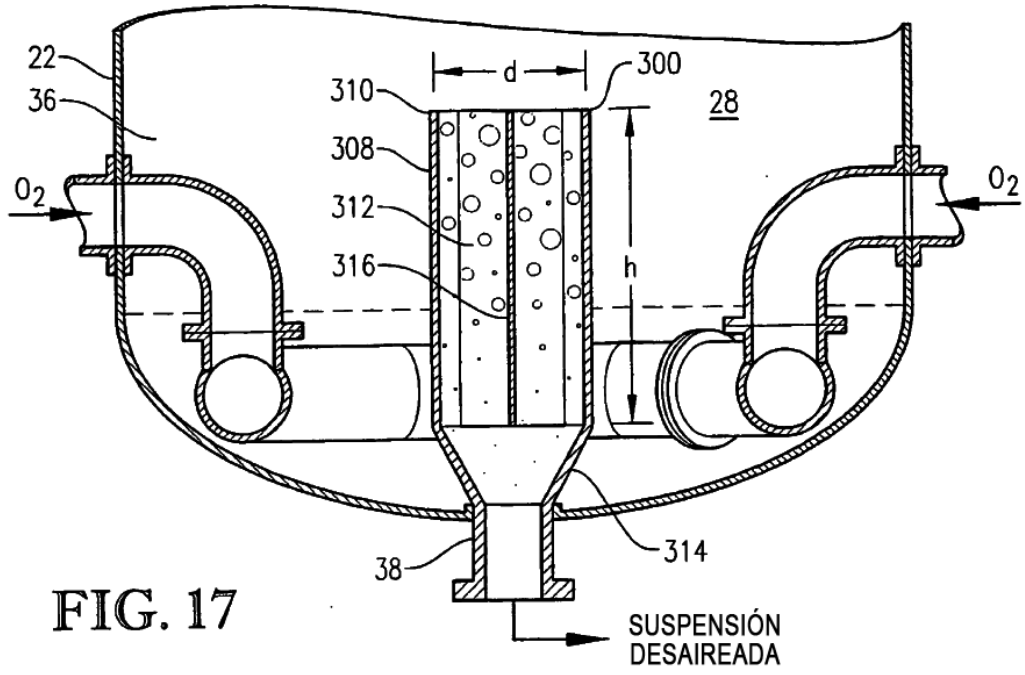


FIG. 16



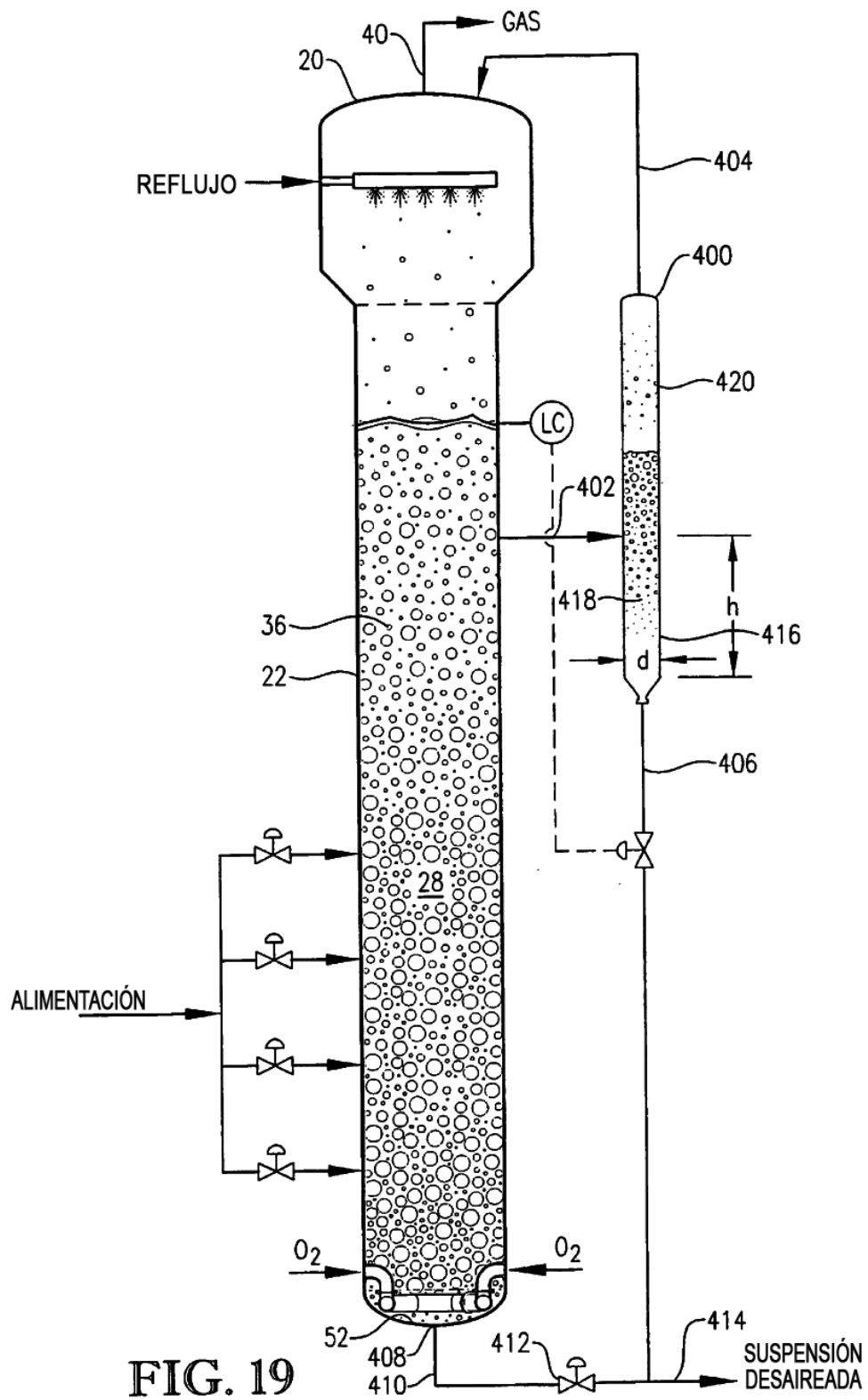


FIG. 19

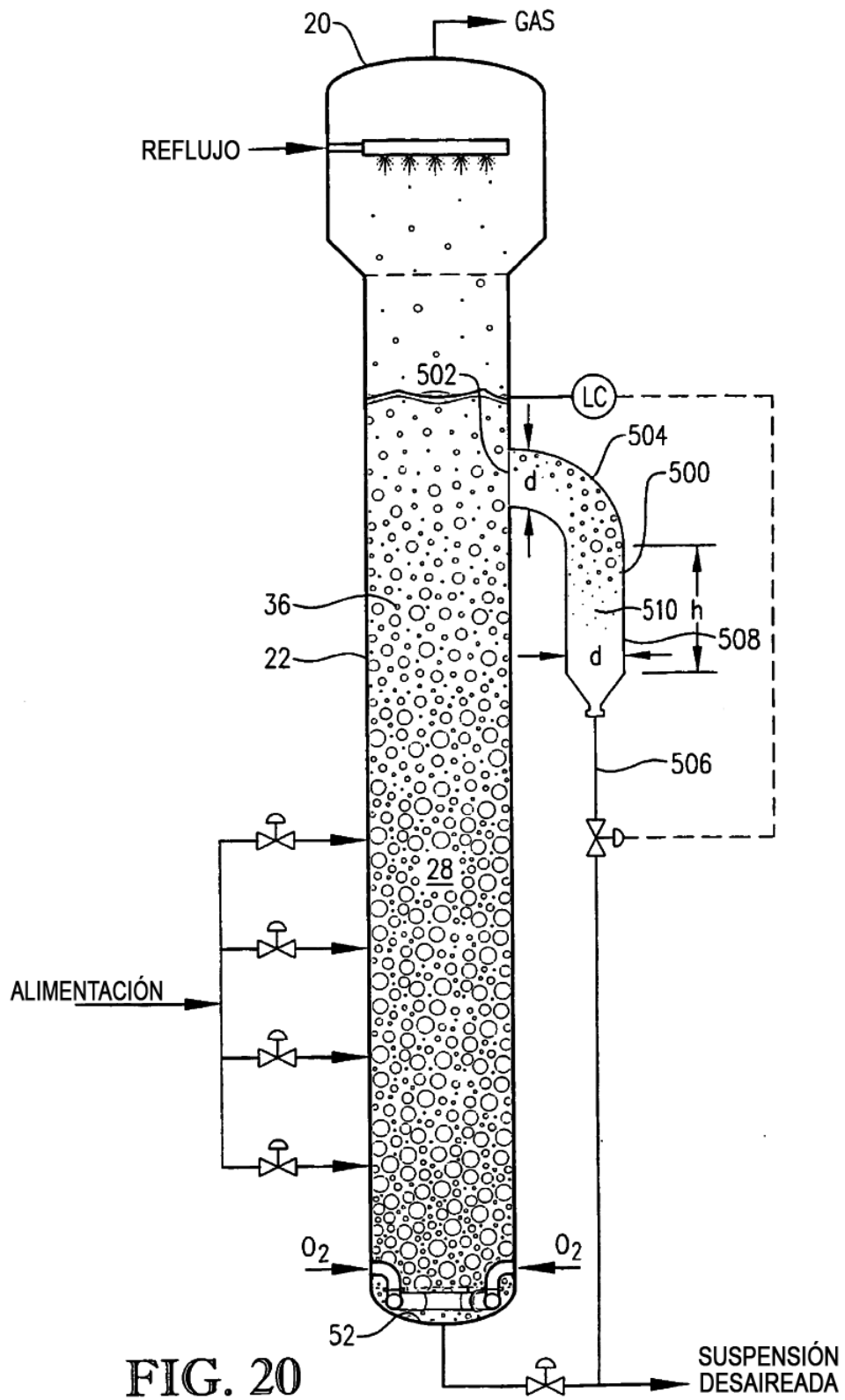


FIG. 20

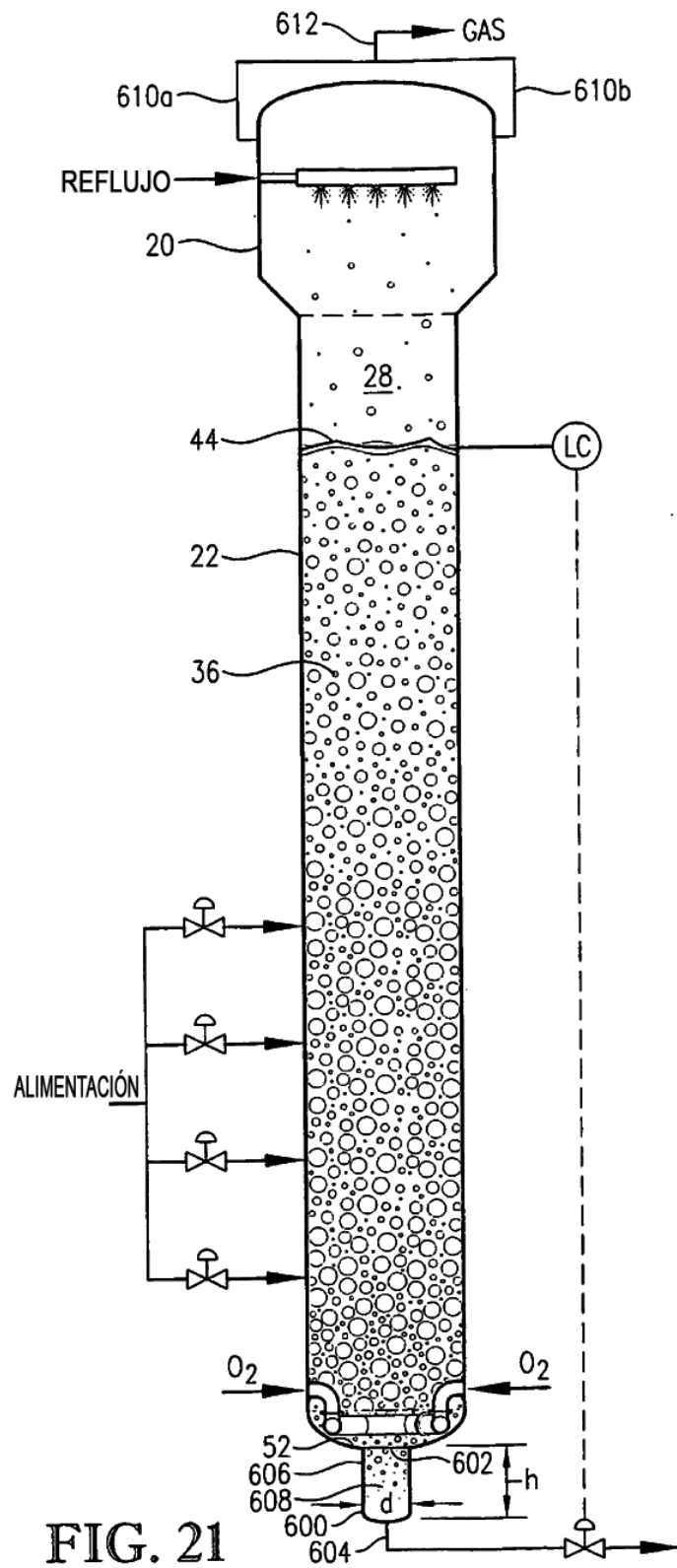


FIG. 21

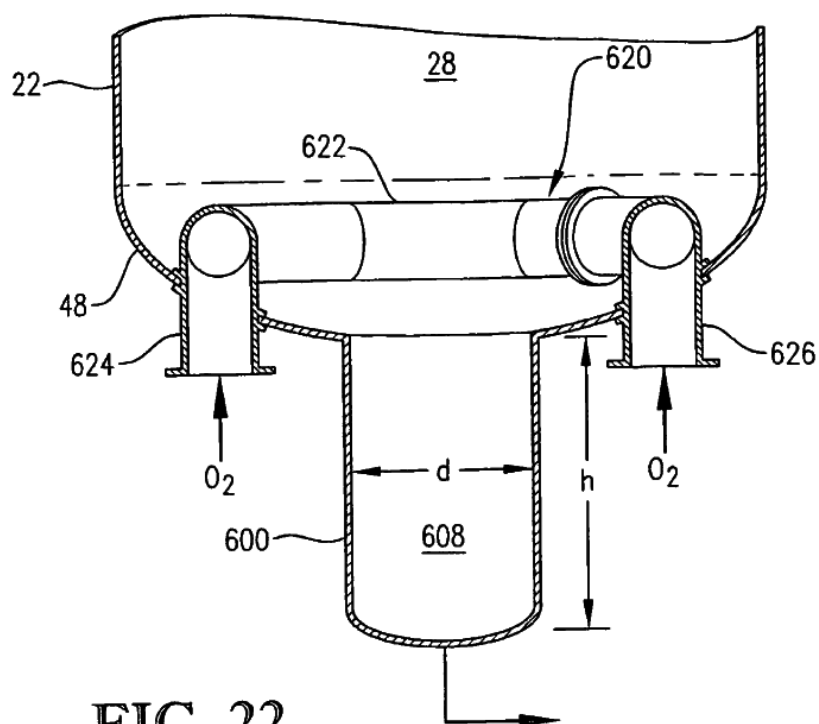


FIG. 22

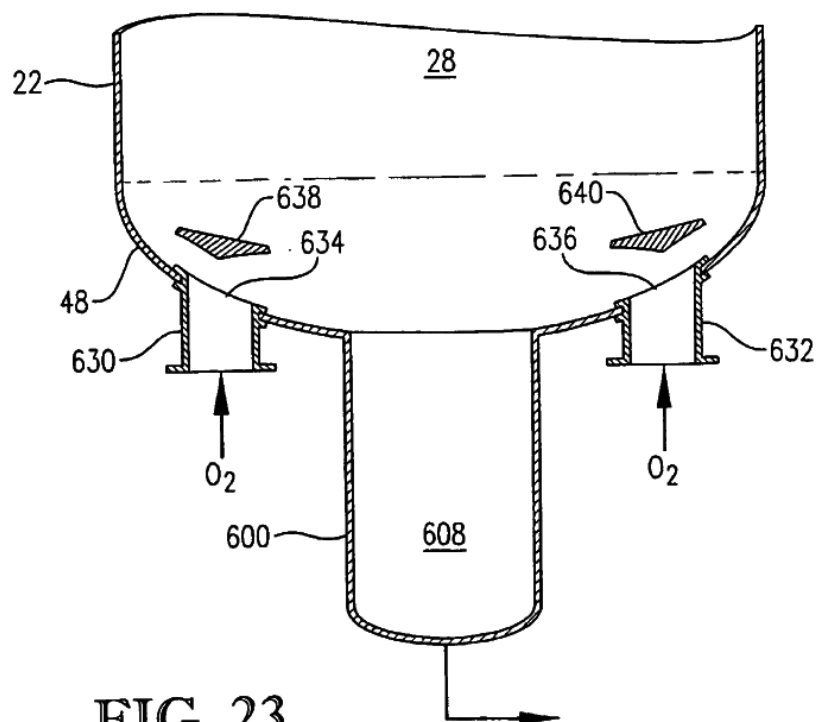


FIG. 23

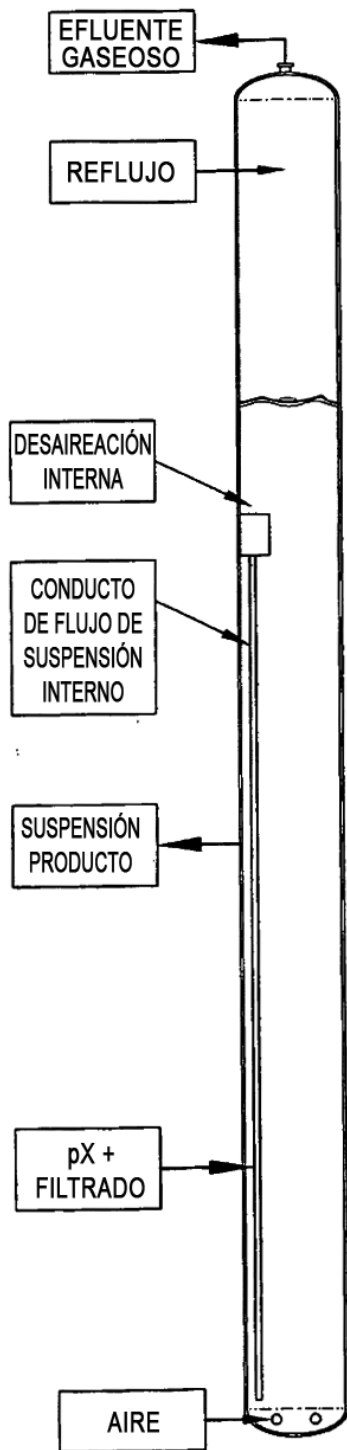


FIG. 24

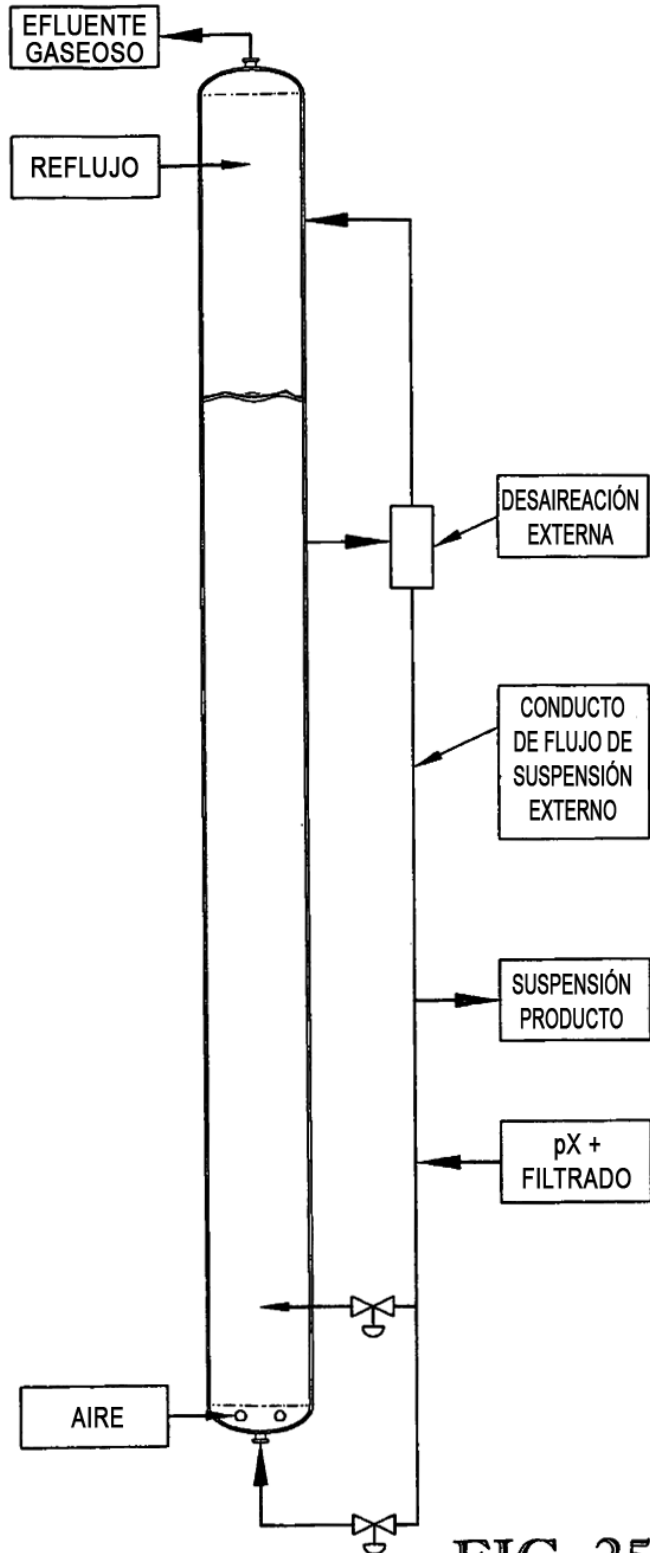
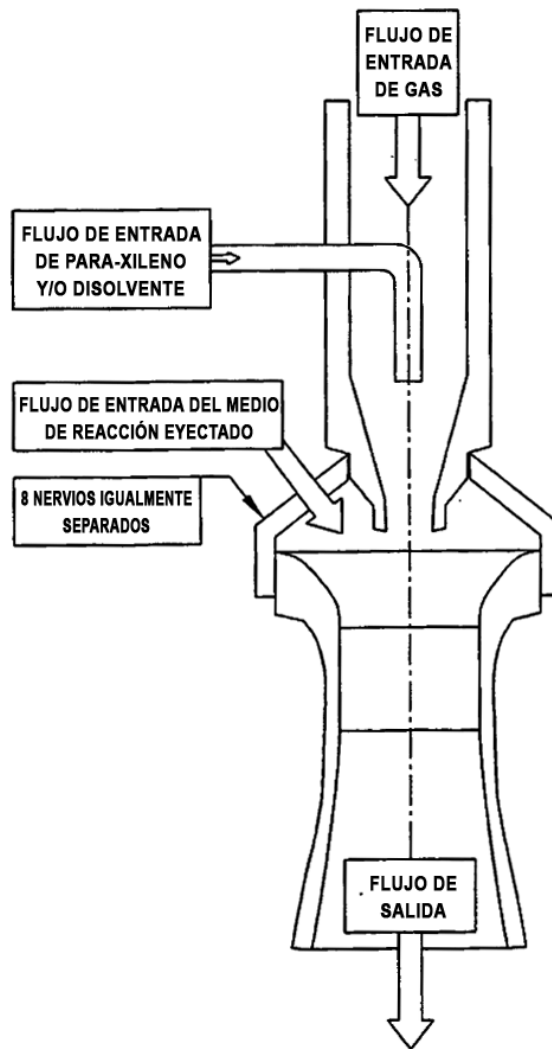
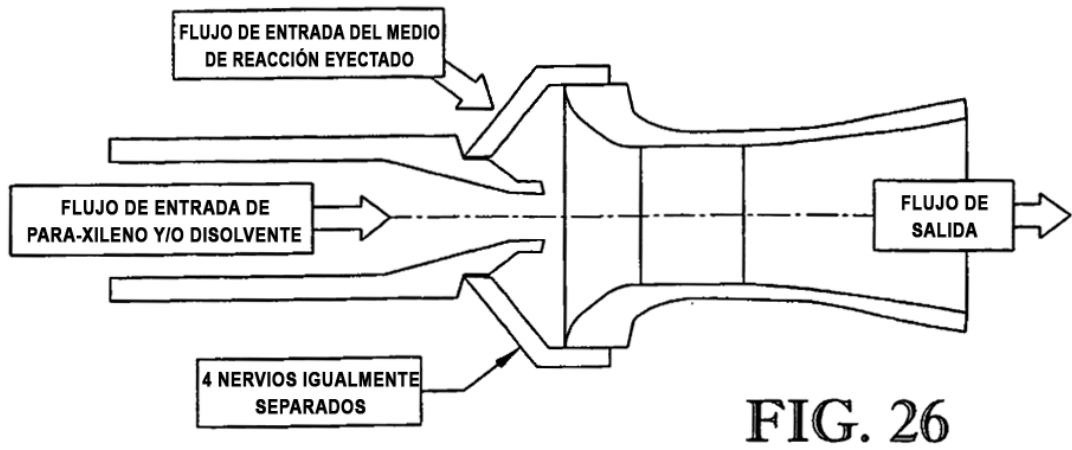


FIG. 25



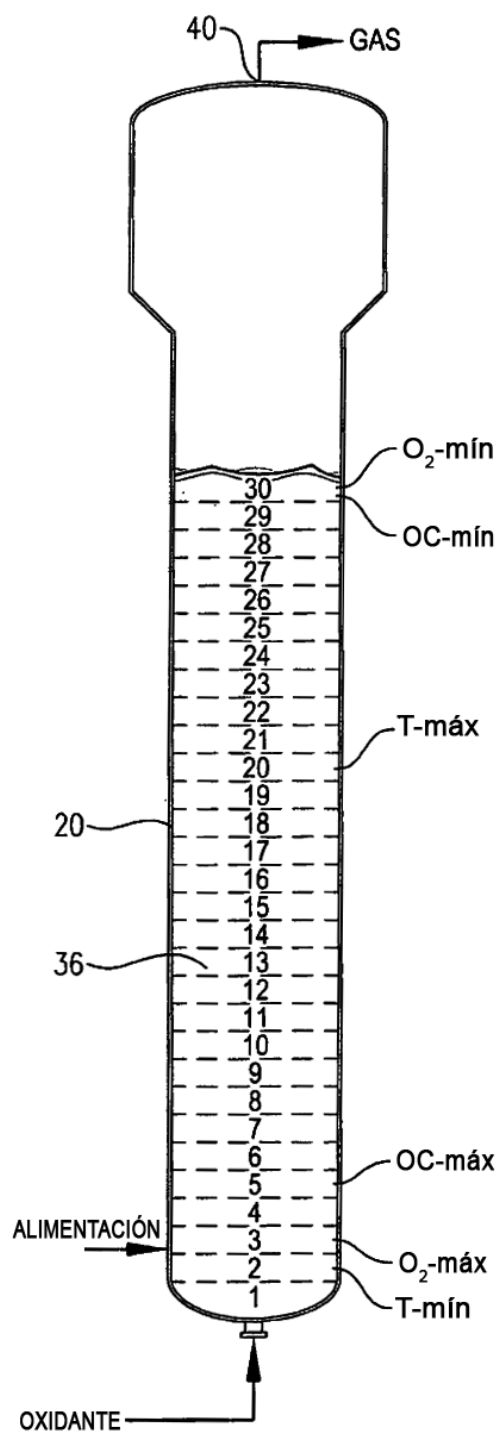


FIG. 28

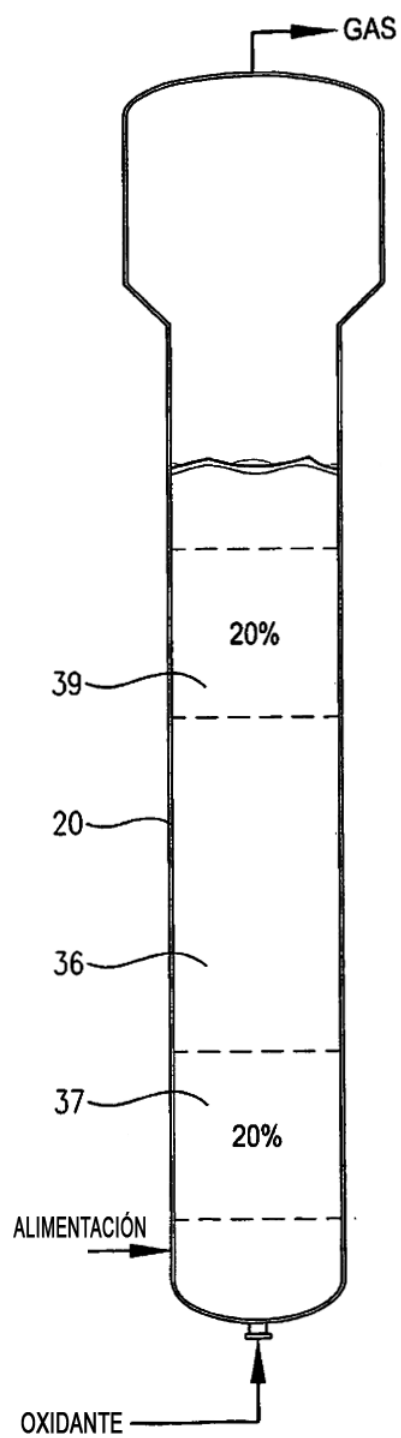


FIG. 29

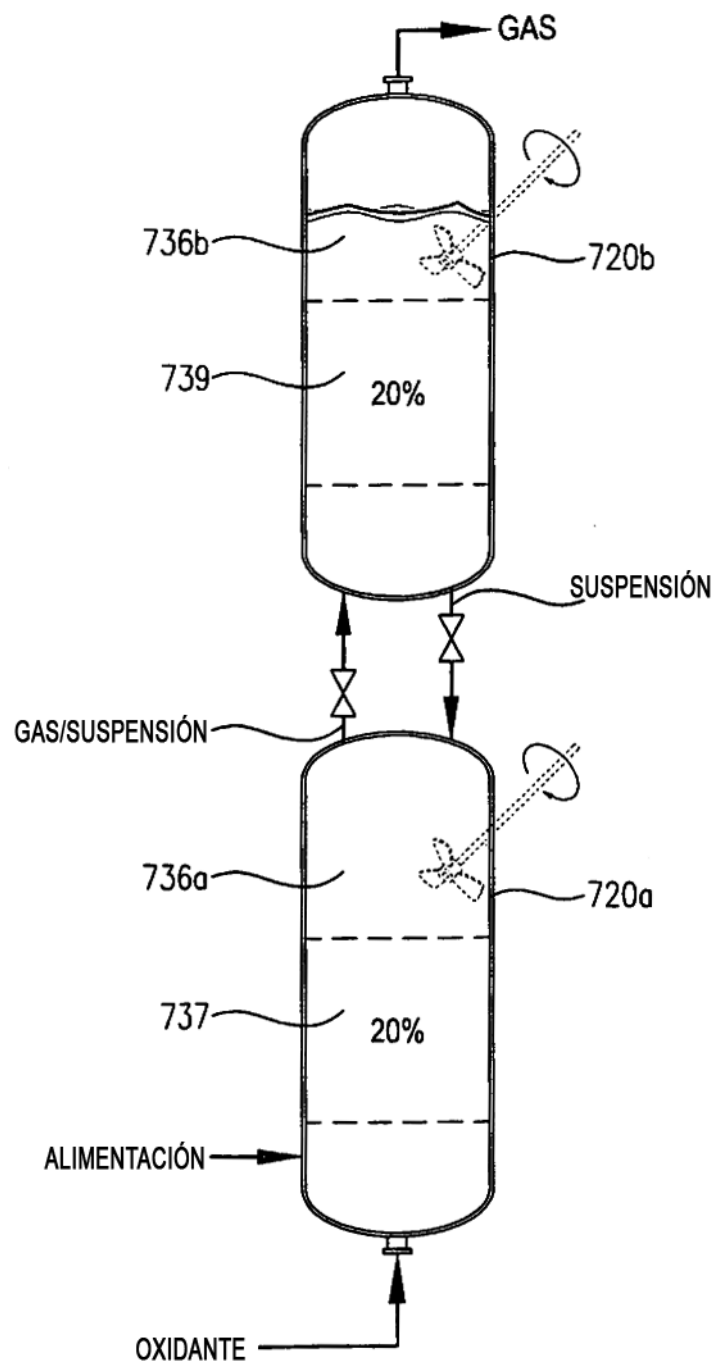


FIG. 30

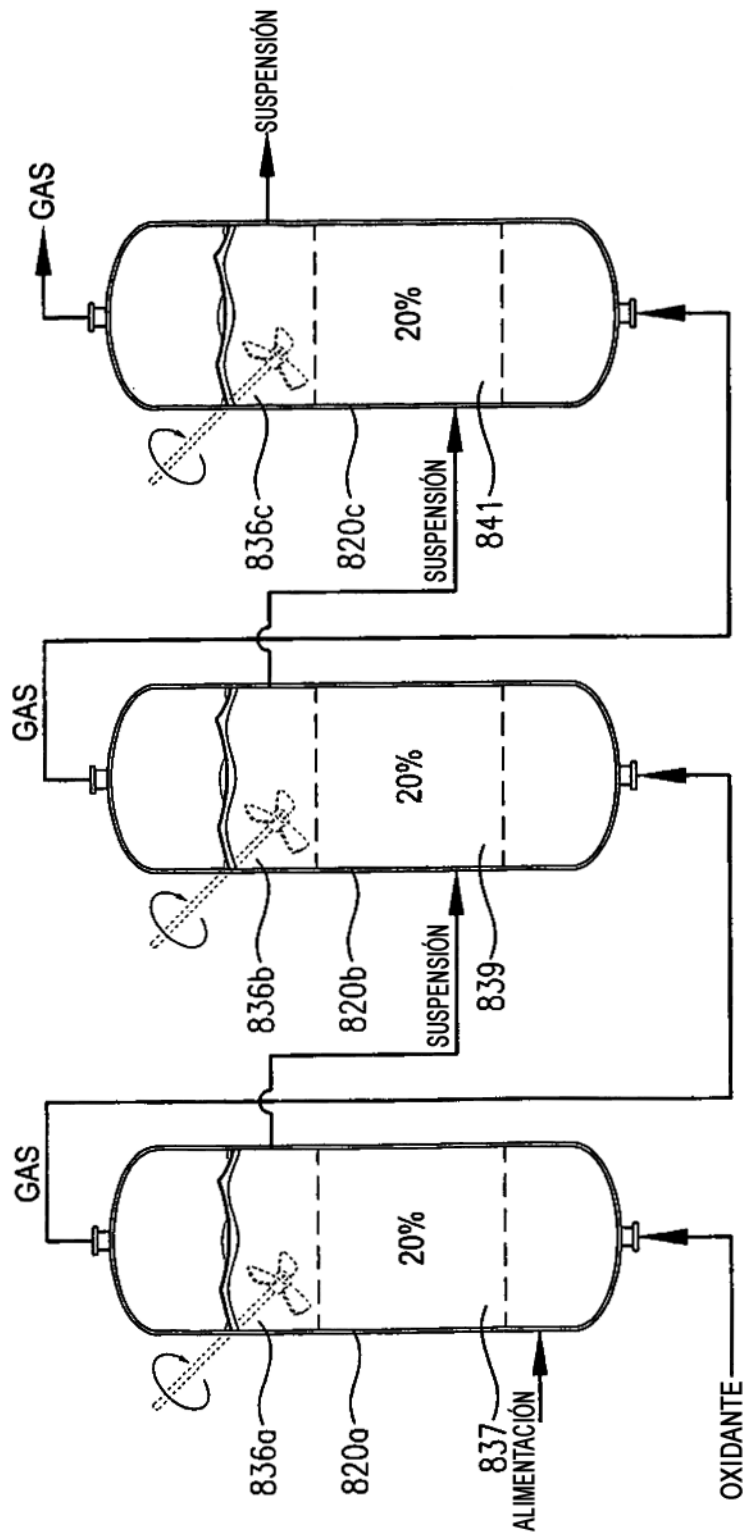


FIG. 31

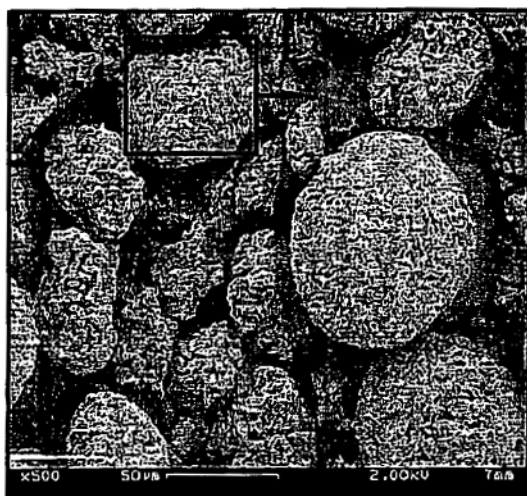


FIG. 32A

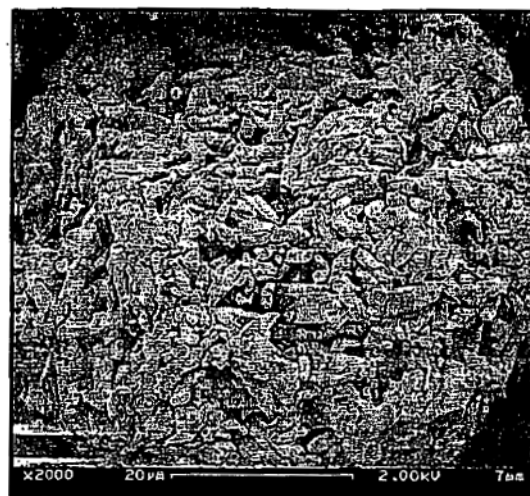


FIG. 32B

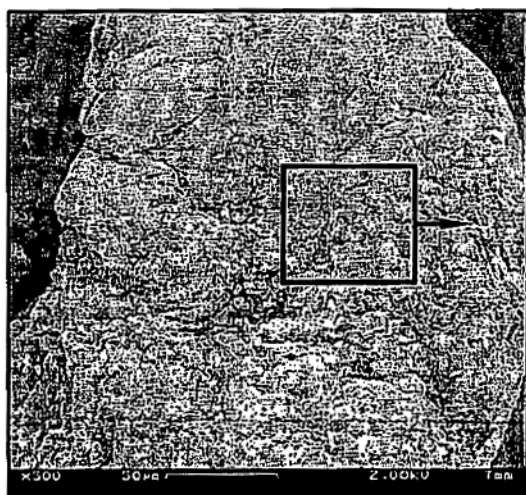


FIG. 33A

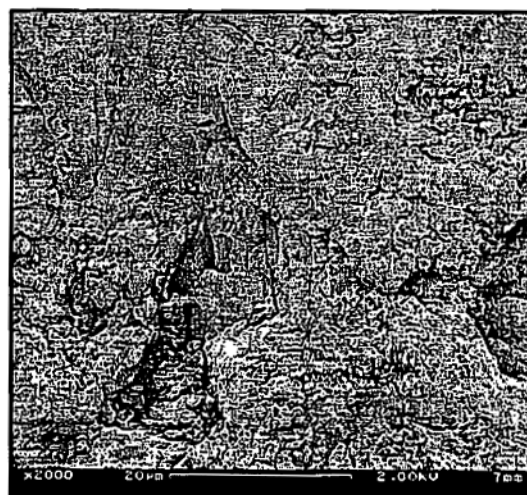


FIG. 33B

