

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 815**

51 Int. Cl.:

B01J 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2006 E 06847796 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 1973642**

54 Título: **Sistema de oxidación con reactor secundario interno**

30 Prioridad:

04.01.2006 US 756137 P
01.03.2006 US 365350

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.06.2014

73 Titular/es:

GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)
Ricardo Margain No. 444 Torre sur, Piso 16 Col.
Valle del Campestre
66265 San Pedro Garza García, Nuevo León, MX

72 Inventor/es:

WONDERS, ALAN, GEORGE;
WOODRUFF, THOMAS, EARL;
SHEPPARD, RONALD, BUFORD y
STRASSER, WAYNE, SCOTT

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 467 815 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Sistema de oxidación con reactor secundario interno

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere generalmente a un procedimiento para la producción de una composición de ácido policarboxílico. 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),
 10 que luego puede someterse a purificación y separación. Otro aspecto de la invención se refiere a un sistema de reactor mejorado que proporciona un procedimiento de oxidación más eficaz y económico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las reacciones de oxidación 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 adípico 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
 20 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
 30 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
 35 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.

Los reactores de oxidación en fase líquida convencionales están equipados con medios de agitación para mezclar el
 40 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
 50 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 la 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 sistema de oxidación capaz de producir 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.

30 OBJETOS DE LA INVENCION

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un sistema 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 INVENCION

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición de ácido policarboxílico, procedimiento que comprende las siguientes etapas: (a) someter una primera porción de un medio de reacción multifásico a oxidación en una primera zona de reacción definida dentro de un recipiente de reacción externo; (b) someter una segunda porción del medio de reacción multifásico a oxidación en una segunda zona de reacción definida dentro de un recipiente de reacción interno, en el que el recipiente de reacción interno está al menos parcialmente dispuesto en el recipiente de reacción externo; y (c) extraer al menos una porción de una fase de suspensión del medio de reacción de la segunda zona de reacción para el posterior procesamiento aguas abajo como se define en la reivindicación 1.

Otra realización de la presente invención se refiere a un reactor de columna de burbujeo. El reactor de columna de burbujeo incluye un recipiente de reacción externo y un recipiente de reacción interno. El recipiente de reacción interno está al menos parcialmente dispuesto en el recipiente de reacción externo. La primera zona de reacción se define dentro del recipiente de reacción externo y fuera del recipiente de reacción interno, y la segunda zona de reacción se define dentro del recipiente de reacción interno. El recipiente de reacción interno define una o más aberturas directas que proporcionan comunicación de líquido directa entre la primera y segunda zonas de reacción. El recipiente de reacción interno tiene una altura máxima (H_i) y menos de aproximadamente el 50 por ciento del área abierta total definida por las aberturas directas está separada más de aproximadamente $0,5H_i$ de la parte superior del recipiente de reacción interno como se define en la reivindicación 17.

10

Realizaciones preferidas de la invención se indican en las reivindicaciones 2-16 y las reivindicaciones 18-25.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15 Realizaciones preferidas de la invención se describen 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 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;

20

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;

25

la FIG. 3 es una vista desde arriba del burbujeador de oxidante de la FIG. 2 que particularmente ilustra que no hay aberturas de descarga 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 la configuración de las aberturas de descarga de oxidante en la parte inferior del burbujeador de oxidante;

30

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 descarga de oxidante en la parte inferior del burbujeador de oxidante;

35

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;

40 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;

45

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;

50

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;

55

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 lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con recipientes de reacción interno y

externo;

la FIG. 13 es una vista en sección a escala ampliada del reactor de columna de burbujeo de la FIG. 12 a lo largo de la línea 13-13, particularmente que ilustra la orientación relativa de los recipientes de reacción interno y externo;

5

la FIG. 14 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo alternativo equipado con recipientes de reacción interno y externo, particularmente que ilustra que el recipiente de reacción externo tiene un diámetro escalonado;

la FIG. 15 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con un reactor de oxidación secundario externo que recibe una suspensión de una corriente lateral en el reactor de oxidación primario;

10

la FIG. 16 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con un reactor de oxidación secundario externo de extremos abiertos que recibe suspensión de una abertura agrandada en el lado del reactor de oxidación primario;

15

la FIG. 17a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una estructura interna para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 17b es una vista en sección del reactor de la FIG. 17a a lo largo de la línea 17b-17b en la FIG. 17a;

20

la FIG. 18a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una primera estructura interna alternativa para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 18b es una vista en sección del reactor de la FIG. 18a a lo largo de la línea 18b-18b en la FIG. 18a;

25

la FIG. 19a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una segunda estructura interna alternativa para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 19b es una vista en sección del reactor de la FIG. 19a a lo largo de la línea 19b-19b en la FIG. 19a;

30

la FIG. 20a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una tercera estructura interna alternativa para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 20b es una vista en sección del reactor de la FIG. 20a a lo largo de la línea 20b-20b en la FIG. 20a;

35

la FIG. 21a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una cuarta estructura interna alternativa para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 21b es una vista en sección del reactor de la FIG. 21a a lo largo de la línea 21 b-21b en la FIG. 21 a;

40

la FIG. 22a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una quinta estructura interna alternativa para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 22b es una vista en sección del reactor de la FIG. 22a a lo largo de la línea 22b-22b en la FIG. 22a;

45

la FIG. 23a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una sexta estructura interna alternativa para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 23b es una vista en sección del reactor de la FIG. 23a a lo largo de la línea 23b-23b en la FIG. 23a;

50

la FIG. 24a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una séptima estructura interna alternativa para potenciar la hidrodinámica del reactor;

la FIG. 24b es una vista en sección del reactor de la FIG. 24a a lo largo de la línea 24b-24b en la FIG. 24a;

55

la FIG. 25a es una vista esquemática de un reactor de columna de burbujeo de diámetro escalonado equipado con una estructura interna que potencia la hidrodinámica;

la FIG. 25b es una vista en sección del reactor de la FIG. 25a a lo largo de la línea 25b-25b en la FIG. 25a;

la FIG. 26 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;

5

la FIG. 27 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;

10 las FIGS. 28A y 29B 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;

15 la FIG. 29A y 29B son vistas ampliadas de un CTA convencionalmente producido que particularmente ilustra que la partícula de CTA convencional tiene un mayor tamaño de partícula, mayor densidad y menor área superficial que la partícula de CTA inventiva de las FIGS. 28A y 28B;

la FIG. 30 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado de una procedimiento de la técnica anterior para preparar ácido tereftálico purificado (PTA); y

20

FIG. 31 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado de un procedimiento para preparar PTA según una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

25

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 agitados. Reactores agitados adecuados incluyen, por ejemplo, reactores agitados de burbujeo (por ejemplo, reactores de columna de burbujeo), reactores mecánicamente agitados (por ejemplo, reactores de 30 taque agitado continuos) y reactores agitados de flujo (por ejemplo, reactores de chorro). En una realización de la invención, la oxidación en fase líquida se lleva a cabo usando al menos un 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 35 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) 40 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 45 eyectores.

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 50 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.

55

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, mientras que la sección 26 de separación define una zona 30 de separación. 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.

15 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 preferentemente comprende al menos un grupo hidrocarbilo. Más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático. Todavía más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático con al menos un grupo hidrocarbilo unido o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido unido o al menos un heteroátomo unido o al menos una función ácido carboxílico (-COOH) unida. Incluso más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático con al menos un grupo hidrocarbilo unido o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido unido comprendiendo cada grupo unido de 1 a 5 átomos de carbono. Incluso todavía más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático que tiene exactamente dos grupos unidos comprendiendo exactamente cada grupo unido un átomo de carbono y consistiendo en grupos metilo y/o grupos metilo sustituidos y/o como máximo un grupo ácido carboxílico. Incluso todavía más preferentemente, el compuesto oxidable es para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, meta-tolualdehído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico y/o acetaldehído. Lo más preferentemente, el compuesto oxidable es para-xileno.

Un "grupo hidrocarbilo", como se define en el presente documento, es al menos un átomo de carbono que está unido solo a átomos de hidrógeno o a otros átomos de carbono. Un "grupo hidrocarbilo sustituido", sustituido como se define en el presente documento, es al menos un átomo de carbono unido a al menos un heteroátomo y a al menos un átomo de hidrógeno. "Heteroátomos", como se define en el presente documento, son todos los átomos distintos de átomos de carbono y de hidrógeno. Los compuestos aromáticos, como se definen en el presente documento, comprenden un anillo aromático, preferentemente que tiene al menos 6 átomos de carbono, incluso más preferentemente que tiene solo átomos de carbono como parte del anillo. Ejemplos adecuados de tales anillos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, benceno, bifenilo, terfenilo, naftaleno, y otros anillos aromáticos condensados basados en carbono.

Si el compuesto oxidable presente en la corriente de alimentación en fase líquida es un compuesto normalmente sólido (es decir, es un sólido a temperatura y presión estándar), se prefiere que el compuesto oxidable esté sustancialmente disuelto en el disolvente cuando se introduce en la zona 28 de reacción. Se prefiere que el punto de ebullición del compuesto oxidable a presión atmosférica sea al menos aproximadamente 50 °C. Más preferentemente, el punto de ebullición del compuesto oxidable esté en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 400 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 125 a 155 °C. La cantidad de compuesto oxidable presente en la alimentación en fase líquida está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40 por ciento en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 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 de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 98 por ciento en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 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 en el tiempo y promedio en volumen. Como se usa en este documento, el término "promedio en 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 de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40 por ciento en moles de oxígeno molecular, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 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 aproximadamente el 21 por ciento en moles de oxígeno molecular y de aproximadamente el 78 a aproximadamente el 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
 5 en el intervalo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 200.000 kilogramos por hora, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 22.000 a aproximadamente 150.000 kilogramos por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 30.000 a 100.000 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
 10 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,
 15 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
 20 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
 25 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
 30 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.

35 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
 40 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.

45 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
 50 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.

55 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.

5 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 en el tiempo superior a 30.000 vatios por metro cuadrado. Además, se prefiere que se elimine menos de aproximadamente el 50 por ciento del calor de reacción promediado en el tiempo del medio 36 de reacción por superficies de intercambio de calor, más preferentemente menos de aproximadamente el 30 por ciento del calor de reacción se elimina por superficies de intercambio de calor, y lo más preferentemente menos del 10 por ciento del calor de reacción se elimina por superficies de intercambio de calor.

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 en 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 aproximadamente 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 aproximadamente 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 a aproximadamente el 3 por ciento en peso en una base en promedio en el tiempo y promedio en volumen. Más preferentemente, la cantidad total de sólidos en el medio 36 de reacción se mantiene en el intervalo de aproximadamente el 5 a 5 aproximadamente el 40 por ciento en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 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 10 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 15 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 20 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.

25 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 30 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 35 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. Las estructuras internas con este tipo de configuración se denomina en el presente documento que tienen una configuración de "no incrustación".

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, la configuración física del reactor 20 de columna de burbujeo ayuda a 40 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 45 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 50 reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 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 aproximadamente 1 a aproximadamente 12 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 metros, todavía más preferentemente 55 en el intervalo de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 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 aproximadamente 6:1 a aproximadamente 30:1. Todavía más preferentemente, la zona 28 de reacción tiene una relación L:D en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 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 en 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 de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 120 por ciento de L, más preferentemente de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 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 aproximadamente 3:1. Más preferentemente, el medio 36 de reacción tiene una relación H:W en el intervalo de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 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 en el tiempo y promedio en volumen del medio 36 de reacción se mantenga 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. La presión de sobrecarga sobre el medio 36 de reacción se mantiene preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares manométricos (barg) (aproximadamente 0,1

MPa a aproximadamente 2 MPa manométricos), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 barg (aproximadamente 0,2 MPa a aproximadamente 1,2 MPa manométricos), y lo más preferentemente en el intervalo de 4 a 8 barg (0,4 a 0,8 MPa manométricos). 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 0,4 a aproximadamente 5 bar (aproximadamente 0,04 MPa a aproximadamente 0,5 MPa), más preferentemente la diferencia de presión está en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3 bar (aproximadamente 0,07 MPa a aproximadamente 0,3 MPa), y lo más preferentemente la diferencia de presión es 1 a 2 bar (0,1 a 0,2 MPa). 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 en 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 aproximadamente 0,3 metros por segundo, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 5 metros por segundo, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 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 aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 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 superior de la zona 28 de reacción a la porción más alta 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 aproximadamente 2:1 a aproximadamente 24:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 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 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 la FIG. 2. Alternativamente, un conducto 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 rigidamente 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. Se prefiere que las secciones de tubería que constituyen los conductos 64a, b de entrada del oxidante y el miembro 60 de anillo 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, se prefiere que sustancialmente no se formen aberturas en la porción superior del anillo 60 del burbujeador.

Como quizás se ilustre mejor en las FIG. 4 y 5, la porción inferior del anillo 60 del burbujeador de oxidante presenta una pluralidad de aberturas 68 de oxidante. Las aberturas 68 de oxidante están preferentemente configuradas de forma que al menos aproximadamente el 1 por ciento del área abierta total definida por las aberturas 68 de oxidante se localice por debajo de la línea 64 central (FIG. 5) del miembro 60 de anillo, en las que la línea 64 central se localiza en la elevación del centroide volumétrico del miembro 60 de anillo. Más preferentemente, al menos aproximadamente el 5 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas 68 de oxidante se localiza por debajo de la línea 64 central, definiéndose al menos aproximadamente el 2 por ciento del área abierta total por las aberturas 68 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo dentro de aproximadamente 30 grados de la vertical. Todavía más preferentemente, al menos aproximadamente el 20 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas 68 de oxidante se localiza por debajo de la línea 64 central, definiéndose al menos aproximadamente el 10 por ciento del área abierta total por las aberturas 68 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo dentro de 30 grados de la vertical. Lo más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas 68 de oxidante se localiza por debajo de la línea 64 central, definiéndose al menos aproximadamente el 40 por ciento del área abierta total por las aberturas 68 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo dentro de 30 grados de la vertical. La fracción del área abierta total definida por todas las aberturas 68 de oxidante que se localizan por encima de la línea 64 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 FIG. 4 y 5, las aberturas 68 de oxidante incluyen aberturas 68a hacia abajo y aberturas 68b inclinadas. Las aberturas 68a hacia abajo están configuradas para descargar la corriente de oxidante generalmente hacia abajo con un ángulo dentro de aproximadamente 30 grados de la vertical, más preferentemente dentro de aproximadamente 15 grados de la vertical, y lo más preferentemente dentro de 5 grados de la vertical. Con referencia ahora a la FIG. 5, las aberturas 68b 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 de la vertical, más preferentemente el ángulo A está en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 grados de la vertical, y lo más preferentemente el ángulo A está en el intervalo de 40 a 50 grados de la vertical.

Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas 68 de oxidante tengan aproximadamente el mismo diámetro. El diámetro de las aberturas 68 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 68 de oxidante en el miembro 60 de anillo está seleccionado para cumplir los criterios de baja caída de presión detallados más adelante. Preferentemente, el número total de aberturas 68 de oxidante formado en el miembro 60 de anillo es al menos aproximadamente 10, más preferentemente el número total de aberturas 68 de oxidante está en el

intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200, y lo más preferentemente el número total de aberturas 68 de oxidante está en el intervalo de 40 a 100.

Aunque las FIG. 1-5 ilustran una configuración muy específica para el burbujeador 34 de oxidante, ahora se observa 5 que puede emplearse una variedad de configuraciones de burbujeador de oxidante para lograr las ventajas descritas en el presente documento. Por ejemplo, un burbujeador de oxidante no necesita necesariamente tener la configuración de miembro de anillo octagonal ilustrada en las FIG. 1-5. 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 10 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 34 de oxidante, se prefiere que el burbujeador de 15 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 en 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 en 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 20 debajo de esa localización vertical. En una realización preferida de la presente invención, la caída de presión promedio en 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.

Opcionalmente, puede proporcionarse un lavado continuo o intermitente al burbujeador 34 de oxidante con un líquido (por ejemplo, ácido acético, agua y/o para-xileno) para prevenir 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 25 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 34 de oxidante, se prefiere que la relación promedio en 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 35 aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1, o incluso en el intervalo de 0,2:1 a 1:1.

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 40 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 45 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. 50 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 55 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 rebanadas 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 en 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 en 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 aproximadamente 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 aproximadamente 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 aproximadamente 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 aproximadamente 0,25H, 0,022L y/o 0,25D del extremo 52 inferior de la zona 28 de reacción. Más preferentemente, Y₁ es inferior a aproximadamente 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 aproximadamente 0,0012H, 0,001L y/o 0,01D; más preferentemente al menos aproximadamente 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 aproximadamente 0,015H, 0,013L y/o 0,15D; más preferentemente inferior a aproximadamente 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.

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 en el tiempo y promedio en volumen de al menos aproximadamente 0,4, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 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.

- 5 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
- 10 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 aproximadamente 0,5D, más preferentemente al menos aproximadamente 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
- 15 oxidante más baja por no más de aproximadamente 0,75H, 0,65L y/o 8D; más preferentemente no más de aproximadamente 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

20 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

25 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 aproximadamente 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

30 reacción se contemplan por una realización preferida de la presente invención. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la alimentación en fase líquida se introduce dentro de aproximadamente 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 aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce dentro de aproximadamente 5D de la localización vertical más baja en la

35 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 aproximadamente el 30 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación se

40 localice dentro de aproximadamente 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 aproximadamente el 50 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación se localiza dentro de aproximadamente 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 aproximadamente el 75 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación se localiza dentro de aproximadamente 5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se

45 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

50 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

55 alimentación respectiva. Además, se prefiere que el reactor 20 de columna de burbujeo se equiepe 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 en 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 aproximadamente 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 FIG. 6 y 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 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. Opcionalmente, las aberturas de alimentación pueden ser boquillas alargadas en vez de simples orificios. Opcionalmente, uno o más aparatos deflectantes del flujo pueden encontrarse fuera del conducto de flujo y en la trayectoria de los fluidos que salen de los mismos en el medio de reacción. Opcionalmente, una abertura próxima al fondo de un conducto de flujo puede dimensionarse para purgar sólidos de dentro del sistema de distribución de la alimentación en fase líquida, tanto continuamente como intermitentemente. Opcionalmente, dispositivos mecánicos tales como válvulas de descarga, válvulas de control, válvulas de flujo en

exceso, válvulas de accionamiento eléctrico y similares pueden usarse tanto para prevenir la entrada de sólidos durante volcados operacionales como para descargar sólidos acumulados de dentro del sistema de distribución de la alimentación en fase líquida.

- 5 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_0 de $0,9D$ y que tiene un diámetro interno D_1 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 FIG. 12 y 13, se ilustra un reactor 200 de columna de burbujeo alternativo que tiene una configuración de reactor en reactor. El reactor 200 de columna de burbujeo incluye un reactor 202 externo y un reactor 204 interno, estando el reactor 204 interno al menos parcialmente dispuesto en el reactor 202 externo. En una realización preferida, tanto los reactores 202 y 204 externo como interno son reactores de columna de burbujeo. Preferentemente, el reactor 202 externo incluye un recipiente 206 de reacción externo y un burbujeador 208 de oxidante externo, mientras que el reactor 204 interno incluye un recipiente 210 de reacción interno y un burbujeador 212 de oxidante interno.

Aunque las FIG. 12 y 13 ilustran el recipiente 210 de reacción interno como que está completamente dispuesto en el recipiente 206 de reacción externo, es posible que el recipiente 210 de reacción interno esté solamente parcialmente dispuesto en el recipiente 206 de reacción externo. Sin embargo, se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 90, 95 o el 100 por cien de la altura del recipiente 210 de reacción interno se localice en el recipiente 206 de reacción externo. Además, se prefiere que una porción de cada recipiente de reacción esté elevada por encima de una porción del otro recipiente de reacción al menos aproximadamente 0,01, 0,2, 1 ó 2 veces el máximo diámetro del recipiente de reacción externo.

En una realización preferida de la presente invención, los recipientes 206 y 210 de reacción externo e interno incluyen cada uno una pared lateral vertical respectiva que tiene una configuración generalmente cilíndrica. Preferentemente, las paredes laterales verticales de los recipientes 206 y 210 de reacción externo e interno son sustancialmente concéntricas y definen una corona entremedias. El recipiente 210 de reacción interno está soportado verticalmente por el recipiente 206 de reacción externo, preferentemente principalmente por soportes verticales entre las porciones inferiores de los recipientes respectivos. Además, el recipiente 210 de reacción interno puede estar soportado por el recipiente 206 de reacción externo mediante una pluralidad de miembros 214 de soporte laterales que se extienden entre la pared lateral vertical de los recipientes 206 y 210 de reacción externo e interno. Preferentemente, tales miembros 214 de soporte laterales tienen una configuración de no incrustación con superficie plana orientada hacia arriba mínima, como se ha definido previamente.

Aunque se prefiere que la pared lateral vertical del recipiente 210 de reacción interno sea sustancialmente cilíndrica, es posible que ciertas porciones de la pared lateral vertical del recipiente 210 de reacción interno sean cóncavas con respecto a una porción adyacente de la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, cualquier porción de la pared lateral vertical del recipiente 210 de reacción interno que sea cóncava con respecto a una porción adyacente de la segunda zona 218 de reacción representa menos de aproximadamente el 25, 10, 5 o el 0,1 por ciento del área superficial total de la pared lateral vertical del recipiente 210 de reacción interno. Preferentemente, la relación de la

altura máxima de la pared lateral vertical del recipiente 210 de reacción interno con respecto a la altura máxima de la pared lateral vertical del recipiente 206 de reacción externo está en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,8:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,3:1 a 0,7:1.

5

El recipiente 206 de reacción externo define en su interior una primera zona 216 de reacción, mientras que el recipiente 210 de reacción interno define en su interior una segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, los recipientes 206 y 210 de reacción externo e interno están alineados verticalmente de forma que el centroide volumétrico de la segunda zona 218 de reacción esté horizontalmente desplazado del centroide volumétrico de la primera zona 216 de reacción menos de aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1 ó 0,01 veces el diámetro horizontal máximo de la primera zona 216 de reacción. Preferentemente, la relación del área de la sección transversal horizontal máxima de la primera zona 216 de reacción con respecto a la segunda zona 218 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,75:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,5:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,05:1 a 0,3:1. Preferentemente, la relación del área de la sección transversal horizontal de la segunda zona 218 de reacción con respecto al área de la sección transversal horizontal de la corona definida entre los recipientes 206 y 210 de reacción externo e interno es al menos aproximadamente 0,02:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 2:1, y lo más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:1, en la que el área de la sección transversal se mide a $\frac{1}{4}$ de altura, $\frac{1}{2}$ de altura y/o $\frac{3}{4}$ de altura de la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 70, 90 o el 100 por cien del volumen de la segunda zona 218 de reacción se localiza en el recipiente 206 de reacción externo. Preferentemente, la relación del volumen de la primera zona 216 de reacción con respecto al volumen de la segunda zona 218 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 8:1 a 30:1. Preferentemente, la primera zona 216 de reacción tiene una relación de altura vertical máxima con respecto al diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1, más preferentemente aproximadamente 6:1 a aproximadamente 20:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 9:1 a 15:1. Preferentemente, la segunda zona 218 de reacción tiene una relación de altura vertical máxima con respecto al diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 30:1. Preferentemente, el diámetro horizontal máximo de la segunda zona 218 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 3 metros. Preferentemente, la altura vertical máxima de la segunda zona 218 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 30 metros. Preferentemente, la relación del diámetro horizontal máximo de la segunda zona 218 de reacción con respecto al diámetro horizontal máximo de la primera zona 216 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,8:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,6:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,2:1 a 0,5:1. Preferentemente, la relación de la altura vertical máxima de la segunda zona 218 de reacción con respecto a la altura vertical máxima de la primera zona 216 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 1:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,3:1 a 0,8:1. Cualquier parámetro (por ejemplo, altura, anchura, área, volumen, disposición horizontal relativa y disposición vertical relativa) especificado en el presente documento para el recipiente 206 de reacción externo y accesorios también debe interpretarse como que se aplican a la primera zona 216 de reacción definida por el recipiente 206 de reacción externo, y viceversa. Además, cualquier parámetro especificado en el presente documento para el recipiente 210 de reacción interno y accesorios también debe interpretarse que se aplica a la segunda zona 218 de reacción definida por el recipiente 210 de reacción interno, y viceversa.

50

Durante la operación del reactor 200 de columna de burbujeo, un medio 220 de reacción multifásico se somete primero a oxidación en la primera zona 216 de reacción y luego se somete a oxidación en la segunda zona 218 de reacción. Así, durante la operación normal, una primera porción del medio 220a de reacción se localiza en la primera zona 216 de reacción, mientras que una segunda porción del medio 220b de reacción se localiza en la segunda zona 218 de reacción. Después de procesarse en la segunda zona 218 de reacción, una fase en suspensión (es decir, fases líquidas y sólidas) del medio 220b de reacción se extrae de la segunda zona 218 de reacción y se descarga del reactor 200 de columna de burbujeo mediante una salida 222 de suspensión para el posterior procesamiento aguas abajo.

55

El reactor 204 interno comprende preferentemente al menos una abertura de gas interna que permite descargar oxígeno molecular adicional en la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, una pluralidad de aberturas de gas internas se definen por el burbujeador 212 de oxidante interno. Las divulgaciones para el burbujeador 34 de oxidante de las FIG. 1-5 también se aplican al burbujeador 212 de oxidante interno para tamaños de conducto y configuraciones, dimensionamiento y configuración de las aberturas, caída de la presión de operación y lavado de líquido. En notable distinción, es preferible localizar el burbujeador 212 de oxidante relativamente más alto con el fin de usar una menor porción del recipiente 210 de reacción interno como zona de desaireación. Por ejemplo, las realizaciones desveladas en el presente documento para la oxidación de para-xileno para formar TPA proporcionan una velocidad de reacción por tiempo espacial enormemente reducida cerca del fondo de la segunda zona 218 de reacción, y esto mitiga los efectos de desaireación sobre la formación de impurezas. El recipiente 210 de reacción interno tiene una altura máxima "H_i". Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o el 100 por cien del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas estén separadas al menos 0,05H_i, 0,1H_i, o 0,25H_i de la parte superior del recipiente 210 de reacción interno. También se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o el 100 por cien del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas estén separadas menos de aproximadamente 0,5H_i, 0,25H_i o 0,1H_i por encima del fondo del recipiente 210 de reacción interno. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o el 100 por cien del área abierta total definida por todas las aberturas de gas interna están separadas al menos aproximadamente 1, 5 ó 10 metros de la parte superior del recipiente 210 de reacción interno y al menos aproximadamente 0,5, 1 ó 2 metros del fondo del recipiente 210 de reacción interno. Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o el 100 por cien del área abierta total definida por todas las aberturas de gas interna se comuniquen directamente con la segunda zona 218 de reacción y no se comuniquen directamente con la primera zona 216 de reacción. Como se usa en el presente documento, el término "área abierta" indica que el área superficial mínima (plana o no plana) que bloquearía una abertura.

En general, el modo en el que las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo se introducen en el reactor 202 externo y el modo en el que el reactor 202 externo es operado son sustancialmente los mismos que se han descrito anteriormente con referencia al reactor 20 de columna de burbujeo de las FIG. 1-11. Sin embargo, una diferencia entre el reactor 202 externo (FIG. 12 y 13) y el reactor 20 de columna de burbujeo (FIG. 1-11) es que el reactor 202 externo no incluye una salida que permita descargar directamente la fase de suspensión del medio 220a de reacción del recipiente 206 de reacción externo para procesamiento aguas abajo. Más bien, el reactor 200 de columna de burbujeo requiere que la fase de suspensión del medio 220a de reacción pase primero por el reactor 204 interno antes de ser descargada del reactor 200 de columna de burbujeo. Como se ha mencionado anteriormente, en la segunda zona 218 de reacción del reactor 204 interno, el medio 220b de reacción se somete a oxidación adicional para ayudar a purificar las fases líquida y/o sólida del medio 220b de reacción.

En un procedimiento en el que el para-xileno se alimenta a la zona 216 de reacción, la fase líquida del medio 220a de reacción que sale de la primera zona 216 de reacción y entra en la segunda zona 218 de reacción normalmente contiene al menos algo de ácido para-toluico. Se prefiere que una porción sustancial del ácido para-toluico que entra en la segunda zona 218 de reacción se oxide en la segunda zona 218 de reacción. Así, se prefiere que la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción sea inferior a la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio 220a/b de reacción que entra en la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción es inferior a aproximadamente el 50, 10 o el 5 por ciento de la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio 220a/b de reacción que entra en la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio 220a/b de reacción que entra en la segunda zona 218 de reacción es al menos aproximadamente 250 ppmw, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 6.000 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 1.000 a 4.000 ppmw. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción es inferior a aproximadamente 1.000, 250 ó 50 ppmw.

El recipiente 210 de reacción interno está equipado con al menos una abertura directa que permite que el medio 220a/b de reacción pase directamente entre la zona 216 de reacción y la segunda zona 218 de reacción. Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas directas en el recipiente 210 de reacción interno se localicen próximas a la parte superior del recipiente 210 de reacción interno. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 90 o el 100 por cien del área abierta total definida por todas las aberturas directas están separadas menos de aproximadamente 0,5H_i, 0,25H_i o 0,1H_i de la parte superior del recipiente 210 de reacción interno. Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 25, 10 o el 1 por ciento del área abierta total definida por las aberturas directas en recipiente 210 de reacción interno está separada más de aproximadamente 0,5H_i, 0,25H_i o 0,1H_i de la parte

superior de recipiente 210 de reacción interno. Lo más preferentemente, la abertura directa definida por el recipiente 210 de reacción interno es una única abertura 224 superior localizada en el extremo más alto del recipiente 210 de reacción interno. La relación del área abierta de la abertura 224 superior con respecto al área de la sección transversal horizontal máxima de la segunda zona 218 de reacción es preferentemente al menos aproximadamente 5 0,1:1, 0,2:1 ó 0,5:1.

Durante la operación normal del reactor 200 de columna de burbujeo, el medio 220 de reacción pasa de la primera zona 216 de reacción, a través de la(s) abertura(s) directa(s) (por ejemplo, la abertura 224 superior) en el recipiente 210 de reacción interno, y a la segunda zona 218 de reacción. En la segunda zona 218 de reacción, la fase de suspensión del medio 220b de reacción se desplaza en una dirección generalmente hacia abajo por la segunda zona 218 de reacción, mientras que la fase gaseosa del medio 220b de reacción se desplaza en una dirección generalmente hacia arriba. Preferentemente, el recipiente 210 de reacción interno define al menos una abertura de descarga que permite que la fase de suspensión salga de la segunda zona 218 de reacción. La fase de suspensión que sale de la abertura de descarga del recipiente 210 de reacción interno sale entonces del reactor 200 de columna de burbujeo mediante la salida 222 de suspensión. Preferentemente, la abertura de descarga se localiza en o próxima al fondo del recipiente 210 de reacción interno. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 90 o el 100 por cien del área abierta total definida por todas las aberturas de descarga en el recipiente 210 de reacción interno se localiza dentro de aproximadamente 0,5H_i, 0,25H_i o 0,1H_i del fondo del recipiente 210 de reacción interno.

20 Como el medio 220b de reacción se procesa en la segunda zona 218 de reacción del reactor 204 interno, se prefiere que la retención de gas del medio 220b de reacción se reduzca a medida que la fase de suspensión del medio 220b de reacción circula hacia abajo por la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, la relación de la retención de gas promediada en el tiempo del medio 220a/b de reacción que entra en la segunda zona 218 de reacción con respecto al medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción es al menos aproximadamente 25 2:1, 10:1 ó 25:1. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo del medio 220a/b de reacción que entra en la segunda zona 218 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,55 a 0,7. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo del medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción es inferior a aproximadamente 0,1, 0,05 ó 0,02. Preferentemente, la relación de la retención de gas promediada en el tiempo del medio 220a de reacción en la primera zona 216 de reacción con respecto al medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción es superior a aproximadamente 1:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 5:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,5:1 a 4:1, en la que los valores de retención de gas se miden a cualquier altura de la primera y segunda zonas 216 y 218 de reacción, a cualquier altura correspondiente de la primera y segunda zonas 216 y 218 de reacción, a ¼ de altura de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción, a ½ de altura de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción, a ¾ de altura de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción, y/o son valores promedio con respecto a las alturas enteras de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo de la porción del medio 220a de reacción en la primera zona 216 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,55 a 0,70, en la que la retención de gas se mide a cualquier altura de la primera zona 216 de reacción, a ¼ de altura de la primera zona 216 de reacción, a ½ de altura de la primera zona 216 de reacción, a ¾ de altura de la primera zona 216 de reacción, y/o es un promedio sobre la altura entera de la primera zona 216 de reacción. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo de la porción de medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,3, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,08 a 0,2, en la que la retención de gas se mide a cualquier altura de la segunda zona 218 de reacción, a ¼ de altura de la segunda zona 218 de reacción y ½ de altura de la segunda zona 218 de reacción, a ¾ de altura de la segunda zona 218 de reacción y/o es un promedio sobre la altura entera de la segunda zona 218 de reacción.

50 La temperatura del medio 220 de reacción es preferentemente aproximadamente la misma en la primera y segunda zonas 216 y 218 de reacción. Preferentemente, tal temperatura está 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. Sin embargo, diferencias de temperatura se forman preferentemente dentro de la primera zona 216 de reacción, que son las mismas que se desvelan en el presente documento con referencia a la FIG. 28. Preferentemente, diferencias de temperatura de las mismas magnitudes también existen dentro de la segunda zona 218 de reacción y también entre la primera zona 216 de reacción y la segunda zona 218 de reacción. Estos gradientes de temperatura adicionales se refieren a la reacción química que se produce en la segunda zona 218 de reacción, la introducción de oxidante adicional a la segunda zona 218 de

reacción y las presiones estáticas existentes en la segunda zona 218 de reacción en comparación con aquellas en la primera zona 216 de reacción. Como se ha desvelado anteriormente, la retención de burbujas es preferentemente mayor en la primera zona 216 de reacción que en la segunda zona 218 de reacción. Así, a elevaciones por debajo de la abertura 224 superior, la presión estática en la zona 216 de reacción es mayor que en la segunda zona 218 de reacción. La magnitud de esta diferencia de presión depende de la magnitud de la densidad del líquido o suspensión y de la diferencia en la retención de burbujas entre las dos zonas de reacción. La magnitud de esta diferencia de presión aumenta a elevaciones muy por debajo de la abertura 224 superior.

En una realización de la presente invención, una porción del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) alimentado al reactor 200 de columna de burbujeo se introduce directamente en la segunda zona 218 de reacción del reactor 204 interno. Sin embargo, se prefiere que al menos aproximadamente el 90, 95, 99 o el 100 por cien en moles del compuesto oxidable total alimentado al reactor 200 de columna de burbujeo se introduzcan en la primera zona 216 de reacción (en vez de la segunda zona 218 de reacción). Preferentemente, la relación molar de la cantidad de compuesto oxidable introducida en la primera zona 216 de reacción con respecto a la cantidad de compuesto oxidable introducida en la segunda zona 218 de reacción es al menos aproximadamente 2:1, 4:1 ó 8:1.

Aunque las FIG. 12 y 13 representan una configuración en la que una porción del oxígeno molecular total alimentado al reactor 200 de columna de burbujeo se introduce en la segunda zona 218 de reacción del reactor 204 interno mediante el burbujeador 212 de oxidante interno, se prefiere que la mayoría del oxígeno molecular total alimentado al reactor 200 de columna de burbujeo se introduzca en la primera zona 216 de reacción, siendo el resto introducido en la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, al menos aproximadamente el 70, 90, 95 o el 98 por ciento en moles del oxígeno molecular total alimentado al reactor 200 de columna de burbujeo se introduce en la primera zona 216 de reacción. Preferentemente, la relación molar de la cantidad de oxígeno molecular introducida en la primera zona 216 de reacción con respecto a la cantidad de oxígeno molecular introducida en la segunda zona 218 de reacción es al menos aproximadamente 2:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 200:1, lo más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 100:1. Aunque es posible que algunos del disolvente y/o compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) se alimenten directamente a la segunda zona 218 de reacción, se prefiere que menos de aproximadamente el 10, 5 o el 1 por ciento en peso de la cantidad total de disolvente y/o compuesto oxidable alimentado al reactor 200 de columna de burbujeo se alimente directamente a la segunda zona 218 de reacción.

El volumen, tiempo de residencia y la tasa espacio-tiempo del medio 220a en la primera zona 216 de reacción del recipiente 206 de reacción externo son preferentemente sustancialmente superiores al volumen, tiempo de residencia y la tasa espacio-tiempo del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción del recipiente 210 de reacción interno. Por tanto, la mayoría del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) alimentado al reactor 200 de columna de burbujeo es preferentemente oxidado en la primera zona 216 de reacción. Preferentemente, al menos aproximadamente el 80, 90 o el 95 por ciento en peso de todo el compuesto oxidable que se oxida en el reactor 200 de columna de burbujeo se oxida en la primera zona 216 de reacción. Se prefiere que la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo del medio 220a de reacción en la primera zona 216 de reacción sea al menos aproximadamente 0,2, 0,4, 0,8 ó 1 metros por segundo, en la que la velocidad superficial del gas se mide a cualquier altura de la primera zona 216 de reacción, a $\frac{1}{4}$ de altura de la primera zona 216 de reacción, a $\frac{1}{2}$ de altura de la primera zona 216 de reacción, a $\frac{3}{4}$ de altura de la primera zona 216 de reacción, y/o es un promedio sobre la altura entera de la primera zona 216 de reacción.

Aunque el medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción puede tener la misma velocidad superficial del gas que el medio 220a de reacción en la primera zona 216 de reacción, se prefiere que la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción sea inferior a la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo y promediada en el volumen del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción. Esta velocidad superficial del gas reducida en la segunda zona 218 de reacción se hace posible, por ejemplo, por la reducida demanda de oxígeno molecular en la segunda zona 218 de reacción en comparación con la primera zona 216 de reacción. Preferentemente, la relación de la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo del medio 220a de reacción en la primera zona 216 de reacción con respecto al medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción es al menos aproximadamente 1,25:1, 2:1 ó 5:1, en la que las velocidades superficiales del gas se miden a cualquier altura de la primera y segunda zonas 216 y 218 de reacción, a cualquier altura correspondiente de la primera y segunda zonas 216 y 218 de reacción, a $\frac{1}{4}$ de altura de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción, a $\frac{1}{2}$ de altura de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción, a $\frac{3}{4}$ de altura de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción, y/o son valores promedio con respecto a las alturas enteras de la primera y/o segunda zonas 216 y 218 de reacción. Preferentemente, la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo y promediada en el volumen del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de

reacción es inferior a aproximadamente 0,2, 0,1 ó 0,06 metros por segundo, en la que la velocidad superficial del gas se mide a cualquier altura de la segunda zona 218 de reacción, a $\frac{1}{4}$ de altura de la segunda zona 218 de reacción, a $\frac{1}{2}$ de altura de la segunda zona 218 de reacción, a $\frac{3}{4}$ de altura de la segunda zona 218 de reacción, y/o es un promedio sobre la altura entera de la segunda zona 218 de reacción. Con estas menores velocidades superficiales del gas puede hacerse que el flujo descendente de la fase de suspensión del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción se mueva direccionalmente hacia el flujo pistón. Por ejemplo, durante la oxidación de para-xileno para formar TPA, el gradiente vertical relativo de la concentración en fase líquida de ácido para-toluico puede ser mucho mayor en la segunda zona 218 de reacción que en la primera zona 216 de reacción. Esto es pese que la segunda zona 218 de reacción es una columna de burbujeo que tiene mezcla axial de composiciones líquidas y de suspensión. La velocidad superficial promediada en el tiempo de la fase de suspensión (sólido + líquido) y la fase líquida del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción son preferentemente inferiores a aproximadamente 0,2, 0,1 ó 0,06 metros por segundo, en la que la velocidad superficial se mide a cualquier altura de la segunda zona 218 de reacción, a $\frac{1}{4}$ de altura de la segunda zona 218 de reacción, a $\frac{1}{2}$ de altura de la segunda zona 218 de reacción, a $\frac{3}{4}$ de altura de la segunda zona 218 de reacción, y/o es un promedio sobre la altura entera de la segunda zona 218 de reacción.

En una realización de la presente invención, el reactor 200 de columna de burbujeo es operado de un modo que permita la sedimentación de sólidos en el reactor 204 interno. Si se desea sedimentación de sólidos, se prefiere que la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo y promediada en el volumen del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción sea inferior a aproximadamente 0,05, 0,03 ó 0,01 metros por segundo. Además, si se desea sedimentación de sólidos, se prefiere que la velocidad superficial promediada en el tiempo y promediada en el volumen de las fases en suspensión y líquida del medio 220b de reacción en la segunda zona 218 de reacción sea inferior a aproximadamente 0,01, 0,005 ó 0,001 metros por segundo.

Aunque es posible que algo de la fase de suspensión que sale del reactor 204 interno sea directamente recirculado a la primera zona 216 de reacción sin más procesamiento aguas abajo, se prefiere minimizar la recirculación directa del medio 220b de reacción de las elevaciones inferiores de la segunda zona 218 de reacción a la primera zona 216 de reacción. Preferentemente, la masa del medio 220b de reacción (fases sólida, líquida y gaseosa) que sale del 25 por ciento inferior del volumen de la segunda zona 218 de reacción y se recircula directamente a la primera zona 216 de reacción sin más procesamiento aguas abajo es inferior a 10, 1 ó 0,1 veces la masa (fases sólida, líquida y gaseosa) del medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción y se somete más adelante a procesamiento aguas abajo. Preferentemente, la masa del medio 220b de reacción que sale del 50 por ciento inferior del volumen de la segunda zona 218 de reacción y se recircula directamente a la primera zona 216 de reacción sin más procesamiento aguas abajo es inferior a 20, 2 ó 0,2 veces la masa del medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción y más adelante se somete a procesamiento aguas abajo. Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 75 o el 90 por ciento en peso de la fase líquida del medio 220b de reacción que sale de la segunda zona 218 de reacción mediante las aberturas en el 90, 60, 50 o el 5 por ciento inferior del volumen de la segunda zona 218 de reacción se introduce en la primera zona 216 de reacción en el plazo de 60, 20, 5 ó 1 minutos después de que salga de la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, la fase líquida del medio 220b de reacción localizada en la segunda zona 218 de reacción tiene un tiempo de residencia promediado en la masa en la segunda zona 218 de reacción de al menos aproximadamente 1 minuto, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 minutos, y lo más preferentemente en el intervalo de 5 a 30 minutos. Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 75 o el 90 por ciento en peso de la fase líquida del medio 220a/b de reacción introducida a la segunda zona 218 de reacción entra en la segunda zona 218 de reacción en el 90, 60 o el 30 por ciento inferior del volumen de la segunda zona 218 de reacción. Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 75 o el 90 por ciento en peso de la fase líquida total del medio 220a/b de reacción introducida como una corriente de alimentación en fase líquida en la primera zona 216 de reacción entra en la primera zona 216 de reacción en el plazo de 60, 20, 5 ó 1 minutos después de ser extraída de la segunda zona 218 de reacción mediante la salida 222 de suspensión. Preferentemente, al menos aproximadamente el 75, 90, 95 o el 99 por ciento en peso de la fase líquida del medio 220b de reacción extraída de la segunda zona 218 de reacción sale de segunda zona 218 de reacción mediante aberturas en el 90, 60, 30 o el 5 por ciento inferior del volumen de la segunda zona 218 de reacción.

El diseño del reactor 200 de columna de burbujeo reactor en reactor puede variarse de muchas formas sin apartarse del ámbito de la presente invención. Por ejemplo, el recipiente 210 de reacción interno puede tener una mayor altura que el recipiente 206 de reacción externo si el recipiente 210 de reacción interno se extiende por debajo del extremo inferior del recipiente 206 de reacción externo. Los recipientes 206 y 210 de reacción externo e interno pueden ser cilíndricos como se ilustra, o pueden tener otra forma. Los recipientes 206 y 210 de reacción externo e interno no necesitan ser axisimétricos, axialmente verticales o concéntricos. La fase gaseosa que sale del reactor 204 interno

puede guiarse fuera del reactor 200 de columna de burbujeo sin combinarse con el medio 220a de reacción en la primera zona 216 de reacción. Sin embargo, para seguridad de la flamabilidad, se desea limitar los volúmenes de bolsas de gas atrapadas a menos de aproximadamente 10, 2 ó 1 metros cúbicos. Además, la fase en suspensión que sale del reactor 204 interno no necesita salir por una única abertura de suspensión en el fondo del recipiente 5 210 de reacción interno. La fase de suspensión puede salir del reactor 200 de columna de burbujeo por una salida lateral en una pared lateral que contiene presión del reactor 202 externo.

Con referencia ahora a la FIG. 14, se ilustra un reactor 300 de columna de burbujeo que tiene una configuración de reactor en reactor y diámetro escalonado. El reactor 300 de columna de burbujeo comprende un reactor 302 externo 10 y un reactor 304 interno. El reactor 302 externo incluye un recipiente 306 de reacción externo que tiene una sección 306a inferior ancha y una sección 306b superior estrecha. Preferentemente, el diámetro de la sección 306b superior estrecha es más pequeño que el diámetro de la sección 306a inferior ancha. Con la excepción de la configuración del diámetro escalonado del recipiente de reacción externo, el reactor 300 de columna de burbujeo de la FIG. 14 está preferentemente configurado y opera sustancialmente de la misma forma que el reactor 200 de columna de 15 burbujeo de las FIG. 12 y 13, descritos anteriormente.

Con referencia ahora a la FIG. 15, se ilustra un sistema 400 de reactor que comprende un reactor 402 de oxidación primario y un reactor 404 de oxidación secundario. El reactor 402 de oxidación primario está preferentemente configurado y opera sustancialmente de la misma forma que el reactor 202 externo de las FIG. 12 y 13. El reactor 20 404 de oxidación secundario está preferentemente configurado y opera sustancialmente de la misma forma que el reactor 204 interno de las FIG. 12 y 13. Sin embargo, la diferencia principal entre el sistema 400 de reactor de la FIG. 15 y el reactor 200 de columna de burbujeo de las FIG. 12 y 13 es que el reactor 404 de oxidación secundario del sistema 400 de reactor está localizado fuera del reactor 402 de oxidación primario. En el sistema 400 de reacción de la FIG. 15, un conducto 405 de entrada se emplea para transferir una porción del medio de reacción 420 del 25 reactor 402 de oxidación primario al reactor 404 de oxidación secundario. Además, se usa un conducto 407 de salida para transferir los gases de cabeza de la parte superior del reactor 404 de oxidación secundario al reactor 402 de oxidación primario.

Durante la operación normal del sistema 400 de reacción, el medio 420 de reacción se somete primero a oxidación 30 en una zona 416 de reacción primaria del reactor 402 de oxidación primario. El medio 420a de reacción se extrae entonces de la zona 416 de reacción primaria y se transfiere a una zona 418 de reacción secundaria mediante el conducto 405. En la zona 418 de reacción secundaria, las fases líquida y/o sólida del medio 420b de reacción se someten a oxidación adicional. Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o el 99 por ciento en peso de las fases líquida y/o sólida extraídas de la zona 416 de reacción primaria se procesen en la zona 416 de reacción 35 secundaria. Los gases de cabeza salen de una salida de gases superior del reactor 404 de oxidación secundario y se transfieren de nuevo al reactor 402 de oxidación primario mediante el conducto 407. Una fase de suspensión del medio 420b de reacción sale de una salida 422 de suspensión inferior del reactor 404 de oxidación secundario y se somete más adelante a más procesamiento aguas abajo.

40 El conducto 405 de entrada puede unirse al reactor 402 de oxidación primario a cualquier altura. Aunque no se muestra en la FIG. 15, el medio 420 de reacción puede bombearse mecánicamente a la zona 418 de reacción secundaria si se desea. Sin embargo, es más preferible usar el cabezal de elevación (gravedad) para transferir el medio 420 de reacción de la zona 416 de reacción primaria mediante el conducto 405 de entrada y en la zona 418 de reacción secundaria. Por consiguiente, es preferible que el conducto 405 de entrada esté conectado en un 45 extremo al 50, 30, 20 o el 10 por ciento superior de la altura total y/o volumen de la zona 416 de reacción primaria. Preferentemente, el otro extremo del conducto 405 de entrada está unido al 30, 20, 10 o el 5 por ciento superior de la altura total y/o volumen de la zona 418 de reacción secundaria. Preferentemente, el conducto 405 de entrada es horizontal y/o está inclinado hacia abajo del reactor 402 de oxidación primario hacia el reactor 404 de oxidación secundario. El conducto 407 de salida puede unirse a cualquier elevación en el reactor 404 de oxidación secundario, 50 pero es preferible que el conducto 407 de salida esté conectado al reactor 404 de oxidación secundario por encima de la elevación de unión del conducto 405 de entrada. Más preferentemente, el conducto 407 de salida se une a la parte superior del reactor 404 de oxidación secundario. El conducto 407 de salida se une preferentemente al reactor 402 de oxidación primario por encima de la elevación de unión del conducto 405 de entrada. Más preferentemente, el conducto 407 de salida se une al 30, 20, 10 o el 5 por ciento superior de la altura total y/o volumen de la zona 416 55 de reacción primaria. Preferentemente, el conducto 407 de salida es horizontal y/o está inclinado hacia abajo desde el reactor 404 de oxidación secundario de reacción hacia el reactor 402 de oxidación primario. Aunque no se muestra en la FIG. 15, el conducto 407 de salida también puede unirse directamente al conducto de salida de gases que extraen efluente gaseoso de la parte superior del reactor 402 de oxidación primario. La extensión superior de la zona 416 de reacción secundaria puede estar por encima o por debajo de la extensión superior de la zona 418 de

- reacción primaria. Más preferentemente, la extensión superior de la zona de reacción primaria 416 está dentro de 10 metros por encima a 50 metros por debajo, 2 metros por debajo a 40 metros por debajo, o 5 metros por debajo a 30 metros por debajo de la extensión superior de la zona 418 de reacción secundaria. La salida 422 de suspensión inferior puede salir de cualquier elevación del reactor 404 de oxidación secundaria, pero es preferible que la salida 5 422 de suspensión inferior esté conectada al reactor 404 de oxidación secundaria por debajo de la elevación de unión del conducto 405 de entrada. El punto de unión de la salida 422 de suspensión inferior está más preferentemente ampliamente separado en elevación del punto de unión del conducto 405 de entrada, con las dos uniones separadas al menos aproximadamente el 50, 70, 90 o el 95 por ciento de la altura de la zona 418 de reacción secundaria. Lo más preferentemente, la salida 422 de suspensión inferior se une al fondo del reactor 404 10 de oxidación secundaria como se muestra en la FIG. 15. La extensión inferior de la zona 418 de reacción secundaria puede estar elevada por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona 416 de reacción primaria. Más preferentemente, la extensión inferior de la zona 416 de reacción primaria está elevada dentro de aproximadamente 40, 20, 5 ó 2 metros por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona 418 de reacción secundaria.
- 15 Los parámetros (por ejemplo, altura, anchura, área, volumen, disposición horizontal relativa y disposición vertical relativa) especificados en el presente documento para el reactor 402 de oxidación primaria y accesorios también debe interpretarse que se aplican a la zona 416 de reacción primaria definida por el reactor 402 de oxidación primaria, y viceversa. Cualquier parámetro especificado en el presente documento para el reactor 404 de oxidación secundaria y accesorios también debe interpretarse que se aplica a la zona 418 de reacción secundaria definida por 20 el reactor 404 de oxidación secundaria, y viceversa.

- Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que el reactor 404 de oxidación secundaria se localice fuera del reactor 402 de oxidación primaria. Preferentemente, el reactor 404 de oxidación secundaria se localiza a lo largo del reactor 402 de oxidación primaria (es decir, al menos una porción de los reactores 402 y 404 de oxidación primaria y 25 secundario comparten una elevación común). La zona 416 de reacción primaria del reactor 402 de oxidación primaria tiene un diámetro máximo " D_p ". El centroide volumétrico de la zona 418 de reacción secundaria está preferentemente horizontalmente separado del centroide volumétrico de la zona 416 de reacción primaria por al menos aproximadamente $0,5D_p$, $0,75D_p$ o $1,0D_p$ y por menos de aproximadamente $30D_p$, $10D_p$ o $3D_p$.
- 30 Con referencia ahora a la FIG. 16, se ilustra un sistema 500 de reactor que comprende un reactor 502 de oxidación primaria y un reactor 504 de oxidación secundaria. El reactor de oxidación primaria define en su interior una zona 516 de oxidación primaria, mientras que el reactor 504 de oxidación secundaria define en su interior una zona 518 de oxidación secundaria. Cada zona 516 y 518 de reacción recibe una porción de medio 520 de reacción.
- 35 La configuración y operación del sistema 500 de reactor (FIG. 16) es preferentemente sustancialmente la misma que la configuración y del sistema 400 de reactor (FIG. 15). Sin embargo, en el sistema 500 de reactor, la pared lateral vertical del reactor 502 de oxidación primaria define al menos una abertura 505 agrandada que permite la transferencia de medio 520 de reacción de la zona 516 de reacción primaria a la zona 518 de reacción secundaria, mientras que permite simultáneamente la transferencia de la fase gaseosa separada de la zona 518 de reacción 40 secundaria a la zona 516 de reacción primaria. Preferentemente, el área abierta de la abertura 505 agrandada dividida entre el área de la sección transversal horizontal máxima de la porción vertical de la zona 218 de reacción secundaria está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 2, 0,02 a 0,5, o 0,04 a 0,2. La zona 516 de reacción primaria del reactor 502 de oxidación primaria tiene una altura máxima " H_p ". Se prefiere que el dentro del área de la abertura 505 agrandada esté verticalmente separado al menos aproximadamente $0,1H_p$, $0,2H_p$ o $0,3H_p$ de la parte 45 superior y/o el fondo de la zona 516 de reacción primaria.

- Con referencia ahora a las FIG. 17-25, se ilustran varios reactores de columna de burbujeo equipados con estructuras internas que tienen una variedad de configuraciones. Se ha descubierto que empleando una o más 50 estructuras internas rodeadas por el medio de reacción se modifica sorprendentemente la mezcla extremo a extremo del medio de reacción. La estructura interna define una zona quiescente que tiene turbulencia reducida en comparación con la turbulencia del medio de reacción que rodea la zona quiescente.

- Como se ilustra en las FIG. 17-25, la estructura interna puede tomar una variedad de formas. En particular, la FIG. 17 ilustra un reactor 600 de columna de burbujeo que emplea una estructura 602 interna generalmente cilíndrica 55 para definir la zona quiescente. La estructura 602 interna está sustancialmente centrada en la zona de reacción principal del reactor 600 de columna de burbujeo y está verticalmente separada de los extremos superior e inferior de la zona de reacción principal. La FIG. 18 ilustra un reactor 610 de columna de burbujeo que emplea una estructura 612 interna generalmente cilíndrica que es similar a la estructura 602 interna de la FIG. 17. Sin embargo, la estructura 612 interna de la FIG. 18 no está centrada en la zona de reacción principal del reactor 610 de columna

de burbujeo. Más bien, el centroide volumétrico de la zona quiescente definida por la estructura 612 interna está horizontalmente desplazado del centroide volumétrico de la zona de reacción principal. Además, el fondo de la estructura 612 interna se localiza próximo a la línea tangente inferior del reactor 610 de columna de burbujeo. La FIG. 19 ilustra un reactor 620 de columna de burbujeo que emplea una estructura 622 interna generalmente cilíndrica que es más alta que la estructura 602 y 612 interna de las FIG. 17 y 18. Además, el centroide volumétrico de la zona quiescente definida por la estructura 622 interna está desplazado del centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor 620 de columna de burbujeo. La FIG. 20 ilustra un reactor 630 de columna de burbujeo que emplea una estructura interna que comprende una porción 632 superior generalmente cilíndrica y una porción 634 inferior generalmente cilíndrica. La porción 634 inferior de la estructura interna tiene un diámetro más estrecho que la porción 632 superior. La FIG. 21 ilustra un reactor 640 de columna de burbujeo que emplea una estructura interna que comprende una porción 642 inferior generalmente cilíndrica y una porción 644 superior generalmente cilíndrica. La porción 644 superior de la estructura interna tiene un diámetro más estrecho que la porción 642 inferior. La FIG. 22 ilustra un reactor 650 de columna de burbujeo que emplea primera, segunda y tercera estructuras 652, 654 y 656 internas separadas. Las estructuras 652, 654 y 656 internas están verticalmente separadas entre sí. Los centroides volumétricos de las zonas quiescentes definidos por la primera y tercera estructuras 652 y 656 internas están horizontalmente alineados con el centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor 650 de columna de burbujeo. Sin embargo, el centroide volumétrico de la zona quiescente definido por la segunda estructura 654 interna está horizontalmente desplazado del centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor 650 de columna de burbujeo. La FIG. 23 ilustra un reactor 660 de columna de burbujeo que emplea un par de primera y segunda estructuras 662 y 664 internas lado a lado. Los centroides volumétricos de las zonas quiescentes definidos por la primera y segunda estructuras 662 y 664 internas están horizontalmente separados entre sí y horizontalmente separados del centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor 660 de columna de burbujeo. Además, la primera y segunda estructuras 662 y 664 internas tiene una configuración lado a lado de manera que al menos una porción de la primera y segunda estructuras 662 y 664 internas comparten una elevación común. La FIG. 24 ilustra un reactor 760 de columna de burbujeo que emplea una estructura 672 interna generalmente prismática. En particular, la estructura 672 interna tiene una sección transversal horizontal generalmente triangular. La FIG. 25 ilustra un reactor 680 de columna de burbujeo que emplea una estructura 682 interna generalmente cilíndrica que es similar a la estructura 602 interna de la FIG. 17. Sin embargo, el recipiente de reacción externo del reactor 680 de columna de burbujeo tiene un diámetro escalonado creado por una sección 682 inferior estrecha y una sección 684 superior ancha.

Como se ilustra en las FIG. 17-25, la estructura interna empleada según una realización de la presente invención puede tener una variedad de formas y puede estar dispuesta en una variedad de posiciones dentro de la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo. Además, la estructura interna y la zona quiescente definida en su interior pueden formarse de una variedad de materiales diferentes. En una realización de la presente invención, la estructura interna está completamente cerrada, de manera que nada del medio de reacción circundante entre en la estructura interna. Una estructura interna cerrada tal puede ser hueca o maciza. En otra realización de la presente invención, la estructura interna incluye una o más aberturas que permiten que el medio de reacción entre en la zona quiescente definida por la estructura interna. Sin embargo, debido a que un fin de la zona quiescente es crear una zona de turbulencia reducida con respecto a la turbulencia del medio de reacción que la rodea, se prefiere que la estructura interna no permita que una cantidad significativa de medio de reacción circule rápidamente a través de la estructura interna.

La configuración específica y parámetros de operación de un reactor de columna de burbujeo equipado con una o más estructuras internas se describirán ahora en mayor detalle. Preferentemente, la estructura interna está dispuesta completamente dentro del recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo; sin embargo, es posible que al menos una porción de la estructura interna sobresalga fuera del recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo. Como se ha mencionado anteriormente, durante la operación del reactor de columna de burbujeo, la estructura interna define al menos una zona quiescente dentro del reactor de columna de burbujeo. La zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo y la zona quiescente son volúmenes distintos (es decir, no se solapan entre sí). La zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo se define dentro del recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo, pero fuera de la estructura interna.

Como se ha mencionado anteriormente, la zona quiescente definida por la estructura interna es un volumen que tiene turbulencia reducida con respecto a la turbulencia del medio de reacción adyacente en la zona de reacción principal. Se prefiere que al menos aproximadamente el 90, 95, 98 o el 99,9 por ciento del volumen de la zona quiescente se llene con un material distinto del medio de reacción y/o se llene con una porción del medio de reacción que tiene turbulencia sustancialmente reducida en comparación con el medio de reacción localizado

adyacente a la estructura interna. Si la zona quiescente incluye cualquier porción del medio de reacción, se prefiere que la porción del medio de reacción contenida en la zona quiescente tenga un tiempo de residencia promediado en la masa en la zona quiescente de al menos aproximadamente 2, 8, 30 ó 120 minutos. Si la zona quiescente incluye cualquier porción del medio de reacción, se prefiere que la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona quiescente sea inferior a aproximadamente 0,2, 0,1, 0,5 ó 0,01, en la que la retención de gas se mide a cualquier elevación de la zona quiescente, $\frac{1}{4}$ de altura de la zona quiescente, $\frac{1}{2}$ de altura de la zona quiescente, $\frac{3}{4}$ de altura de la zona quiescente, y/o es un promedio sobre la altura entera de la zona quiescente. Se prefiere que la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona de reacción esté en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,9, más preferentemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8, y lo más preferentemente 0,55 a 0,7, en la que la retención de gas se mide a cualquier elevación de la zona de reacción, $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción, $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción, $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción, y/o es un promedio sobre la altura entera de la zona de reacción. Si la zona quiescente incluye cualquier porción del medio de reacción, se prefiere que la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona quiescente sea inferior a aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1 ó 0,05 metros por segundo, en la que la velocidad superficial del gas se mide a cualquier elevación de la zona quiescente, $\frac{1}{4}$ de altura de la zona quiescente, $\frac{1}{2}$ de altura de la zona quiescente, $\frac{3}{4}$ de altura de la zona quiescente, y/o es un promedio sobre la altura entera de la zona quiescente. Se prefiere que la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona de reacción sea al menos aproximadamente 0,2, 0,4, 0,8 ó 1 metros por segundo, en la que la velocidad superficial del gas se mide a cualquier elevación de la zona de reacción, $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción, $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción, $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción, y/o es un promedio sobre la altura entera de la zona de reacción. Si la zona quiescente incluye cualquier porción del medio de reacción, se prefiere que la velocidad superficial promediada en el tiempo de la fase líquida del medio de reacción en la zona quiescente sea inferior a aproximadamente 0,04, 0,01 ó 0,004 metros por segundo, en la que la velocidad superficial de la fase líquida se mide a cualquier elevación de la zona quiescente, $\frac{1}{4}$ de altura de la zona quiescente, $\frac{1}{2}$ de altura de la zona quiescente, $\frac{3}{4}$ de altura de la zona quiescente, y/o es un promedio sobre la altura entera de la zona quiescente. Se prefiere que la velocidad superficial promediada en el tiempo de la fase líquida del medio de reacción en la zona de reacción sea inferior a aproximadamente 0,1, 0,04 ó 0,01 metros por segundo, en la que la velocidad superficial de la fase líquida se mide a cualquier elevación de la zona de reacción, $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción, $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción, $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción, y/o es un promedio sobre la altura entera de la zona de reacción. Cualquier parámetro (por ejemplo, altura, anchura, área, volumen, disposición horizontal relativa y disposición vertical relativa) especificado en el presente documento para la estructura interna también debe interpretarse como que se aplica a la zona quiescente definida por la estructura interna, y viceversa.

Se prefiere que el tamaño de la zona quiescente definida por la estructura interna sea de forma que la zona quiescente incluya en su interior al menos una localización que está separada de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,05 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción o aproximadamente 0,2 metros, sea cual sea mayor. Preferentemente, la zona quiescente incluye en su interior al menos una localización que está separada de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,4, 0,7 ó 1,0 metros. Preferentemente, la zona quiescente incluye en su interior al menos una localización que está separada de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,1, 0,2 ó 0,3 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción. La zona quiescente incluye preferentemente en su interior al menos dos localizaciones que están separadas entre sí una distancia vertical que es al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 ó 4 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción. Preferentemente, estas dos localizaciones verticalmente separadas en la zona quiescente también están cada una separadas de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,05, 0,1, 0,2 ó 0,3 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción. Preferentemente, estas dos localizaciones verticalmente separadas en la zona quiescente están verticalmente separadas entre sí al menos aproximadamente 1, 3, 10 ó 20 metros y están cada una también separadas de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,1, 0,4, 0,7 ó 1 metros. Preferentemente, el volumen de la zona quiescente está en el intervalo de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 50 por ciento del volumen de la zona de reacción principal, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 25 por ciento del volumen de la zona de reacción principal, y lo más preferentemente en el intervalo del 4 al 15 por ciento del volumen de la zona de reacción principal.

El recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo comprende preferentemente una pared lateral externa vertical generalmente cilíndrica. Preferentemente, la estructura interna comprende una pared lateral interna vertical generalmente cilíndrica que está separada interiormente de la pared lateral externa. Preferentemente, la estructura interna no es parte de un intercambiador de calor. Así, se prefiere que el flujo de calor promediado en el tiempo a través de las paredes laterales internas verticales de la estructura interna sea inferior a aproximadamente 100, 15, 3 ó 0,3 kilovatios por metro cuadrado. Una corona llena del medio de reacción se define preferentemente entre las paredes laterales interna y externa. La estructura interna está soportada verticalmente por el recipiente

externo, preferentemente por soportes verticales, entre las porciones inferiores de la estructura interna y la porción inferior del recipiente de reacción externo. Además, la estructura interna está preferentemente soportada por el recipiente de reacción externo mediante una pluralidad de miembros de soporte lateral de no incrustación que se extienden interiormente desde la pared lateral externa a la pared lateral interna. Preferentemente, el área de la sección transversal horizontal de la zona quiescente a $\frac{1}{4}$ de altura, $\frac{1}{2}$ de altura y/o $\frac{3}{4}$ de altura de la zona quiescente es al menos aproximadamente del 2, 5 al 75, o del 10 al 30 por ciento del área de la sección transversal horizontal de la corona en las elevaciones respectivas. Preferentemente, la altura máxima de la pared lateral vertical interna está en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento de la altura máxima de la pared lateral vertical externa, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento de la altura máxima de la pared lateral vertical externa, y lo más preferentemente en el intervalo del 30 al 70 por ciento de la altura máxima de la pared lateral vertical externa. Aunque se prefiere que la pared lateral interna tenga una configuración generalmente cilíndrica, es posible que una porción de la pared lateral interna pueda ser cóncava con respecto a una porción adyacente de la zona quiescente. Si la pared lateral interna incluye una porción cóncava, se prefiere que esta porción cóncava forme menos de aproximadamente el 25, 10, 5 o el 0,1 por ciento del área superficial orientada hacia afuera total presentada por la pared lateral interna. Preferentemente, la relación del área superficial total de la estructura interna que está en contacto directo con el medio de reacción con respecto al volumen total de la zona de reacción es inferior a aproximadamente 1, 0,5, 0,3 ó 0,15 metros cuadrados por metro cúbico. Se prefiere que el centroide volumétrico de la zona quiescente esté horizontalmente desplazado del centroide volumétrico de la zona de reacción principal por menos de aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1 ó 0,01 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal.

Si el reactor de columna de burbujeo incluye más de una estructura interna que define más de una zona quiescente, se prefiere que las zonas quiescentes estén verticalmente alineadas de forma que el centroide volumétrico de todas las zonas quiescentes consideradas juntas esté horizontalmente desplazado del centroide volumétrico de la zona de reacción principal menos de aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1 ó 0,01 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal. Además, si se forma una pluralidad de zonas quiescentes dentro de la zona de reacción principal, se prefiere que el número de zonas quiescentes individuales que tienen un volumen superior al 0,2 por ciento del volumen de la zona de reacción principal sea inferior a aproximadamente 100, 10, 5 ó 2.

El recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo tiene preferentemente una relación de altura vertical máxima con respecto al diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 20:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 9:1 a 15:1. La estructura interna tiene preferentemente una relación de altura vertical máxima con respecto al diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 30:1. Se prefiere que el diámetro horizontal máximo de la estructura interna esté en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 3 metros. Preferentemente, la altura vertical máxima de la estructura interna está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 50 metros. Preferentemente, el diámetro horizontal máximo de la estructura interna está en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 80, más preferentemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 60, y lo más preferentemente del 20 al 50 por ciento del diámetro horizontal máximo del recipiente de reacción externo. Preferentemente, la altura vertical máxima de la estructura interna está en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 100 por ciento de la altura vertical máxima del recipiente de reacción externo, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento de la altura vertical máxima del recipiente de reacción externo, y lo más preferentemente en el intervalo del 30 al 80 por ciento de la altura vertical máxima del recipiente de reacción externo. Cualquier parámetro (por ejemplo, altura, anchura, área, volumen, disposición horizontal relativa y disposición vertical relativa) especificado en el presente documento para el recipiente de reacción externo y accesorios también debe interpretarse que se aplica a la zona de reacción definida por el recipiente de reacción externo, y viceversa.

En una realización de la presente invención, la estructura interna aísla completamente la zona quiescente de la zona de reacción. En una realización alternativa, la estructura interna define una o más aberturas directas que permiten la comunicación de líquido directa entre la zona quiescente y la zona de reacción. Si la estructura interna define tales aberturas directas, se prefiere que el diámetro máximo de la más pequeña de las aberturas directas sea inferior a aproximadamente 0,3, 0,2, 0,1 ó 0,05 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal. Si la estructura interna define tales aberturas directas, se prefiere que el diámetro máximo de la mayor de las aberturas

directas sea inferior a aproximadamente 0,4, 0,3, 0,2 ó 0,1 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal. Si la estructura interna define tales aberturas directas, se prefiere que el área abierta acumulada definida por todas las aberturas directas sea inferior a aproximadamente 0,4, 0,3 ó 0,2 veces el área de la sección transversal horizontal máxima de la zona de reacción principal. La estructura interna tiene una altura máxima (H_i). Si la estructura interna define una o más aberturas directas, se prefiere que menos de aproximadamente el 50, 25 o el 10 por ciento del área abierta acumulada definida por todas las aberturas directas esté separada más de aproximadamente $0,5H_i$, $0,25H_i$ o $0,1H_i$ de la parte superior de la estructura interna. Si el reactor de columna de burbujeo emplea una pluralidad de estructuras internas para formar una pluralidad de zonas quiescentes distintas, es posible que dos o más de las zonas quiescentes incluyan aberturas y/o conductos interconectados que permitan la comunicación fluida entre zonas quiescentes. Preferentemente, el diámetro máximo de la más pequeña de cada una de estas aberturas y/o conductos interconectados es inferior a aproximadamente 0,3, 0,2, 0,1 ó 0,05 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal.

Como se ha mencionado anteriormente, ciertas características físicas y de operación de los reactores de columna de burbujeo, descritas anteriormente con referencia a las FIGS. 1-25, proporcionan gradientes verticales en la presión, temperatura y concentraciones de reactivo (es decir, oxígeno y compuesto oxidable) del medio de reacción procesado. 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. 26, con el fin de cuantificar los gradientes de concentración de reactivo existentes en el medio de reacción durante la oxidación en el reactor de columna de burbujeo, todo el volumen del medio de reacción puede repartirse teóricamente en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen. La FIG. 26 ilustra el concepto de dividir el medio 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. 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 la parte inferior del casco del recipiente. Una vez que el medio de reacción se ha repartido teóricamente en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, entonces puede determinarse la concentración promedio en 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 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 de reacción en una base húmeda molar promedio en 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 aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1, 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 de reacción, mientras que la rebanada horizontal de O_2 -mín se localizará próxima a la parte superior del medio de reacción. Preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 -mín es una de las 5 rebanadas horizontales más altas de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 -mín es la más alta de las 30 rebanadas horizontales discretas, como se ilustra en la FIG. 26. 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 O₂-máx es una de las 5 rebanadas horizontales inferiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Por ejemplo, la FIG. 26 ilustra la rebanada horizontal de O₂-máx como la tercera rebanada horizontal de la parte inferior del reactor 20. Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de O₂-mín y de O₂-máx sea al menos aproximadamente 2W, más preferentemente al menos 5 aproximadamente 4W, y lo más preferentemente al menos aproximadamente 6W. Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de O₂-mín y de O₂-máx sea al menos aproximadamente 0,2H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4H, y lo más preferentemente al menos 0,6H.

La concentración de oxígeno promedio en el tiempo y promedio en volumen, en una base húmeda, de la rebanada horizontal de O₂-mín está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 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 en el tiempo y promedio en volumen de la rebanada horizontal de O₂-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 20 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 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 en el tiempo, en una base seca, en el efluente gaseoso descargado del reactor por la salida de gas está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 9 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 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 de reacción, se desea que la demanda de oxígeno se reduzca en la parte superior del medio de reacción. Esta demanda reducida de oxígeno próxima a la parte superior del medio 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 de reacción.

Con respecto a cuantificar el gradiente de concentración del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno), si el medio 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 en 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 aproximadamente 5:1, más preferentemente superior a aproximadamente 10:1, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 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 de reacción, mientras que la rebanada horizontal de OC-mín se localizará próxima a la parte superior del medio de reacción. Preferentemente, la rebanada horizontal de OC-mín es una de las 5 rebanadas horizontales más altas de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de OC-mín es la más alta de las 30 rebanadas horizontales discretas, como se ilustra en la FIG. 26. 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. 26 ilustra la rebanada horizontal de OC-máx como la quinta rebanada horizontal desde la parte inferior del reactor. 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 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 de reacción, se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de OC-mín y de OC-máx sea al menos aproximadamente 0,2H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4H, y lo más preferentemente al menos 0,6H.

La concentración de compuesto oxidable promedio en 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 aproximadamente 5.000 ppmw, más preferentemente inferior a aproximadamente 2.000 ppmw, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 400 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 1 ppmw a 100 ppmw. La concentración de compuesto oxidable promedio en el tiempo y promedio en volumen en la fase líquida de la rebanada horizontal de

OC-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 ppmw a aproximadamente 10.000 ppmw, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 200 ppmw a aproximadamente 5.000 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 500 ppmw a 3.000 ppmw.

- 5 Aunque se prefiere que el reactor 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 de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 1.000 ppmw. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio en el tiempo del medio 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
- 10 aproximadamente el 6 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 3 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio en el tiempo del medio 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
- 15 aproximadamente el 1 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,5 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio en el tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 10.000 ppmw es inferior a aproximadamente el 0,3 por ciento, más preferentemente inferior a
- 20 aproximadamente el 0,1 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,03 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promedio en el tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 25.000 ppmw es inferior a aproximadamente el 0,03 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,015 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,007 por
- 25 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 de reacción. Con referencia de nuevo a la FIG. 26, este gradiente de

30 temperatura puede cuantificarse de un modo similar a los gradientes de concentración repartiendo teóricamente el medio de reacción en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen y midiendo la temperatura promedio en 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

35 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

40 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.

- 45 Normalmente, la rebanada horizontal de T-máx se localizará próxima al centro del medio de reacción, mientras que la rebanada horizontal de T-mín se localizará próxima a la parte inferior del medio 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. 26 ilustra la rebanada horizontal de T-mín
- 50 como la segunda rebanada horizontal de la parte inferior del reactor. 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. 26 ilustra la rebanada horizontal de T-máx como la veinteaava rebanada horizontal de la parte inferior del reactor (es decir, una de las 10 rebanadas horizontales centradas). Se
- 55 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 de reacción, puede ser ventajoso extraer medio 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 de reacción por una o más salidas elevadas como se ilustra en las FIGS. 15 y 16, 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”). Estos volúmenes continuos del 20 por ciento distintos pueden localizarse en el mismo reactor (FIG. 29) o en múltiples reactores. Con referencia ahora a la FIG. 27 se ilustra que el reactor de columna de burbujeo contiene un medio de reacción que incluye un primer volumen 37 continuo del 20 por ciento distinto y un segundo volumen 39 continuo del 20 por ciento distinto.

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 en 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 en 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 en el tiempo y promedio en volumen, en una base húmeda, en el volumen continuo del 20 por ciento más agotado del medio de reacción está preferentemente 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 de 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).

Si el reactor de oxidación tiene una configuración de reactor en reactor, como se ha descrito anteriormente con respecto a las FIG. 12-14, se prefiere que los gradientes de concentración, gradientes de temperatura y gradientes de oxígeno-STR descritos en el presente documento con referencia a las FIG. 26 y 27 se apliquen a la porción del medio de reacción localizada dentro del reactor externo y fuera del reactor interno (por ejemplo, medio 220a de reacción en la FIG. 12).

Con referencia de nuevo a las FIGS. 1-27, la oxidación se lleva a cabo preferentemente en el reactor 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 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. 28A y 28B ilustran partículas de CTA base producidas según una realización de la presente invención. La FIG. 28A muestra las partículas de CTA base a un aumento de 500 veces, mientras que la FIG. 28B 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. 28B, 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. A menos que se especifique de otro modo, las diversas propiedades del CTA inventivo, descritas más adelante, se miden usando una muestra representativa del CTA, en la que la muestra representativa pesa al menos 1 gramo y/o está formada de al menos 10.000 partículas de CTA individuales. Las partículas de CTA base normalmente tienen un tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 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 aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 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. 28A y 28B 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 aproximadamente 0,6 metros cuadrados por gramo (m²/g). Más preferentemente, las partículas de CTA base tienen un área superficial de BET promedio en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4 m²/g. Lo más preferentemente, las partículas de CTA base tienen un área superficial de BET promedio en el intervalo de 0,9 a 2 m²/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. 31.

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 * d³; multiplicando el volumen de cada partícula por su diámetro para encontrar pi/6 * d⁴; sumando para todas las partículas en la muestra de los valores de pi/6 * d⁴; 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 * d⁴) dividido entre la suma para todas las n partículas en la muestra de (pi/6 * d³). 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 aproximadamente 5 a aproximadamente 65 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 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

aproximadamente 10 a aproximadamente 90 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 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 aproximadamente 30 a aproximadamente 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 50 a aproximadamente 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 aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,5, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,3.

- 10 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:

$$20 \quad \frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

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 Labor Technik 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 aproximadamente 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 aproximadamente 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;

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

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

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).

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 aproximadamente 0,5 minutos recíprocos, más preferentemente superior a aproximadamente 0,6 minutos

recíprocos, y lo más preferentemente superior a 0,7 minutos recíprocos.

Las FIGS. 29A y 29B 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. 29A muestra la partícula de CTA convencional a un aumento de 500 veces, mientras que la FIG. 29B 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. 28A y 28B y la partícula de CTA convencional ilustrada en las FIGS. 29A y 29B 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. 29A y 29B tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 205 micrómetros y un área superficial de BET de aproximadamente 0,57 m²/g.

La FIG. 30 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.

La FIG. 31 ilustra un sistema de reactor de oxidación que comprende un reactor 800a de oxidación primario y un reactor 800b de oxidación secundario. En la configuración ilustrada en la FIG. 31 se produce una suspensión inicial del reactor 800a de oxidación primario y más adelante se somete a purificación en un sistema 802 de purificación, del que el reactor 800b de oxidación secundario es una parte. La suspensión inicial extraída del reactor 800a de oxidación primario comprende preferentemente partículas de CTA sólidas y una disolución madre líquida. Normalmente, la suspensión inicial contiene en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de partículas de CTA sólidas, siendo el resto disolución madre líquida. Las partículas de CTA sólidas presentes en la suspensión inicial extraídas del reactor 800a de oxidación primario normalmente contienen al menos aproximadamente 400 ppmw de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), más normalmente al menos aproximadamente 800 ppmw de 4-CBA, y lo más normalmente en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmw de 4-CBA.

El sistema 802 de purificación recibe la suspensión inicial extraída del reactor 800a de oxidación primario y reduce la concentración de 4-CBA y otras impurezas presentes en el CTA. Se produce una suspensión más pura/purificada 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 aproximadamente 400 ppmw de 4-CBA, más preferentemente menos de aproximadamente 250 ppmw de 4-CBA, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 200 ppmw de 4-CBA.

El sistema 802 de purificación incluye el reactor 800b de oxidación secundario, un sistema 806 de intercambio de líquido, un digestor 808 y un único cristizador 810. En el reactor 800b de oxidación secundario, la suspensión inicial se somete a oxidación a una temperatura y presión que son aproximadamente iguales a la temperatura y presión en el reactor 800a de oxidación primario. En el sistema 806 de intercambio de líquido, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del líquido madre presente en la suspensión extraída del reactor 800b de oxidación secundario se sustituye 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. En el digestor 808 se realiza otra reacción de oxidación a temperaturas ligeramente mayores a las que se usaron en el reactor 800a de oxidación primario.

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 800a de oxidación primario 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 posterior oxidación 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 5 aproximadamente 400 ppmw, y lo más preferentemente en el intervalo de 600 a 6.000 ppmw. Preferentemente, la temperatura de digestión en el digestor 808 es al menos aproximadamente 10 °C superior a la temperatura de la oxidación primaria en el reactor 800a, más preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 °C superior a la temperatura de la oxidación primaria en el reactor 800a, y lo más preferentemente de 30 a 50 °C superior a la temperatura de la oxidación primaria en el reactor 800a. La temperatura de digestión está 10 preferentemente en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 240 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 180 a aproximadamente 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 cristizador 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. n° 2005/0065373, cuya entera divulgación 15 se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

El ácido tereftálico (por ejemplo, PTA) producido por el sistema ilustrado en la FIG. 31 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 20 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. 31 es adecuado para su uso como una materia prima en la preparación de PET. Normalmente, el PET se prepara por esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol, seguido 25 de policondensación. Preferentemente, el ácido tereftálico producido por una realización de la presente invención se emplea como una alimentación al reactor tubular del procedimiento de PET descrito en la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 10/013.318 presentada el 7 de diciembre de 2001, cuya entera divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

30 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, pero no se limitan a, la reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo para formar 35 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 40 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.

Según una realización de la presente invención se proporciona un procedimiento para oxidar parcialmente un 45 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 50 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 55 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 de la presente invención 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.

10 "Alimentación de disolvente recirculado" se define en este documento como la alimentación de disolvente que fue previamente parte de un medio de reacción sometido a oxidación en una zona/reactor de oxidación y salió de la zona/reactor de oxidación como parte del producto líquido y/o en suspensión en bruto. Por ejemplo, la alimentación de disolvente recirculado a un medio de reacción de oxidación parcial para oxidar para-xileno para formar TPA es disolvente que originalmente formó parte del medio de reacción de oxidación parcial, se eliminó del medio de
15 reacción como una fase líquida de una suspensión de TPA, se separó de la mayoría de la masa de TPA sólida y luego se devolvió al medio de reacción de oxidación parcial. Como se ha descrito anteriormente, tal alimentación de disolvente recirculado tiene tendencia a acumular todo tipo de impurezas no deseables, a menos que se proporcionen etapas de procedimiento auxiliares específicas para la purificación de disolvente, a coste de capital y operación considerable. Por motivos económicos es preferible que al menos aproximadamente el 20 por ciento en peso del disolvente alimentado al medio de reacción de la presente invención 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. 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
20 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.

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
30 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
35 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
40 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
45 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,
50 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 inoxidable que incluyen aquellas
55 calidades conocidas como aceros inoxidable dúplex y aceros inoxidable 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 disolvente 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 disolvente 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 disolvente 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 la cantidad de "sólidos precipitados a 20 °C" en la alimentación de disolvente.

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 según la presente invención.

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 hidroximetilo (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 según realizaciones preferidas de la presente invención. 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 en las realizaciones preferidas de la presente invención 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 según una realización de la presente invención.

50

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.
- 15 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.
- 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
- 25
- 30

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 centrifuga 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 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 centrifugas. 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, incorporadas en el presente documento por referencia. 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 impureza 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 expresados en partes por millón por peso 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.

5 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 descarboxilan (pérdida de monóxido de carbono) o descarbonilan (pérdida de dióxido de carbono) espontáneamente para así producir radicales arilo. Estos radicales
10 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.

15 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
20 ácido benzoico autogenerado también contribuye a la acumulación no deseada de ácido benzoico en el disolvente 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
25 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
30 disponibilidad del oxígeno mejorada parecen suprimir las velocidades de descarboxilación y/o descarbonilación, 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
35 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.

40 En una realización preferida de la presente invención, 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
45 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.

50 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
55 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 ácido benzoico total (autogenerado y generado de impurezas) 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 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 pérdida de rendimiento 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 en el tiempo de todo el ácido benzoico que sale del medio de reacción menos el peso promedio en 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 según una realización de la presente invención 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), 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), ácido para-toluico (PTAC), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-5 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 según una realización de la presente invención.

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	10 - 400	20 - 200
BA	< 600	5 - 300	15 - 100
TMA	< 800	10 - 400	20 - 200
PTAC	< 2.000	10 - 1.000	50 - 500
2,6-DCBC	< 64	< 32	< 8
4,4'-DCBZ	< 12	< 8	< 4
4,4'-DCBP	< 40	< 30	< 20
2,5,4'-TCBP	< 32	< 16	< 4

10

Además, se prefiere que el CTA producido según una realización de la presente invención 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 según una realización de la presente invención 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 según una realización de la presente invención 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.

20

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 que incluye, pero no se limita a, 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.

35

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
Fluorenonas 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.

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.

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.

- Otra realización de la presente invención 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.
- 15 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-dicarboxifluorena, 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-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzoico y ácido alfa-bromo-para-toluico). 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).
- 30 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.
- 40 También es importante apreciar que la presente invención se refiere a 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 de la presente invención 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-toluico), 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-toluico 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 de la presente invención proporciona intervalos preferidos de óxidos de carbono (monóxido de carbono y dióxido 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 alimentado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,25:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,22:1, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,19:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,06:1 a 0,15:1. La relación de moles de dióxido de carbono producido con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,21:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,19:1, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,16:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,05:1 a 0,11:1. La relación de moles de monóxido de carbono producido con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,09:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,07:1, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,015:1 a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,04.

El contenido de dióxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1,5 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,20 a aproximadamente el 1,2 por ciento en moles, todavía más preferentemente

en el intervalo de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 0,9 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 0,30 al 0,8 por ciento en moles. El contenido de monóxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,6 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,10 a aproximadamente el 0,5 por ciento en moles, todavía más preferentemente en el intervalo del 0,15 a aproximadamente el 0,35 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 0,18 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 disolvente 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 posible beneficio 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 está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,5:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,95:1 a aproximadamente 1,3:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1,15:1. Específicamente para la alimentación de xileno, el contenido promedio en el tiempo de oxígeno molecular en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 6 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 2 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 3 por ciento en moles.

Otro posible beneficio 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 está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 98 a aproximadamente el 99,9 por ciento, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 98,5 a aproximadamente el 99,8 por ciento, y lo más preferentemente en el intervalo del 99,0 al 99,7 por ciento.

Otro aspecto de la presente invención 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 alimentado 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 alimentado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,09:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,07:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a aproximadamente 0,04:1.
- 15 Cuando la generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, su suma, y/o acetato de metilo es inferior a los intervalos preferidos desvelados en el presente documento o cuando la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos sea superior a los intervalos preferidos desvelados en el presente documento, la actividad de reacción debe aumentarse o la STR debe reducirse. Un acelerador de la actividad es temperatura elevada, dentro de los intervalos preferidos desvelados en el presente documento. Otro acelerador de la actividad es actividad catalítica elevada como se proporciona por la mezcla de productos químicos catalíticos y disolvente. Generalmente, el aumento de las concentraciones de cobalto y/o bromo acelerará la actividad de la reacción, si éstas están siendo usadas dentro de los intervalos preferidos en el presente documento. El ajuste de la concentración dentro del medio de reacción de otros componentes de catalizador y de agua también puede usarse para acelerar la actividad de la reacción. La STR disminuye disminuyendo la tasa de alimentación del compuesto oxidable y/o aumentando el volumen del medio de reacción.

- Cuando la generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, su suma, y/o acetato de metilo es superior a los intervalos preferidos desvelados en el presente documento y/o cuando la relación de supervivencia molar para los compuestos aromáticos es inferior a los intervalos preferidos desvelados en el presente documento, acciones de control preferibles incluyen una inversión de las acciones anteriores, de nuevo dentro de los intervalos preferidos desvelados en el presente documento. Los inventores observan que es particularmente útil elevar la STR en la medida de lo posible en los intervalos en el presente documento mientras que se mantenga una buena calidad de oxidación como se mide por impurezas nocivas en el CTA y en el medio de reacción. Los inventores observan de nuevo que es difícil mantener esta calidad de oxidación a tal alta STR y que se requiere atención muy cuidadosa con respecto a lo siguiente: a la dispersión de la alimentación tras la entrada en el medio de reacción, a la calidad de aireación en todo el medio de reacción, a la desaireación tras la salida del medio de reacción, a oxígeno-STR y oxígeno disuelto en todo el medio de reacción, al exceso de oxidante que sale del medio de reacción, al gradiente espacial deseable de oxígeno-STR, al gradiente espacial deseable de la concentración de compuesto oxidable, al gradiente espacial deseable de la concentración de oxidante, a la presión de cabeza, al gradiente espacial deseable de la presión y a la temperatura preferida a la mitad de la altura del medio de reacción, y como se desvelan todos en el presente documento. Además, y con el fin de lograr menor dióxido de carbono, monóxido de carbono, y/o su suma, y/o con el fin de aumentar la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos, los inventores han descubierto que es útil suprimir dentro del medio de reacción la concentración de compuestos aromáticos solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico); esta supresión puede efectuarse usando alimentación más pura del compuesto oxidable y/o disolvente más puro, especialmente dentro de los intervalos preferidos para cada uno como se ha desvelado en el presente documento.

- En un medio de reacción que oxida continuamente para-xileno a ácido tereftálico a la STR preferida desvelada en el presente documento, se prefiere que la cantidad de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción se mantenga en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000 ppmw, más preferentemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 8.000 ppmw, y lo más preferentemente de 1.600 a 6.000 ppmw. Además, la conversión de para-xileno a ácido tereftálico dentro del medio de reacción se mantiene preferentemente por encima de aproximadamente el 50 por ciento en moles, más preferentemente por encima de aproximadamente el 90 por ciento en moles, todavía más preferentemente por encima de aproximadamente el 95 por ciento en moles, y lo más preferentemente por encima del 97 por ciento en moles.

En una realización de la presente invención, se prefiere que uno o más de los parámetros de operación desvelados en el presente documento (incluyendo parámetros de operación numéricamente cuantificados) se mantengan durante un periodo de tiempo comercialmente significativo. Preferentemente, la operación según uno o más de los

parámetros de operación anteriormente descritos se mantiene durante al menos aproximadamente 1 hora, más preferentemente al menos aproximadamente 12 horas, todavía más preferentemente al menos aproximadamente 36 horas, y lo más preferentemente al menos 96 horas. Así, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, los parámetros de operación descritos en el presente documento pretenden aplicarse a la operación 5 óptima/comercial en estado estacionario - no arranque, parada u operación inferior a la óptima.

Además, cuando se usa el término “aproximadamente” para modificar un valor numérico debe entenderse que en una realización el valor numérico es el valor numérico exacto.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición de ácido policarboxílico, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 (a) someter una primera porción (220a) de un medio de reacción multifásico (220) a oxidación en una primera zona de reacción (216) definida dentro de un recipiente de reacción externo (206);
- (b) someter una segunda porción (220b) de dicho medio de reacción multifásico (220) a oxidación en una segunda zona de reacción (218) definida dentro de un recipiente de reacción interno (210), en el que dicho recipiente de reacción interno (210) está al menos parcialmente dispuesto en dicho recipiente de reacción externo (206);
- 10 en el que dicho medio de reacción multifásico (220) se somete primero a oxidación en dicha primera zona de reacción (216) y luego se somete a oxidación en dicha segunda zona de reacción (218) de forma que dicha primera porción (220a) se localiza en dicha primera zona de reacción (216), mientras que dicha segunda porción (220b) se localiza en dicha segunda zona de reacción (218); y
- 15 (c) después de procesarse en dicha segunda zona de reacción (218), extraer al menos una porción de una fase de suspensión de dicho medio de reacción (220b) de dicha segunda zona de reacción (218) para el posterior procesamiento aguas abajo, en el que dicha fase de suspensión comprende fases sólida y líquida;
- 20 en el que dicho recipiente de reacción interno (210) es un reactor de columna de burbujeo, y
- en el que dicho recipiente de reacción externo (206) es un reactor de columna de burbujeo.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además introducir un compuesto aromático en dicha primera zona de reacción, en el que al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso de dicho compuesto aromático introducido en dicha primera zona de reacción se oxida en dicha primera zona de reacción en una fase líquida de dicha primera porción de dicho medio de reacción.
- 30 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho compuesto aromático es para-xileno, en el que la etapa (b) incluye oxidar ácido para-toluico presente en dicha segunda porción de dicho medio de reacción.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además introducir una porción de dicho medio de reacción en dicha segunda zona de reacción, en el que la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en una fase líquida de dicha fase de suspensión extraída de dicha segunda zona de reacción es inferior a aproximadamente el 50 por ciento de la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en una fase líquida de dicho medio de reacción introducido en dicha segunda zona de reacción, en el que la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en dicha fase líquida de dicho medio de reacción introducido en dicha segunda zona de reacción es al menos aproximadamente 500 ppmw, en el que la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en dicha fase líquida de dicha fase de suspensión extraída de dicha segunda zona de reacción es inferior a aproximadamente 250 ppmw.
- 35 40 5. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además someter al menos una porción de dicha fase de suspensión extraída de dicha segunda zona de reacción a digestión oxidativa.
- 45 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha primera y segunda porciones de dicho medio de reacción se mantienen a sustancialmente la misma presión a elevaciones correspondientes en dicha primera y segunda zonas de reacción, en el que dicha primera y segunda porciones de dicho medio de reacción se mantienen a sustancialmente la misma temperatura de reacción en dicha primera y segunda zonas de reacción, en el que dicha temperatura de reacción está en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C.
- 50 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho recipiente de reacción interno se localiza enteramente dentro de dicho recipiente de reacción externo.
- 55 8. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además introducir una porción de dicho medio de reacción en dicha segunda zona de reacción, en el que menos de aproximadamente el 50 por ciento en peso de dicho medio de reacción introducido en dicha segunda zona de reacción entra en dicha segunda zona de reacción dentro del 90 por ciento inferior del volumen de dicha segunda zona de reacción.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tiempo de residencia promediado en la masa de dicha fase líquida en dicha segunda zona de reacción es al menos aproximadamente 1 minuto, en el que la velocidad superficial promediada en el tiempo de dicha fase líquida a cualquier elevación en dicha segunda zona de reacción es inferior a aproximadamente 0,2 metros por segundo.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) incluye introducir oxígeno molecular en dicha primera zona de reacción, en el que la etapa (b) incluye introducir oxígeno molecular adicional en dicha segunda zona de reacción, en el que dicho oxígeno molecular adicional es oxígeno molecular que se añade a dicha segunda zona de reacción, además del oxígeno molecular ya presente en dicho medio de reacción cuando dicho medio de reacción entra en dicha segunda zona de reacción.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la relación molar de oxígeno molecular introducido en dicha primera zona de reacción con respecto a dicho oxígeno molecular adicional introducido en dicha segunda zona de reacción es al menos aproximadamente 2:1.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo de dicha primera porción de dicho medio de reacción a cualquier elevación con respecto a la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo de dicha segunda porción de dicho medio de reacción a la misma elevación es al menos aproximadamente 1,25:1.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la velocidad superficial del gas promediada en el tiempo de dicha primera y segunda porciones de dicho medio de reacción a cualquier elevación es al menos aproximadamente 0,2 metros por segundo.
14. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además introducir una porción de dicho medio de reacción en una entrada más alta de dicha segunda zona de reacción, en el que al menos una porción de la fase de suspensión extraída se extrae de una salida inferior de dicha segunda zona de reacción.
15. El procedimiento de la reivindicación 14 que comprende además introducir oxígeno molecular adicional en dicha segunda zona de reacción en una localización verticalmente separada de dicha entrada más alta y dicha salida inferior, en el que dicho oxígeno molecular adicional es oxígeno molecular que se añade a dicha segunda zona de reacción, además del oxígeno molecular ya presente en dicho medio de reacción cuando dicho medio de reacción entra en dicha segunda zona de reacción.
16. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la relación de la retención de gas promediada en el tiempo de dicho medio de reacción introducido en dicha entrada más alta con respecto a la retención de gas promediada en el tiempo de dicha fase de suspensión extraída de dicha salida más baja es al menos aproximadamente 2:1, en el que la retención de gas promediada en el tiempo de dicho medio de reacción introducido en dicha entrada más alta está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9 y la retención de gas promediada en el tiempo de dicha suspensión de producto extraída de dicha salida más baja es inferior a aproximadamente 0,1.
17. Un reactor de columna de burbujeo (200) que comprende:
un recipiente de reacción externo (206); y
un recipiente de reacción interno (210) al menos parcialmente dispuesto en dicho recipiente de reacción externo (206),
en el que una primera zona de reacción (216) se define dentro de dicho recipiente de reacción externo (206) y fuera de dicho recipiente de reacción interno (210),
en el que una segunda zona de reacción (218) se define dentro de dicho recipiente de reacción interno (210),
en el que dicho recipiente de reacción interno (210) define una o más aberturas directas que proporcionan comunicación de líquido directa entre dicha primera y segunda zonas de reacción (216) y (218),
en el que dicho recipiente de reacción interno (210) tiene una altura máxima (H_i), en el que menos de

aproximadamente el 50 por ciento del área abierta total definida por dichas aberturas directas está separada más de aproximadamente $0,5H_i$ de la parte superior de dicho recipiente de reacción interno (210), en el que dicho recipiente de reacción interno (210) define una o más aberturas de descarga que permiten que el flujo de fluido salga de dicha segunda zona de reacción (218), pero no proporcionan comunicación de líquido directa entre dicha primera y 5 segunda zonas de reacción (216) y (218),

en el que dicho recipiente de reacción interno (210) es un reactor de columna de burbujeo, y

en el que dicho recipiente de reacción externo (206) es un reactor de columna de burbujeo.

10

18. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 17, en el que al menos aproximadamente el 75 por ciento del área abierta total definida por todas las dichas aberturas directas está separada menos de aproximadamente $0,25H_i$ de la parte superior de dicho recipiente de reacción interno.

15

19. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 17, en el que al menos aproximadamente el 50 por ciento del área abierta total definida por todas dichas aberturas de descarga se localiza dentro de aproximadamente $0,5H_i$ del fondo de dicho recipiente de reacción interno.

20. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 17, en el que dichas aberturas directas incluyen

20 una abertura superior localizada en la parte superior de dicho recipiente de reacción interno, en el que dicha abertura superior está abierta hacia arriba.

21. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 20, en el que la relación del área abierta de

25 dicha abertura superior con respecto al área de la sección transversal horizontal máxima de dicha segunda zona de reacción es al menos aproximadamente 0,1:1, en el que la relación del área de la sección transversal horizontal máxima de dicha primera zona de reacción con respecto al área de la sección transversal horizontal máxima de dicha segunda zona de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,75:1.

22. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 17, en el que dicho recipiente de reacción

30 externo incluye una pared lateral externa generalmente cilíndrica, en el que dicho recipiente de reacción interno incluye una pared lateral interna interiormente separada de dicha pared lateral externa, en el que dicha pared lateral interna tiene una configuración generalmente cilíndrica, en el que una corona se define entre dichas paredes laterales interna y externa, en el que la relación del área de la sección transversal horizontal de dicha segunda zona de reacción con respecto al área de la sección transversal horizontal de dicha corona a $1/4$ de altura, $1/2$ de altura 35 y/o $3/4$ de altura de dicha segunda zona de reacción es al menos aproximadamente 0,02:1.

23. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 17, en el que la relación del volumen de dicha primera zona de reacción con respecto al volumen de dicha segunda zona de reacción está en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1.

40

24. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 17, en el que dicho recipiente de reacción externo tiene una relación de altura vertical máxima con respecto al diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1, en el que dicho recipiente de reacción interno tiene una relación de altura vertical máxima con respecto al diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a 45 aproximadamente 100:1, en el que la relación del diámetro horizontal máximo de dicho recipiente de reacción interno con respecto al diámetro horizontal máximo de dicho recipiente de reacción externo está en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,8:1, en el que la relación de la altura vertical máxima de dicho recipiente de reacción interno con respecto a la altura vertical máxima de dicho recipiente de reacción externo está en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 1:1.

50

25. El reactor de columna de burbujeo de la reivindicación 17, en el que dicho recipiente de reacción interno define al menos una abertura de gas interna que directamente comunica con dicha segunda zona de reacción, en el que dicha abertura de gas interna está separada al menos aproximadamente $0,05H_i$ de la parte superior de dicho recipiente de reacción interno, en el que dicha abertura de gas interna no comunica directamente 55 con dicha primera zona de reacción.

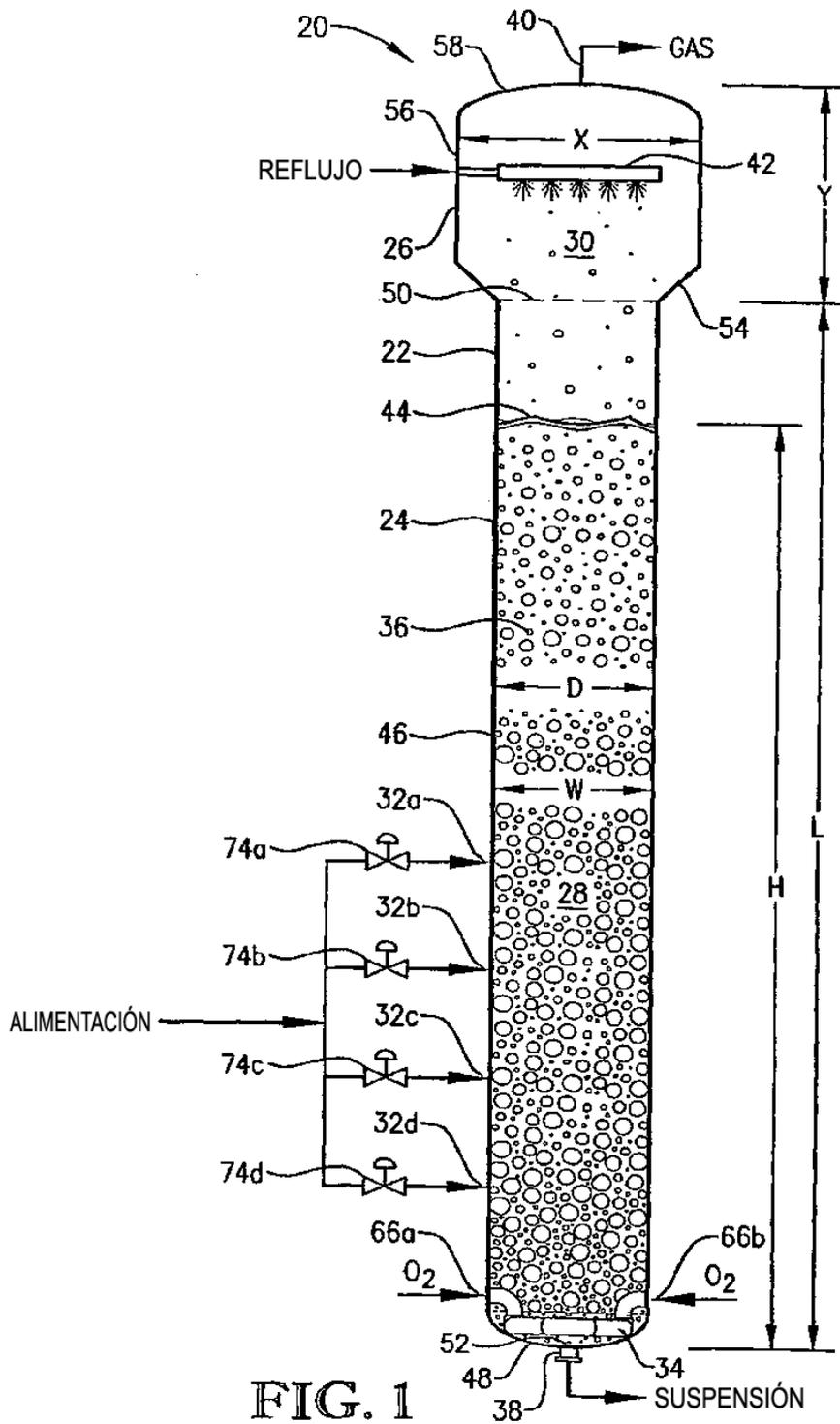


FIG. 1

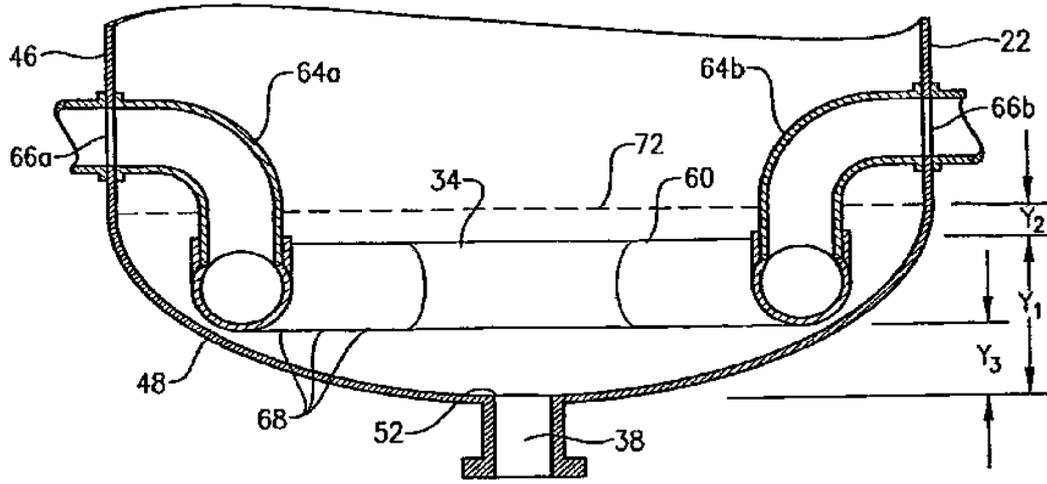


FIG. 2

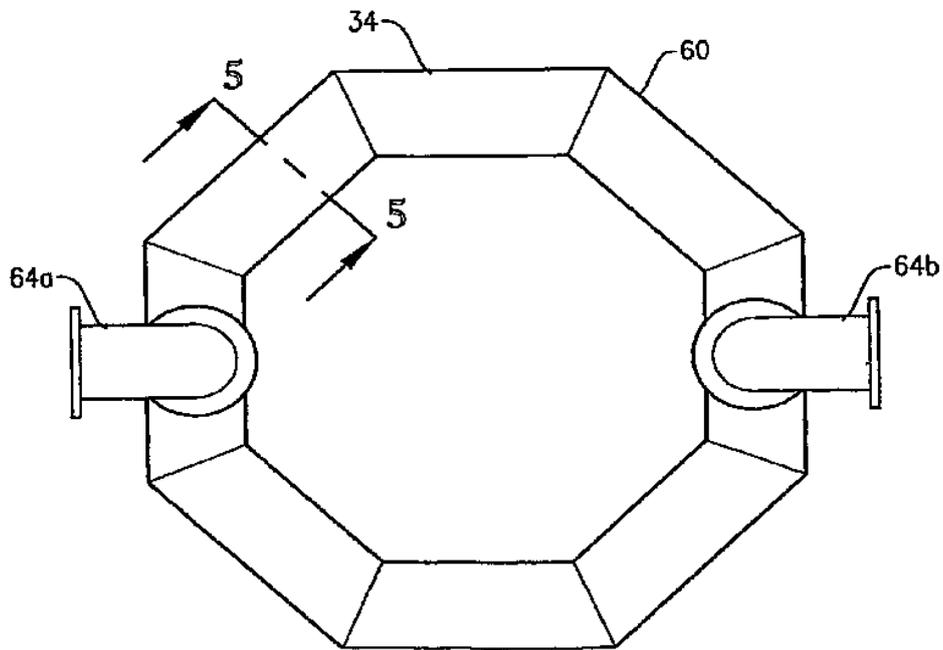


FIG. 3

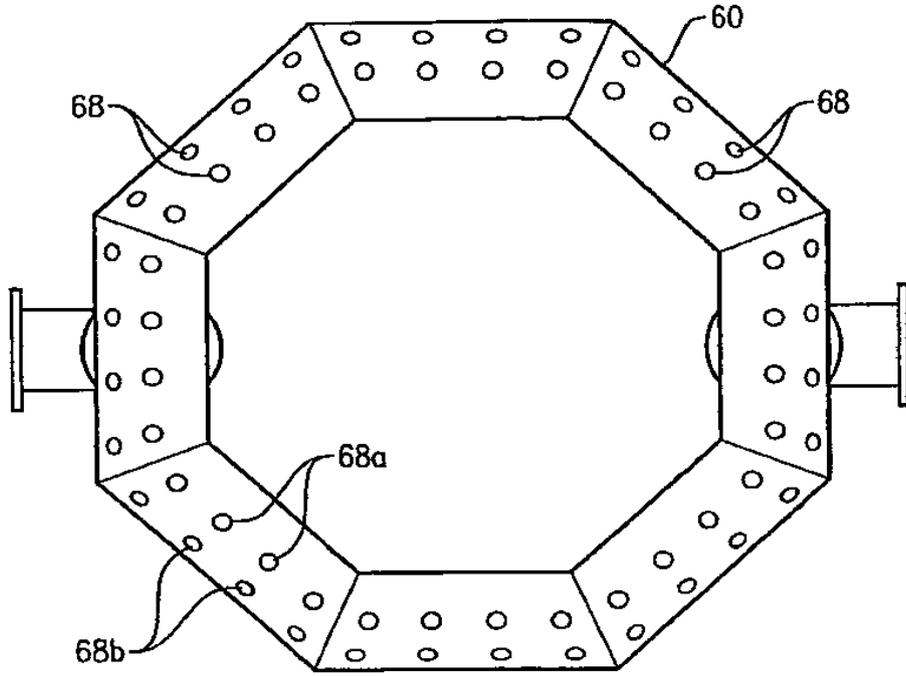


FIG. 4

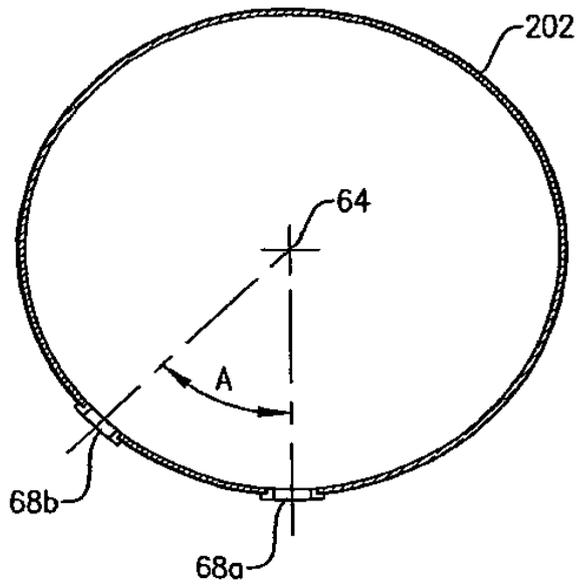


FIG. 5

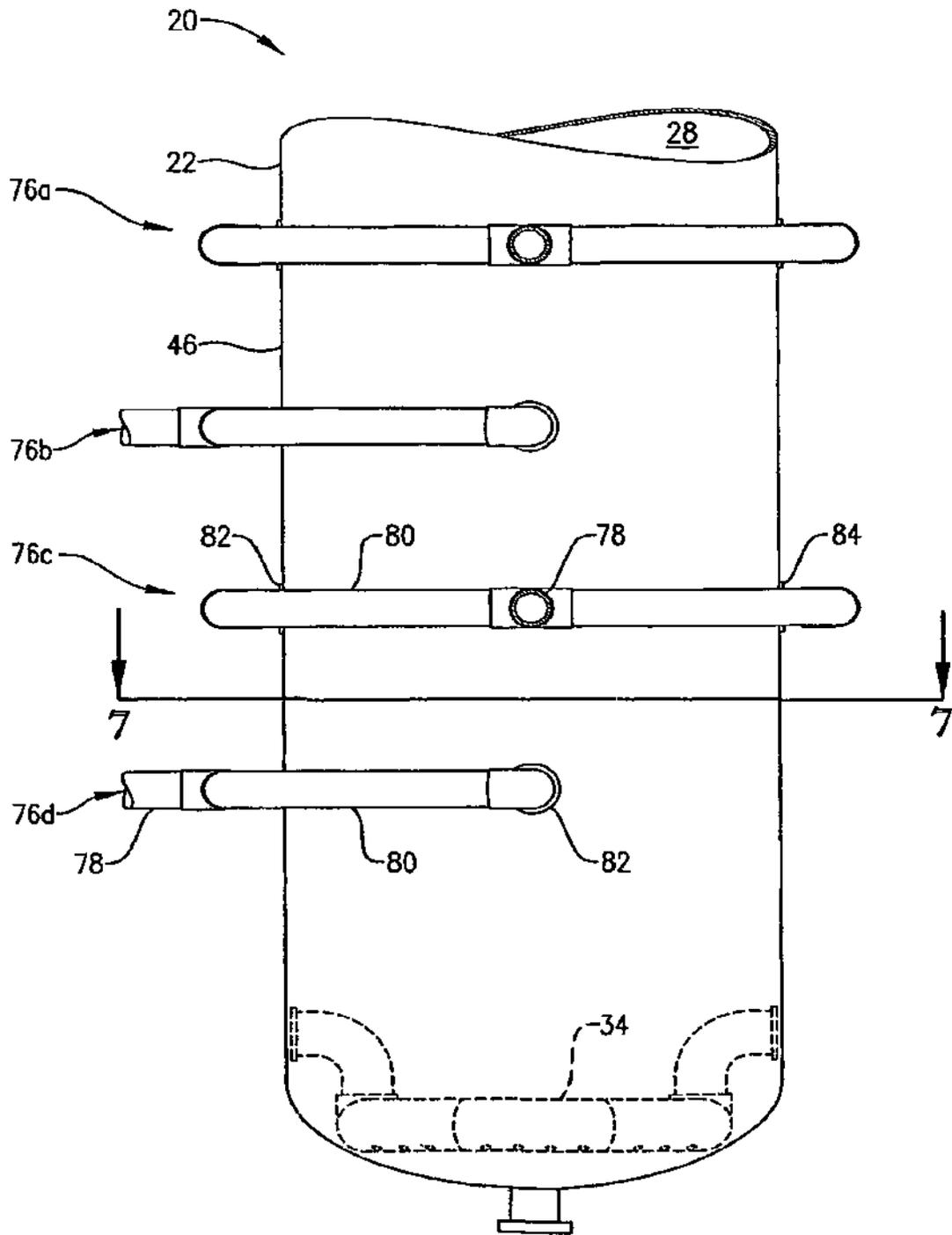


FIG. 6

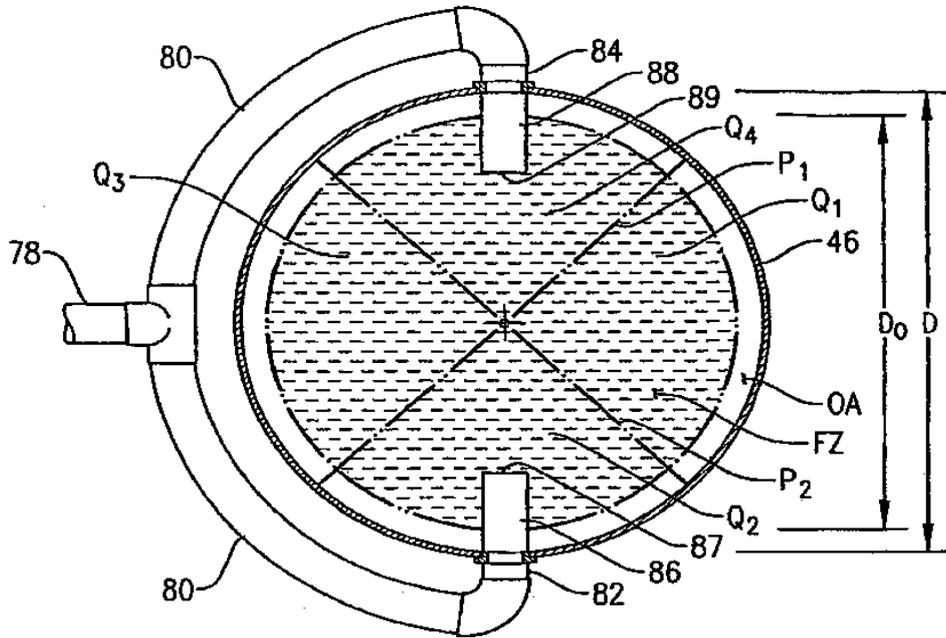


FIG. 7

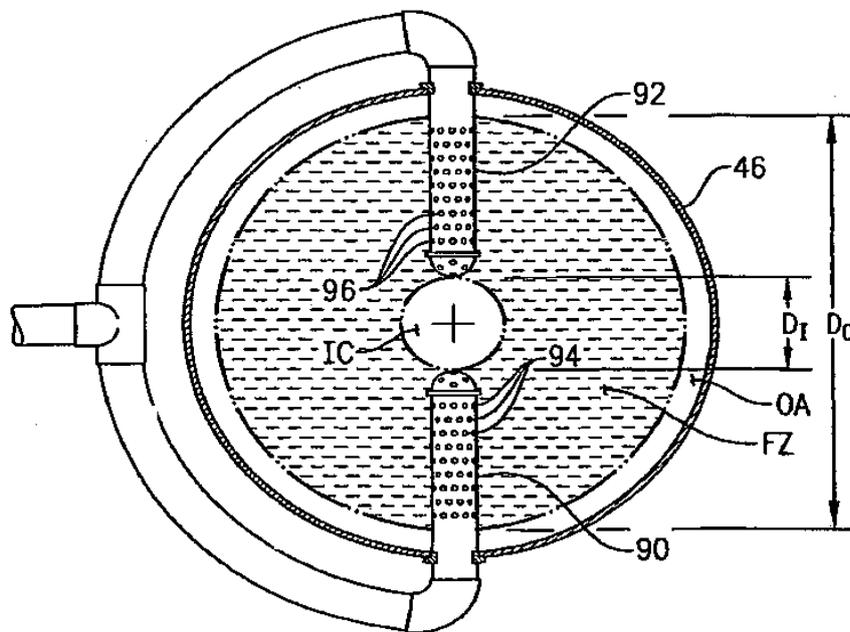


FIG. 8

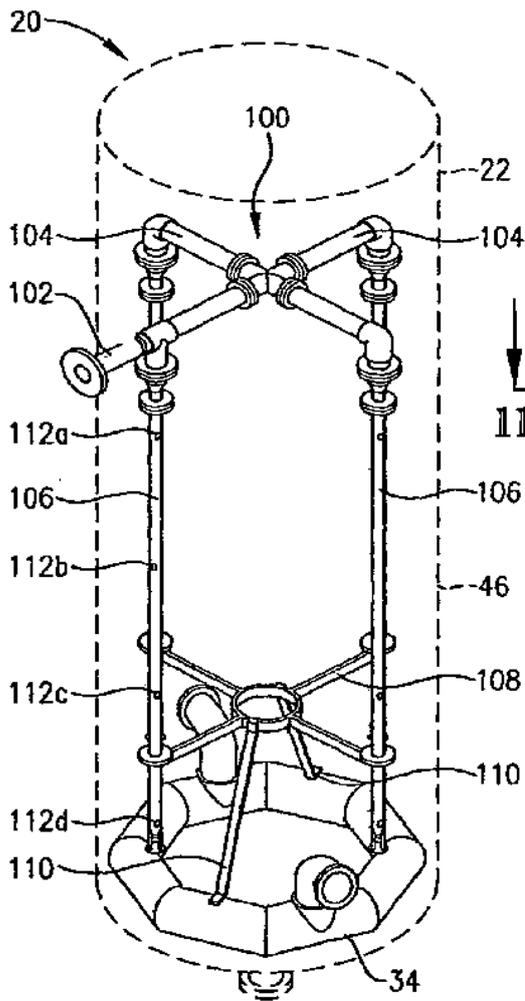


FIG. 9

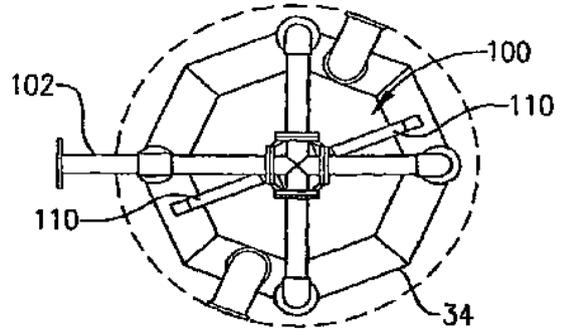


FIG. 11

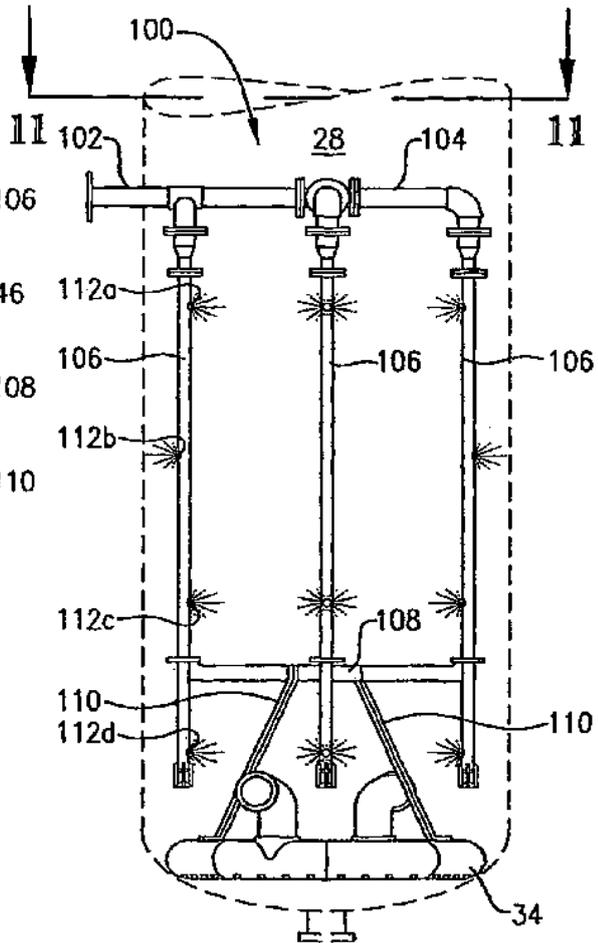


FIG. 10

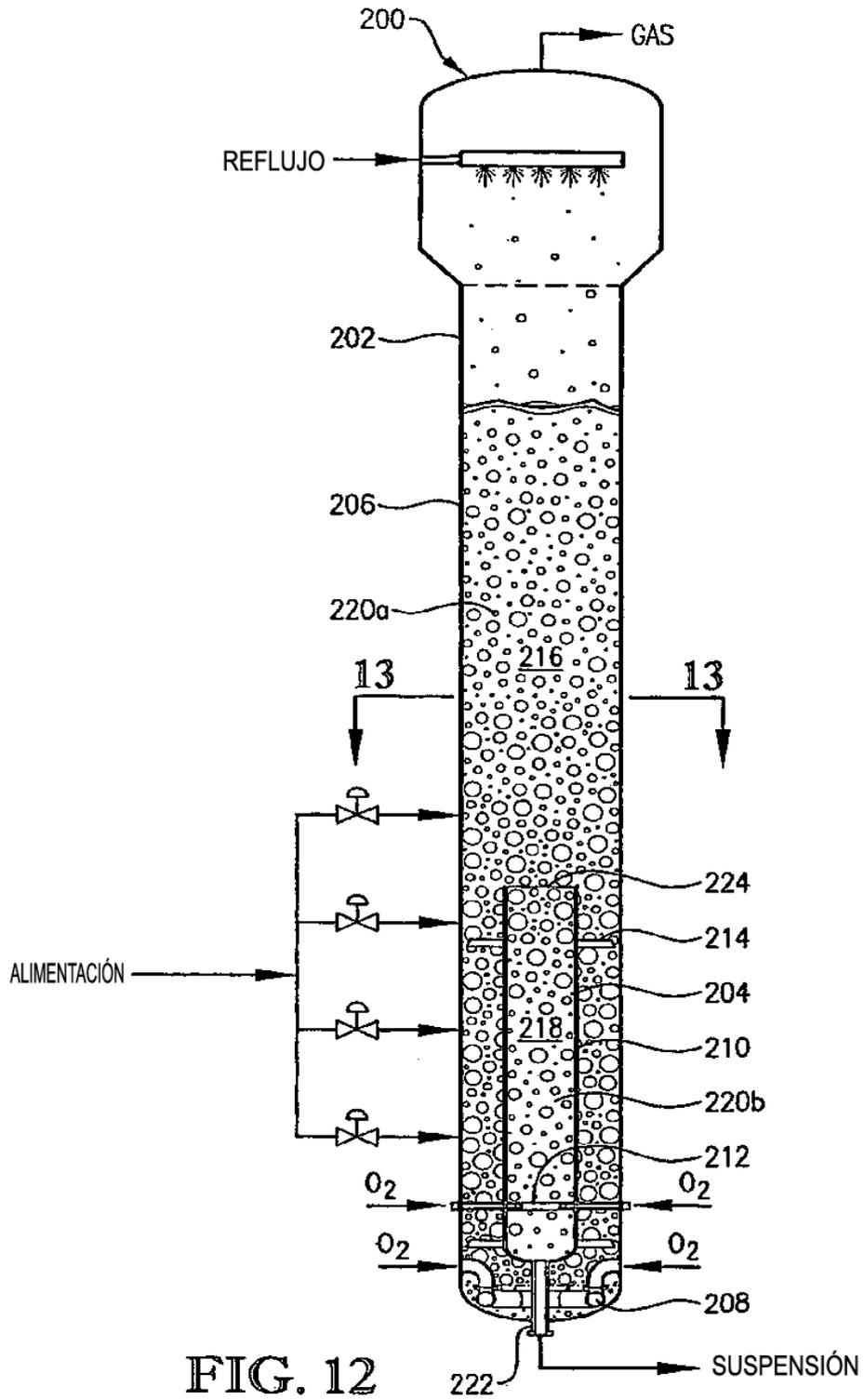


FIG. 12

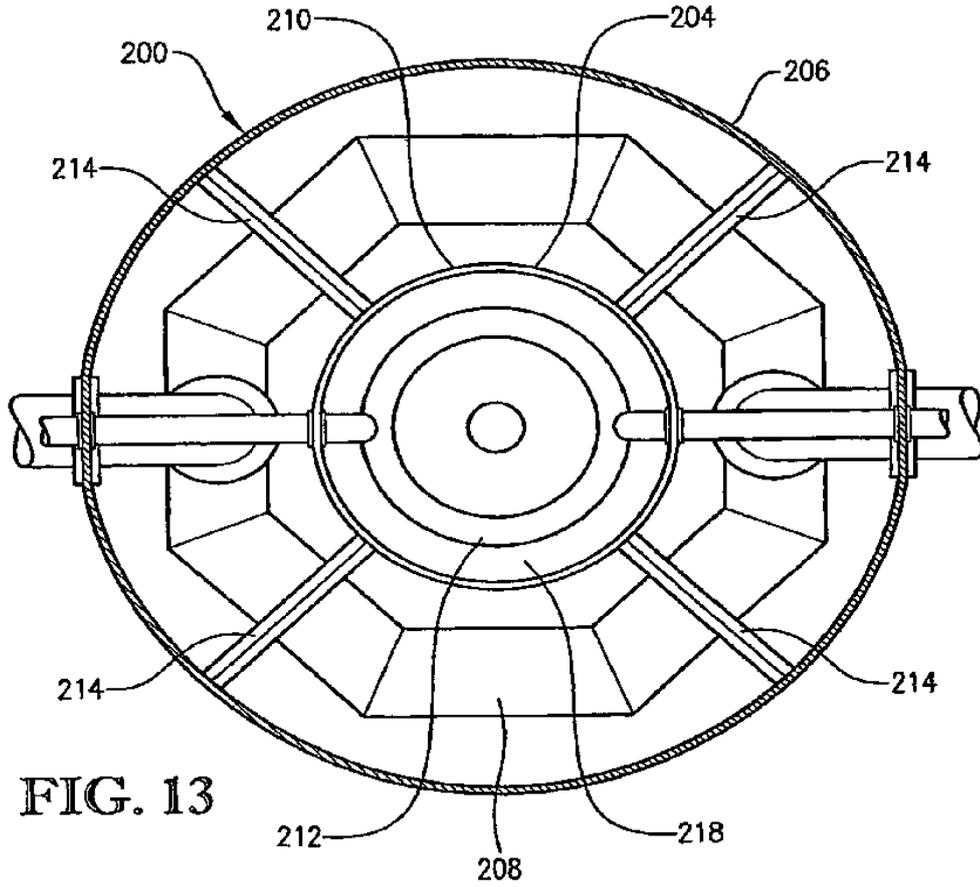


FIG. 13

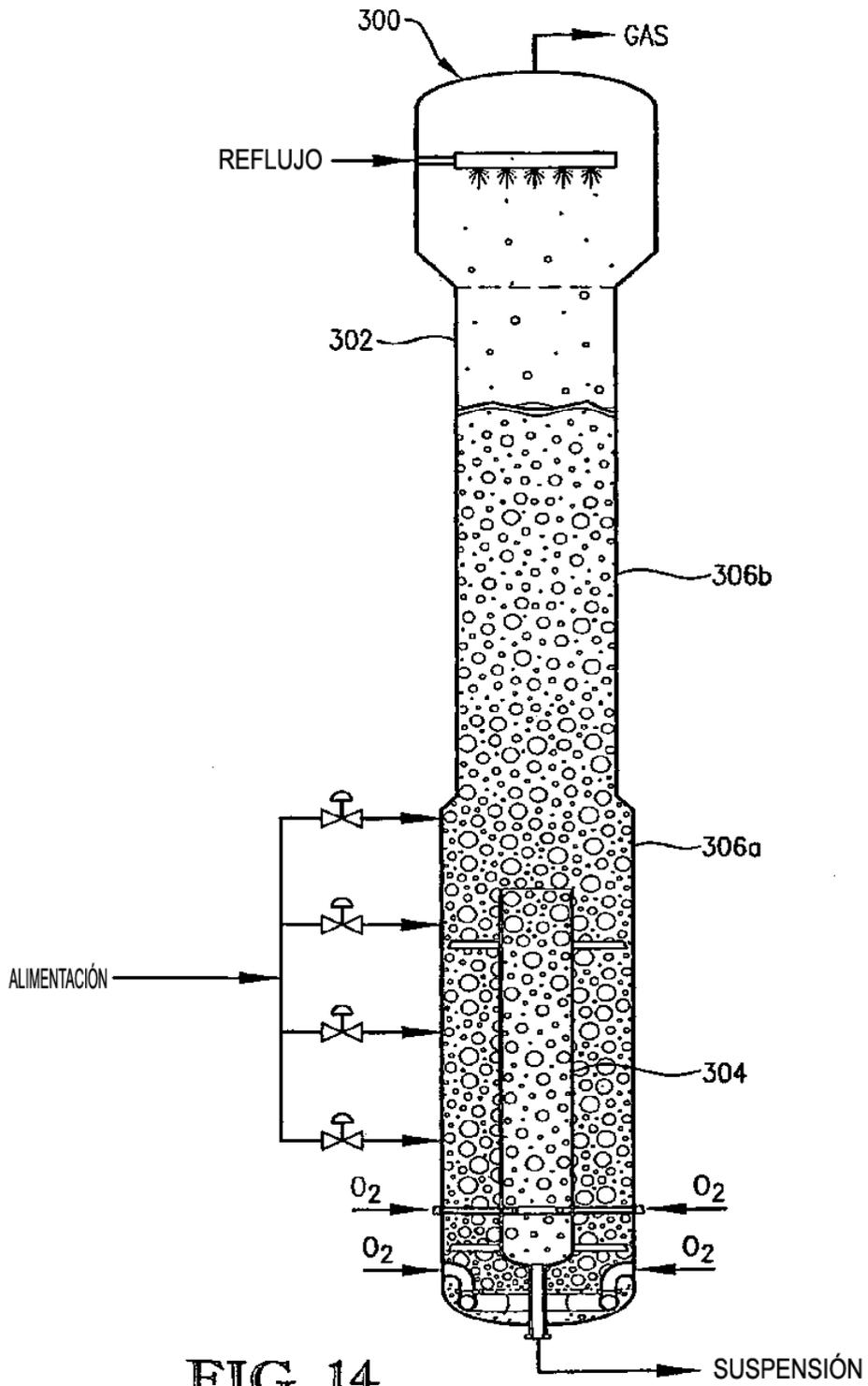


FIG. 14

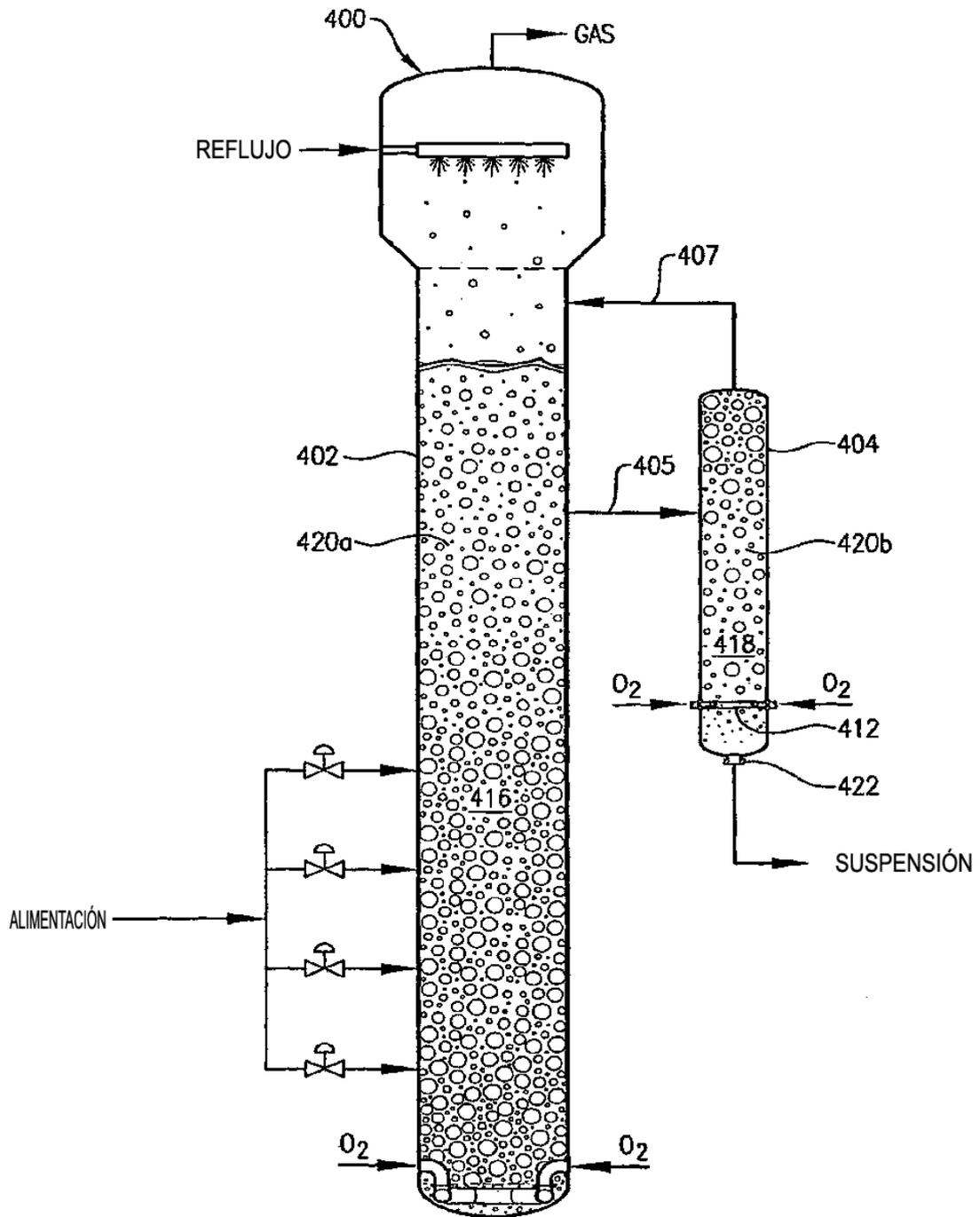


FIG. 15

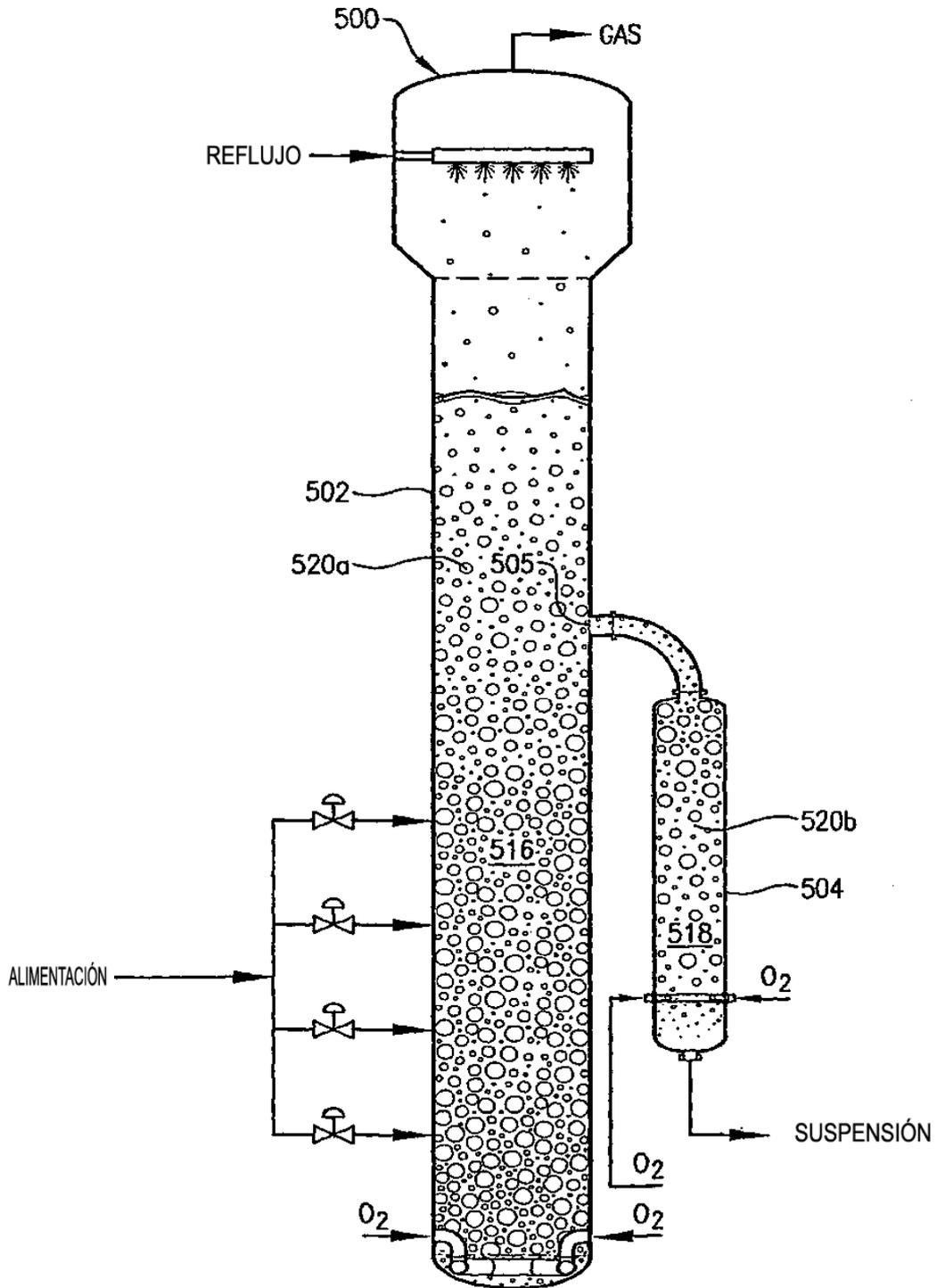


FIG. 16

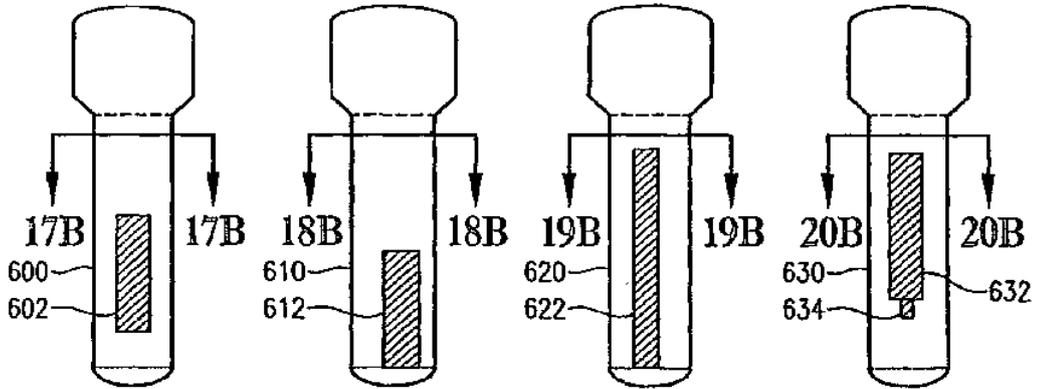


FIG. 17A FIG. 18A FIG. 19A FIG. 20A



FIG. 17B FIG. 18B FIG. 19B FIG. 20B

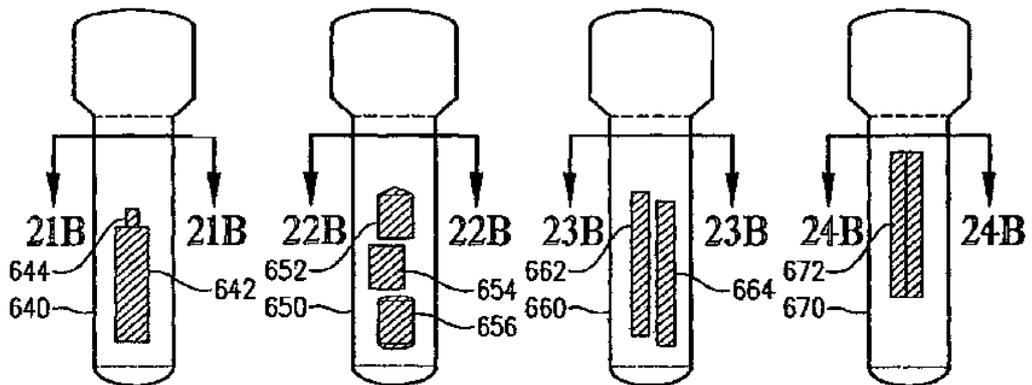


FIG. 21A FIG. 22A FIG. 23A FIG. 24A



FIG. 21B FIG. 22B FIG. 23B FIG. 24B

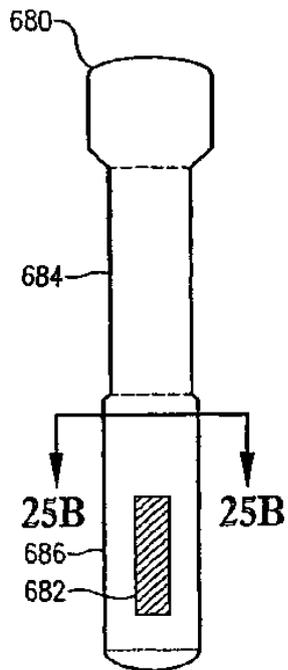


FIG. 25A



FIG. 25B

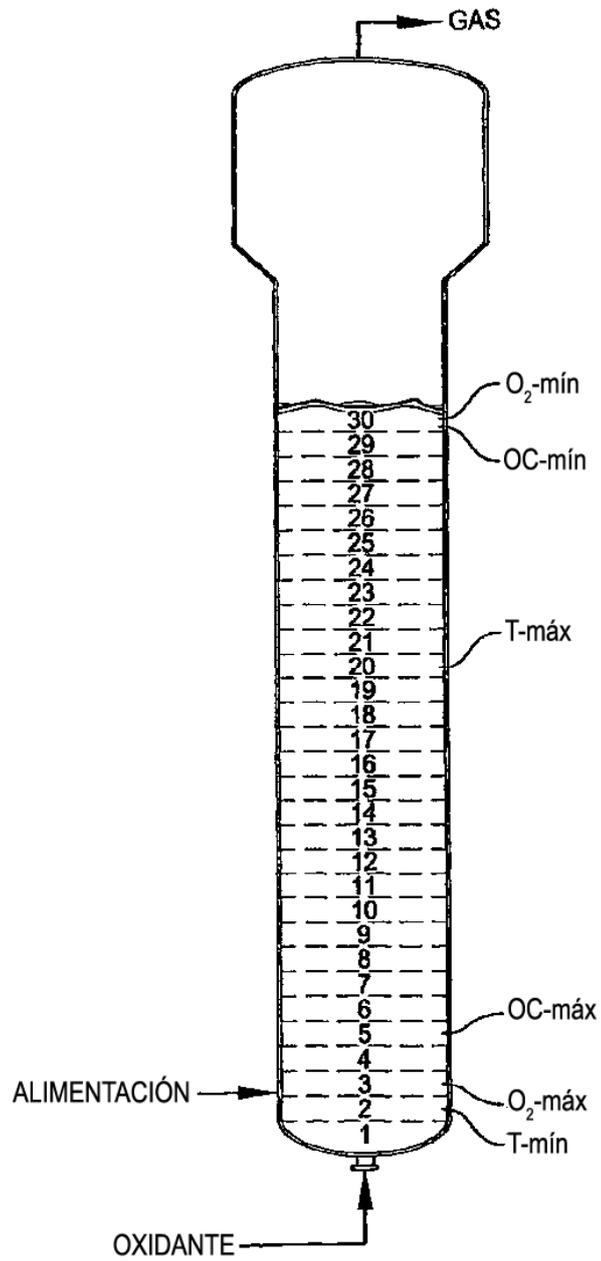


FIG. 26

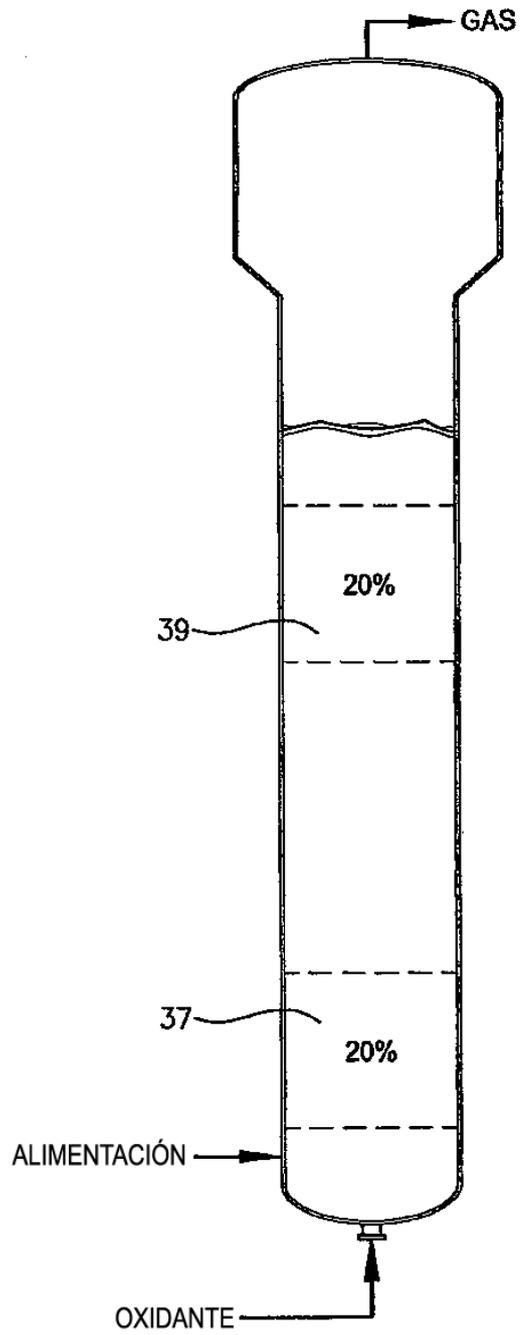


FIG. 27

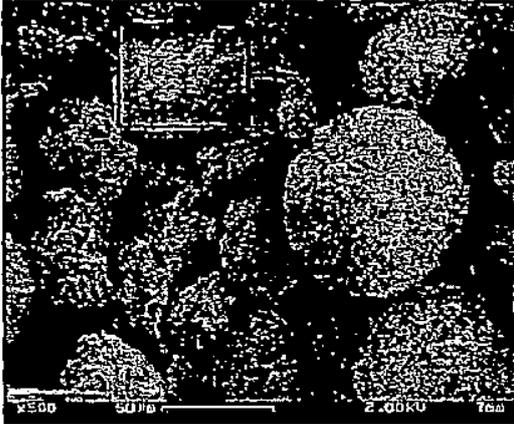


FIG. 28A

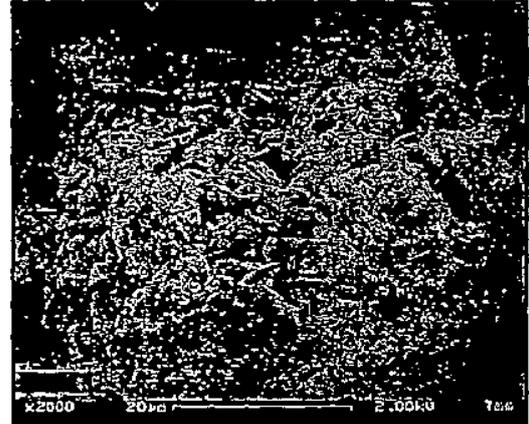


FIG. 28B

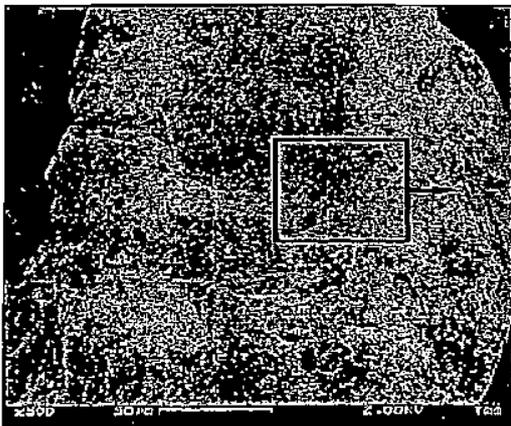


FIG. 29A



FIG. 29B

