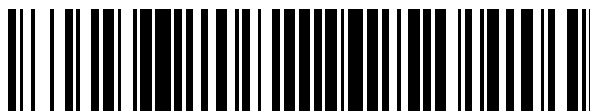


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 234**

51 Int. Cl.:

C07C 63/26 (2006.01)

C07C 51/265 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

B01J 8/22 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2005 E 05792399 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 1786754**

54 Título: **Oxidación en fase líquida optimizada**

30 Prioridad:

02.09.2004 US 606737 P

29.11.2004 US 631352 P

16.06.2005 US 154201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WONDERS, ALAN GEORGE;
STRASSER, WAYNE SCOTT;
DE VREEDE, MARCEL y
TIDWELL, JAMES THOMAS

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 544 234 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

Oxidación en fase líquida optimizada

5 CAMPO DE LA INVENCION

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

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

25 En un proceso de oxidación en fase líquida típico, que incluye 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 oxidable orgánico (por ejemplo, para-xileno), mientras que la corriente de oxidante en fase gaseosa contiene oxígeno molecular. Al menos una parte del oxígeno molecular introducida en el reactor como gas se disuelve en la fase líquida del medio de reacción proporcionando 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 deseables pueden generar impurezas y/o las reacciones previstas pueden ser de tasa retardada. Si la fase líquida del medio de reacción contiene demasiado poco compuesto oxidable, la tasa de reacción puede ser indeseablemente lenta. Además, si la fase líquida del medio de reacción contiene un exceso de concentración del compuesto oxidable, reacciones secundarias no deseables adicionales pueden generar impurezas.

Los reactores de oxidación en fase líquida convencionales están equipados con medios de agitación para mezclar el medio de reacción multifásico contenido en su interior. La agitación del medio de reacción se suministra 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 oxidable orgánico 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 agitado continuo (CSTR). Aunque los CSTR pueden proporcionar la mezcla continua del medio de reacción, los CSTR tienen varios inconvenientes. Por ejemplo, los CSTR tienen un coste de capital relativamente alto debido a su requisito de motores caros, rodamientos herméticos a fluidos y ejes de accionamiento, y/o mecanismo de agitación complejo. Además, los componentes mecánicos de rotación y/u oscilación de CSTR convencionales requieren mantenimiento regular. El tiempo de trabajo y de parada asociado a un mantenimiento tal se añade al coste de operación de los CSTR. Sin embargo, incluso con mantenimiento regular, los sistemas de agitación mecánicos empujados en CSTR tienen tendencia a fallo mecánico y puede requerir la sustitución durante periodos de tiempo relativamente cortos.

55 El documento EP 847 800 se refiere a un proceso de oxidación en fase líquida, en el que un primer gas que contiene oxígeno se inyecta en la porción inferior de un recipiente de reactor de columna de burbujeo que contiene un líquido orgánico oxidable. Un segundo gas que contiene oxígeno se inyecta adicionalmente en el reactor en un punto o puntos en los que el líquido está sustancialmente agotado en oxígeno disuelto antes de dicha inyección. El oxígeno de tanto el primer como el segundo gas que contiene oxígeno se usa para oxidar el líquido orgánico.

El documento US 2002/0193629 se refiere a un proceso para la producción continua de ácidos carboxílicos aromáticos por la oxidación en fase líquida de un compuesto aromático de alquilo con un gas que contiene oxígeno en presencia de catalizador de oxidación que produce la generación de agua residual reducida, requisitos de capacidad de condensación reducida y, opcionalmente, elevada recuperación de potencia. El proceso utiliza eficazmente el calor de reacción en el proceso de eliminar el exceso de agua generada de la reacción y minimiza la pérdida de disolvente usado como soporte para el catalizador de reacción eliminando el efluente gaseoso del reactor directamente en una columna de eliminación de agua para destilación. Una porción de los vapores acuosos de cabeza se eliminan de la parte superior de la columna de eliminación de agua como un destilado de vapor, condensándose los restantes vapores acuosos de la cabeza luego posteriormente a reflujo en la zona de fraccionamiento de la columna de eliminación de agua.

Los reactores de columna de burbujeo proporcionan una atractiva alternativa 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 no fidedigno. Los reactores de columna de burbujeo normalmente incluyen una zona de reacción vertical alargada dentro de la cual 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 aire que suben por la fase líquida del medio de reacción. Esta agitación por flotabilidad natural proporcionada en reactores de columna de burbujeo reduce los costes de capital y mantenimiento con respecto a 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 a fallo mecánico que el de los reactores mecánicamente agitados.

Si la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno se lleva a cabo en un reactor de oxidación convencional (CSTR o columna de burbujeo), la extracción del producto del reactor es normalmente una suspensión que comprende ácido tereftálico en bruto (CTA) y una 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 inadecuados como materia prima para la producción de PET. Así, el CTA producido en reactores de oxidación convencionales se somete normalmente a un proceso de purificación que convierte el CTA en ácido tereftálico (PTA) purificado adecuado para preparar PET.

Un proceso 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 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 líquidos restantes. Aunque eficaz, este tipo de proceso de purificación convencional puede ser muy caro. Factores individuales que contribuyen al alto coste de los métodos 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 mediante hidrogenación de algo de ácido tereftálico, y los múltiples recipientes requeridos para la cristalización de múltiples etapas. Así, sería deseable proporcionar un producto de CTA que pudiera purificarse sin requerir disolución promovida por calor en agua, hidrogenación y/o cristalización de múltiples etapas.

OBJETOS DE LA INVENCIÓN

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

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

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Una realización de la presente invención se refiere a un proceso que comprende introducir una corriente de oxidante que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo mediante una

pluralidad de aberturas de oxidante definidas en un conducto, en el que la caída de presión asociada a descargar la corriente de oxidante del conducto no es superior a aproximadamente 0,3 megapascuales (MPa), según la reivindicación 1.

- 5 Otra realización de la presente invención se refiere a un proceso que comprende introducir una corriente de oxidante que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo mediante una pluralidad de aberturas de oxidante definidas en un conducto, en el que al menos aproximadamente el 5 por ciento en peso de la corriente de oxidante se descarga del conducto en una dirección aguas abajo, según la reivindicación 28.

10 Todavía otra realización de la presente invención se refiere a un proceso que comprende introducir simultáneamente una corriente predominantemente en fase líquida y una corriente predominantemente en fase gaseosa a una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo mediante un burbujeador común, en el que la corriente en fase líquida comprende un compuesto oxidable y la corriente en fase gaseosa comprende oxígeno molecular.

15 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Realizaciones preferidas de la invención se describen a continuación en detalle con referencia a las figuras del dibujo adjuntas, en las que;

- 20 la FIG. 1 es una vista lateral de un reactor de oxidación que ilustra particularmente 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 y el fondo del reactor, respectivamente;
- 25 la FIG. 2 es una vista lateral en sección ampliada del fondo del reactor de columna de burbujeo tomada a lo largo de la línea 2-2 en la FIG. 3, ilustrando particularmente la localización y configuración de un burbujeador de oxidante usado para introducir la corriente de oxidante en el reactor;
- la FIG. 3 es una vista desde arriba del burbujeador de oxidante de la FIG. 2, ilustrando particularmente las aberturas de oxidante en la parte superior del burbujeador de oxidante;
- 30 la FIG. 4 es una vista desde abajo del burbujeador de oxidante de la FIG. 2, ilustrando particularmente las aberturas de oxidante en el fondo del burbujeador de oxidante;
- la FIG. 5 es una vista lateral en sección del burbujeador de oxidante tomada a lo largo de la línea 5-5 en la FIG. 3, ilustrando particularmente la orientación de las aberturas de oxidante en la parte superior y fondo del burbujeador de oxidante;
- 35 la FIG. 6 es una vista lateral ampliada de la porción de fondo del reactor de columna de burbujeo, ilustrando particularmente un sistema para introducir la corriente de alimentación en el reactor en múltiples localizaciones verticalmente separadas;
- la FIG. 7 es una vista desde arriba en sección tomada a lo largo de la línea 7-7 en la FIG. 6, ilustrando particularmente cómo el sistema de introducción de 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);
- 40 la FIG. 8 es una vista en sección desde arriba 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 del recipiente, ilustrando particularmente que el sistema de distribución de la alimentación puede estar al menos parcialmente soportado sobre el burbujeador de oxidante;
- la FIG. 10 es una vista lateral del sistema de distribución de la alimentación de una sola penetración y burbujeador de oxidante ilustrado en la FIG. 9;
- 50 la FIG. 11 es una vista desde arriba en sección tomada 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 sola penetración soportado sobre el burbujeador de oxidante;
- la FIG. 12 es una vista en isométrica de un burbujeador de oxidante alternativo que tiene todas las aberturas de oxidante localizadas en el fondo del miembro de anillo;
- 55 la FIG. 13 es una vista desde arriba del burbujeador de oxidante alternativo de la FIG. 12;
- la FIG. 14 es una vista desde abajo del burbujeador de oxidante alternativo de la FIG. 12, ilustrando particularmente la localización de las aberturas del fondo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción;
- la FIG. 15 es una vista lateral en sección del burbujeador de oxidante tomada a lo largo de la línea 15-15 en la

FIG. 13, ilustrando particularmente la orientación de las aberturas de oxidante inferiores;

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

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

la FIG. 18 es una vista desde arriba en sección tomada a lo largo de la línea 18-18 en la FIG. 16, ilustrando particularmente un rompedor de vórtices dispuesto en el recipiente de desaireación;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

la FIG. 29 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo que contiene un medio de reacción multifásico, ilustrando particularmente el primer y segundo volúmenes discretos del 20 por ciento del medio de reacción que tienen sustancialmente diferentes concentraciones de oxígeno y/o tasas de consumo de oxígeno;

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

la FIG. 31 es una vista lateral de tres recipientes de reacción alineados, con o sin agitación mecánica opcional, que contienen un medio de reacción multifásico, ilustrando particularmente que los recipientes contienen volúmenes continuos discretos del 20 por ciento del medio de reacción que tienen concentraciones de oxígeno y/o tasas de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes;

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

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

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

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

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Según los procesos de la invención, la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un reactor de un único reactor de columna de burbujeo.

10

Como se usa en el presente documento, el término “reactor de columna de burbujeo” debe indicar un reactor para facilitar reacciones químicas en un medio de reacción multifásico, en el que la agitación del medio de reacción se proporciona principalmente por el movimiento ascendente de burbujas de aire a través del medio de reacción. Como se usa en el presente documento, el término “agitación” debe indicar el trabajo disipado en el medio de reacción causando flujo de fluido y/o mezcla. Como se usa en el presente documento, los términos “mayoría”, “principalmente” y “predominantemente” deben significar más del 50 por ciento. Como se usa en el presente documento, el término “agitación mecánica” debe indicar agitación del medio de reacción producida por movimiento físico de un elemento(s) rígido(s) o flexible(s) contra o dentro del medio de reacción. Por ejemplo, la agitación mecánica puede proporcionarse por rotación, oscilación y/o vibración de agitadores internos, paletas, vibradores o diafragmas acústicos localizados en el medio de reacción. Como se usa en el presente documento, el término “agitación de flujo” debe indicar agitación del medio de reacción producida por inyección y/o recirculación a alta velocidad de uno o más fluidos en el medio de reacción. Por ejemplo, la agitación de flujo puede proporcionarse por boquillas, eyectores y/o eductores.

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

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

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

55

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.
- 10 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,
- 15 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.
- 20 Ejemplos adecuados del compuesto oxidable incluyen hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcanos, alcanos ramificados, alcanos cíclicos, alquenos alifáticos, alquenos ramificados y alquenos cíclicos); aldehídos alifáticos (por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído, isobutiraldehído y n-butiraldehído); alcoholes alifáticos (por ejemplo, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol e isobutanol); cetonas alifáticas (por ejemplo, dimetilcetona, etilmetilcetona, dietilcetona e isopropilmetilcetona); ésteres alifáticos (por ejemplo, formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo); peróxidos alifáticos, perácidos e hidroperóxidos (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, ácido peracético e hidroperóxido de di-t-butilo); compuestos alifáticos con grupos que son combinaciones de las anteriores especies alifáticas más otros heteroátomos (por ejemplo, compuestos alifáticos que comprenden uno o más segmentos moleculares de hidrocarburos, aldehídos, alcoholes, cetonas, ésteres, peróxidos, perácidos y/o hidroperóxidos en combinación con sodio, bromo, cobalto, manganeso y circonio); diversos anillos de benceno, anillos de naftaleno,
- 30 bifenilos, terfenilos y otros grupos aromáticos con uno o más grupos hidrocarbilo unidos (por ejemplo, tolueno, etilbenceno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, neopentilbenceno, para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, todos los isómeros de trimetilbencenos, todos los isómeros de tetrametilbencenos, pentametilbenceno, hexametilbenceno, todos los isómeros de etil-metilbencenos, todos los isómeros de dietilbencenos, todos los isómeros de etil-dimetilbencenos, todos los isómeros de dimetilnaftalenos, todos los isómeros de etil-metilnaftalenos, todos los isómeros de dietilnaftalenos todos los isómeros de dimetilbifenilos, todos los isómeros de etilmetilbifenilos y todos los isómeros de dietilbifenilos, estilbena y con uno o más grupos hidrocarbilo unidos, fluoreno y con uno o más grupos hidrocarbilo unidos, antraceno y con uno o más grupos hidrocarbilo unidos y difeniletano y con uno o más grupos hidrocarbilo unidos); diversos anillos de benceno, anillos de naftaleno, bifenilos, terfenilos y otros grupos aromáticos con uno o más grupos hidrocarbilo unidos y/o uno o más heteroátomos unidos, que pueden conectarse con otros
- 40 átomos o grupos de átomos (por ejemplo, fenol, todos los isómeros de metilfenoles, todos los isómeros de dimetilfenoles, todos los isómeros de naftoles, bencil éter, todos los isómeros de bromofenoles, bromobenceno, todos los isómeros de bromotoluenos que incluyen alfa-bromotolueno, dibromobenceno, naftenato de cobalto y todos los isómeros de bromobifenilos); diversos anillos de benceno, anillos de naftaleno, bifenilos, terfenilos y otros grupos aromáticos con uno o más grupos hidrocarbilo unidos y/o uno o más heteroátomos unidos y/o uno o más
- 45 grupos hidrocarbilo sustituidos unidos (por ejemplo, benzaldehído, todos los isómeros de bromobenzaldehídos, todos los isómeros de tolualdehídos bromados que incluyen todos los isómeros de alfa-bromotolualdehídos, todos los isómeros de hidroxibenzaldehídos, todos los isómeros de bromo-hidroxibenzaldehídos, todos los isómeros de bencenodicarboxaldehídos, todos los isómeros de bencenotricarboxaldehídos, para-tolualdehído, meta-tolualdehído, orto-tolualdehído, todos los isómeros de toluenodicarboxaldehídos, todos los isómeros de toluenotricarboxaldehídos, todos los isómeros de toluenotetracarboxaldehídos, todos los isómeros de dimetilbencenodicarboxaldehídos, todos los isómeros de dimetilbencenotricarboxaldehídos, todos los isómeros de dimetilbencenotetracarboxaldehídos, todos los isómeros de trimetilbencenotricarboxaldehídos, todos los isómeros de etiltolualdehídos, todos los isómeros de trimetilbencenodicarboxaldehídos, tetrametilbencenodicarboxaldehído, hidroximetil-benceno, todos los isómeros de hidroximetil-toluenos, todos los isómeros de hidroximetil-bromotoluenos, todos los isómeros de hidroximetil-tolualdehídos, todos los isómeros de hidroximetil-bromotolualdehídos, hidroperóxido de bencilo, hidroperóxido de benzoilo, todos los isómeros de metil-hidroperóxidos de toliolo y todos los isómeros de metil-hidroperóxidos de metilfenol); diversos anillos de benceno, anillos de naftaleno, bifenilos, terfenilos y otros grupos aromáticos con uno o más grupos seleccionados unidos, significando grupos seleccionados grupos hidrocarbilo y/o heteroátomos unidos y/o grupos hidrocarbilo sustituidos y/o grupos ácido carboxílico y/o grupos peroxiácido (por ejemplo, ácido benzoico,
- 55

ácido para-toluico, ácido meta-toluico, ácido orto-toluico, todos los isómeros de ácidos etilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos propilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos butilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos pentilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos dimetilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos etilmetilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos trimetilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos tetrametilbenzoicos, ácidos pentametilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos dietilbenzoicos, todos los isómeros de ácidos bencenodicarboxílicos, todos los isómeros de ácidos bencenotricarboxílicos, todos los isómeros de ácidos metilbencenodicarboxílicos, todos los isómeros de ácidos dimetilbencenodicarboxílicos, todos los isómeros de ácidos metilbencenotricarboxílicos, todos los isómeros de ácidos bromobenzoicos, todos los isómeros de ácidos dibromobenzoicos, todos los isómeros de ácidos bromotoluicos que incluyen ácidos alfa-bromotoluicos, ácido tolilacético, todos los isómeros de ácidos hidroxibenzoicos, todos los isómeros de ácidos hidroximetil-benzoicos, todos los isómeros de ácidos hidroxitoluicos, todos los isómeros de ácidos hidroximetil-toluicos, todos los isómeros de ácidos hidroximetil-bencenodicarboxílicos, todos los isómeros de ácidos hidroxibromobenzoicos, todos los isómeros de ácidos hidroxibromotoluicos, todos los isómeros de ácidos hidroximetil-bromobenzoicos, todos los isómeros de carboxibenzaldehídos, todos los isómeros de dicarboxibenzaldehídos, ácido perbenzoico, todos los isómeros de ácidos hidroperoximetil-benzoicos, todos los isómeros de ácidos hidroperoximetil-hidroxibenzoicos, todos los isómeros de ácidos hidroperoxicarbonil-benzoicos, todos los isómeros de hidroperoxicarbonil-toluenos, todos los isómeros de ácidos metilbifenilcarboxílicos, todos los isómeros de ácidos dimetilbifenilcarboxílicos, todos los isómeros de ácidos metilbifenildicarboxílicos, todos los isómeros de ácidos bifeniltricarboxílicos, todos los isómeros de estilbeno con uno o más grupos seleccionados unidos, todos los isómeros de fluorenona con uno o más grupos seleccionados unidos, todos los isómeros de naftaleno con uno o más grupos seleccionados unidos, bencilo, todos los isómeros de bencilo con uno o más grupos seleccionados unidos, benzofenona, todos los isómeros de benzofenona con uno o más grupos seleccionados unidos, antraquinona, todos los isómeros de antraquinona con uno o más grupos seleccionados unidos, todos los isómeros de difeniletano con uno o más grupos seleccionados unidos, benzocumarina, y todos los isómeros de benzocumarina con uno o más grupos seleccionados unidos).

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 de reacción 28. 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 de bajo peso molecular orgánico 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 representa 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 de columna de burbujeo 20 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 partícula en suspensión. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en el disolvente introducido en el reactor de columna de burbujeo 20 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 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 tal que la concentración de cobalto en la fase líquida del medio de reacción 36 se mantenga en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 6.000 partes por millón en peso (ppmp), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.200 ppmp, y lo más preferentemente en el intervalo de 1.200 a 3.000 ppmp. 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 tal que la concentración de bromo en la fase líquida del medio de reacción 36 se mantenga en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 5.000 ppmp, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 4.000 ppmp, y lo más preferentemente en el intervalo de 900 a 3.000 ppmp. 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 tal que la concentración de manganeso en la fase líquida del medio de reacción 36 se mantenga en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 1.000 ppmp, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 ppmp, lo más preferentemente en el intervalo de 50 a 200 ppmp.

Las concentraciones de cobalto, bromo y/o manganeso en la fase líquida del medio de reacción 36, proporcionadas anteriormente, se expresan en una base promediada en el tiempo y promediada en el volumen. Como se usa en el presente documento, el término "promediado en el tiempo" debe indicar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas igualmente durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Como se usa en el presente documento, el término "promediado en el volumen" debe indicar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas a separación tridimensional uniforme en todo un cierto volumen.

La relación de peso de cobalto con respecto a bromo (Co:Br) en el sistema de catalizador introducido en la zona de reacción 28 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 de reacción 28 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 de columna de burbujeo 20 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 partícula en suspensión. Si el reactor de columna de burbujeo 20 se emplea para la producción de ácido tereftálico, el meta-xileno y el 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 de columna de burbujeo 20 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 de columna de burbujeo 20 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 de columna de burbujeo 20. Por ejemplo, es posible alimentar una corriente de para-xileno pura en el reactor de columna de burbujeo 20 mediante una entrada separada de la(s) entrada(s) de disolvente y catalizador.

La corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa introducida en el reactor de columna de burbujeo 20 mediante el burbujeador de oxidante 34 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 equilibrio de la corriente de oxidante esté comprendido principalmente por un

gas o gases, tales como nitrógeno, que sean 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 21 por ciento en moles de oxígeno molecular y aproximadamente 78 a aproximadamente 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 de columna de burbujeo 20 está preferentemente equipado con un distribuidor de reflujo 42 posicionado encima de una superficie superior 44 del medio de reacción 36. El distribuidor de reflujo 42 es operable para introducir gotitas de una corriente de reflujo predominantemente en fase líquida en la zona de retirada 30 mediante cualquier medio de formación de gotitas conocido en la técnica. Más preferentemente, el distribuidor de reflujo 42 produce una pulverización de gotitas dirigidas hacia abajo hacia la superficie superior 44 del medio de reacción 36. Preferentemente, esta pulverización hacia abajo de gotitas afecta (es decir, interacciona con e influye en) al menos aproximadamente el 50 por ciento del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de retirada 30. Más preferentemente, la pulverización de gotitas afecta al menos aproximadamente el 75 por ciento del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de retirada 30. Lo más preferentemente, la pulverización de gotitas afecta al menos el 90 por ciento del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de retirada 30. Esta pulverización de reflujo líquido hacia abajo puede ayudar a prevenir la espumación en o sobre la superficie superior 44 del medio de reacción 36 y también puede ayudar en la retirada de cualquier líquido o gotitas en suspensión arrastradas en gas en movimiento hacia arriba que circula hacia la salida de gas 40. 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 del efluente gaseoso extraído de la zona de retirada 30 mediante la salida de gas 40. Además, la introducción de gotitas de reflujo en la zona de retirada 30 puede usarse, por una acción de destilación, para ajustar la composición del efluente gaseoso extraído mediante la salida de gas 40.

La corriente de reflujo de líquido introducida en el reactor de columna de burbujeo 20 mediante el distribuidor de reflujo 42 tiene preferentemente aproximadamente la misma composición que el componente de disolvente de la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujeo 20 mediante las entradas de alimentación 32a,b,c,d. Así, 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 representa 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 normalmente tiene 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 de columna de burbujeo 20, se prefiere que las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo sean sustancialmente continuamente introducidas en la zona de reacción 28, mientras que las corrientes de gas y efluente de suspensión sean sustancialmente continuamente extraídas de la zona de reacción 28. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente continuamente" debe significar durante un periodo de al menos 10 horas interrumpido 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 de reacción 28 a una tasa de al menos aproximadamente 8.000 kilogramos por hora, más preferentemente a una tasa en el intervalo de aproximadamente 13.000 a aproximadamente 80.000 kilogramos por hora, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 50.000 kilogramos por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 22.000 a 30.000 kilogramos por hora. Aunque se prefiere generalmente que las velocidades de flujo de las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo entrantes sean sustancialmente estacionarias, ahora se ha observado que una realización de la presente invención contempla pulsar la corriente de alimentación, oxidante y/o de reflujo entrante con el fin de mejorar la mezcla y la transferencia de masa. Si la corriente de alimentación, oxidante y/o de reflujo entrante 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 citadas en el presente documento, más preferentemente dentro de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 200 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario citadas en el presente documento, y lo más preferentemente dentro del 80 al 120 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario citadas en el presente documento.

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

La STR de oxígeno en el reactor de oxidación de columna de burbujeo 20 se define como el peso de oxígeno molecular consumido por unidad de volumen del medio de reacción 36 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 alta STR de oxígeno. Sin embargo, la realización de la reacción a STR de oxígeno cada vez mayor reduce eventualmente la calidad o rendimiento de la oxidación parcial. Sin desear quedar ligado a 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 interfacial y de ahí al líquido a granel. Una STR de oxígeno demasiado alta conduce posiblemente a un contenido de oxígeno disuelto demasiado bajo en la fase líquida a granel del medio de reacción.

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

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

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujeo 20, se prefiere que la corriente de oxidante se introduzca en el reactor de columna de burbujeo 20 en una cantidad que proporcione oxígeno molecular que supera algo la demanda de oxígeno estequiométrica. La cantidad de oxígeno molecular en exceso requerida para 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 de columna de burbujeo 20, se prefiere que la relación del flujo másico de la corriente de oxidante con respecto al flujo másico del compuesto oxidable orgánico (por ejemplo, para-xileno) que entra en la 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, oxidante y reflujo introducidas en el reactor de

columna de burbujeo 20 forman cooperativamente al menos una parte del medio de reacción multifásico 36. El medio de reacción 36 es preferentemente un medio trifásico que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. Como se ha mencionado anteriormente, la oxidación del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) tiene lugar predominantemente en la fase líquida del medio de reacción 36. Así, la fase líquida del medio de reacción 36 comprende oxígeno disuelto y el compuesto oxidable. La naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación que tiene lugar en el reactor de columna de burbujeo 20 hace que una parte del disolvente (por ejemplo, ácido acético y agua) introducida mediante las entradas de alimentación 32a,b,c,d hierva/se vaporice. Así, la fase gaseosa del medio de reacción 36 en el reactor 20 está principalmente formada de disolvente vaporizado y una porción sin reaccionar sin disolver de la corriente de oxidante. Ciertos reactores de oxidación de la técnica anterior emplean tubos/aletas de intercambio de calor para calentar o enfriar el medio de reacción. Sin embargo, tales estructuras de intercambio de calor pueden ser no deseables en el reactor y proceso inventivo descrito en el presente documento. Así, se prefiere que el reactor de columna de burbujeo 20 no incluya sustancialmente superficies que se pongan en contacto con el medio de reacción 36 y presenten un flujo de calor promediado en el tiempo superior a 30.000 vatios por metro cuadrado.

La concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción 36 es un equilibrio dinámico entre la tasa de la transferencia de masa de la fase gaseosa y la tasa de consumo de reactivo dentro de la fase líquida (es decir, no está fijado simplemente por la presión parcial del oxígeno molecular en el suministro de la fase gaseosa, aunque ésta es un factor en la tasa de suministro de oxígeno disuelto y afecta la concentración superior limitante del oxígeno disuelto). La cantidad de oxígeno disuelto varía localmente, siendo mayor próxima en las interfaces de la burbuja. Globalmente, la cantidad de oxígeno disuelto depende del equilibrio de factores de suministro y demanda en diferentes regiones del medio de reacción 36. Temporalmente, la cantidad de oxígeno disuelto depende de la uniformidad de la mezcla de gas y líquido con respecto a las tasas de consumo químico. En el diseño para hacer corresponder apropiadamente el suministro de y la demanda de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción 36, se prefiere que la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en el volumen en la fase líquida del medio de reacción 36 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 de columna de burbujeo 20 es preferentemente una reacción de precipitación que genera sólidos. Según el proceso de la reivindicación 1, la oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor de columna de burbujeo 20 hace que al menos el 10 por ciento en peso del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) introducido en la zona de reacción 28 forme un compuesto sólido (por ejemplo, partículas de ácido tereftálico en bruto) en el medio de reacción 36. 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 de reacción 36. 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 de reacción 36. Se prefiere que la cantidad total de sólidos en el medio de reacción 36 sea superior a aproximadamente el 3 por ciento en peso en una base promediada en el tiempo y promediada en el volumen. Más preferentemente, la cantidad total de sólidos en el medio de reacción 36 se mantiene en el intervalo aproximadamente el 5 a 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 de columna de burbujeo 20 esté presente en el medio de reacción 36 como un sólido, a diferencia de quedar disuelta en la fase líquida del medio de reacción 36. La cantidad del producto de oxidación en fase sólida presente en el medio de reacción 36 es preferentemente al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso del producto de oxidación total (fase sólida y líquida) en el medio de reacción 36, más preferentemente al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción 36, y lo más preferentemente al menos el 95 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción 36. Los intervalos numéricos proporcionados anteriormente para la cantidad de sólidos en el medio de reacción 36 se aplican a operación sustancialmente en estado estacionario de la columna 20 de burbujeo durante un periodo de tiempo sustancialmente continuo, no para el arranque, parada u operación inferior a la óptima del reactor de columna de burbujeo 20. La cantidad de sólidos en el medio de reacción 36 se determina por un método gravimétrico. En este método gravimétrico, una porción representativa de suspensión se extrae del medio de reacción y se pesa. A condiciones que mantienen eficazmente el reparto sólido-líquido global presente dentro del medio de reacción, el líquido libre se elimina de la porción de sólidos mediante sedimentación o filtración, eficazmente sin pérdida de sólidos precipitados y con menos de aproximadamente el 10 por ciento de la masa líquida inicial que queda con la porción de sólidos. El líquido restante sobre los sólidos se evapora a sequedad, eficazmente sin sublimación de sólidos. La porción restante de sólidos se

pesa. La relación de peso de la porción de sólidos con respecto al peso de la porción original de suspensión es la fracción de sólidos, normalmente expresada como un porcentaje.

La reacción de precipitación llevada a cabo en el reactor de columna de burbujeo 20 puede producir incrustación (es decir, formación de sólidos) sobre la superficie de ciertas estructuras rígidas que se ponen en contacto con el medio de reacción 36. Así, en una realización, se prefiere que el reactor de columna de burbujeo 20 no incluya sustancialmente intercambio de calor interno, agitación o estructuras deflectoras en la zona de reacción 28 debido a que tales estructuras serían propensas a la incrustación. Si están presentes estructuras internas en la zona de reacción 28, 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 orientadas hacia arriba serían altamente propensas a la incrustación. Así, si está presente alguna estructura interna en la zona de reacción 28, se prefiere que menos de aproximadamente el 20 por ciento del área superficial externa expuesta orientada hacia arriba total de tales estructuras internas esté formado por superficies sustancialmente planas inclinadas menos de aproximadamente 15 grados con respecto a la horizontal.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, la configuración física del reactor de columna de burbujeo 20 ayuda a proporcionar oxidación optimizada del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) con mínima generación de impurezas. Se prefiere que la sección de reacción alargada 24 de la carcasa del recipiente 22 incluya un cuerpo principal 46 sustancialmente cilíndrico y una cabeza inferior 48. El extremo superior de la zona de reacción 28 está definido por un plano 50 horizontal que se extiende a través de la parte superior del cuerpo principal cilíndrico 46. Un extremo inferior 52 de la zona de reacción 28 está definido por la superficie interna más baja de la cabeza inferior 48. Normalmente, el extremo inferior 52 de la zona de reacción 28 está localizado próximo a la abertura para la salida de suspensión 38. Así, la zona de reacción alargada 28 definida dentro del reactor de columna de burbujeo 20 tiene una longitud máxima "L" medida del extremo superior 50 al extremo de fondo 52 de la zona de reacción 28 a lo largo del eje de alargamiento del cuerpo principal cilíndrico 46. La longitud "L" de la zona de reacción 28 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 de reacción 28 tiene un diámetro máximo (anchura) "D" que es normalmente igual al diámetro interno máximo del cuerpo principal cilíndrico 46. El diámetro máximo "D" de la zona de reacción 28 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 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 de reacción 28 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 de reacción 28 tiene una relación de L:D en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1. Lo más preferentemente, la zona de reacción 28 tiene una relación de L:D en el intervalo de 9:1 a 15:1.

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

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

Las relaciones de 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 ha tratado en más detalle más adelante, se ha descubierto que mayores relaciones de 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 de reacción 36. Contrario a la sabiduría convencional, que favorecería un medio de reacción bien mezclado con concentraciones relativamente uniformes a su través, se ha descubierto que la distribución vertical de las concentraciones de oxígeno y/o el compuesto oxidable facilita una reacción de oxidación más eficaz y económica. Minimizando las concentraciones de oxígeno y compuesto oxidable próximas a la parte superior del medio de reacción 36 puede ayudarse a evitar la pérdida de oxígeno sin reaccionar y compuesto oxidable sin reaccionar a través de la salida de gas 40 superior. Sin embargo, si las concentraciones de compuesto oxidable y oxígeno sin reaccionar son bajas en todo el medio de reacción 36, entonces la tasa y/o selectividad de oxidación se reducen. Así, se prefiere que las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable sean significativamente mayores próximas al fondo del medio de reacción 36 que próximas a la parte superior del medio de reacción 36.

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

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

Otra ventaja de la alta relación de L:D de la zona de reacción 28 es que puede contribuir a un aumento en la velocidad superficial promedio del medio de reacción 36. El término "velocidad superficial" y "velocidad de gas superficial", como se usa en el presente documento con referencia al medio de reacción 36, debe indicar el caudal volumétrico de la fase gaseosa del medio de reacción 36 a una elevación en el reactor dividida entre el área en sección transversal horizontal del reactor a esa elevación. La elevada velocidad superficial proporcionada por la alta relación de L:D de la zona de reacción 28 puede promover la mezcla local y aumentar la retención de gas del medio de reacción 36. Las velocidades superficiales promediadas en el tiempo del medio de reacción 36 a la altura de un cuarto, a la mitad de la altura y/o tres cuartos de la altura del medio de reacción 36 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 de retirada 26 del reactor de columna de burbujeo 20 es simplemente una porción ensanchada de la carcasa del recipiente 22 localizada inmediatamente por encima de la sección de reacción 24. La sección de retirada 26 reduce la velocidad de la fase gaseosa que circula hacia arriba en el reactor de columna de burbujeo 20, ya que la fase gaseosa sube por encima de la superficie superior 44 del medio de reacción 36 y alcanza la salida de gas 40. Esta reducción en la velocidad hacia arriba de la fase gaseosa ayuda a facilitar la eliminación de líquidos y/o sólidos arrastrados en la fase gaseosa que circula hacia arriba y así reduce la pérdida no deseable de ciertos componentes presente en la fase líquida del medio de reacción 36.

La sección de retirada 26 incluye preferentemente una pared de transición 54 generalmente troncocónica, un faldón ancho 56 generalmente cilíndrico y una cabeza superior 58. El extremo inferior estrecho de la pared de transición 54 se acopla a la parte superior del cuerpo principal cilíndrico 46 de la sección de reacción 24. El extremo superior ancho de la pared de transición 54 se acopla al fondo del faldón ancho 56. Se prefiere que la pared de transición 54 se extienda hacia arriba y hacia afuera de su extremo inferior estrecho a 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. El faldón ancho 56 tiene un diámetro máximo "X" que es generalmente superior al diámetro máximo "D" de la sección de reacción 24, aunque si la porción superior de la sección de reacción 24 tiene un diámetro más pequeño que el diámetro máximo global de la sección de reacción 24, entonces X puede ser realmente más pequeño que D. En una realización preferida de la presente invención, la relación del diámetro de faldón ancho 56 con respecto al diámetro máximo de la sección de reacción 24 "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 superior 58 se acopla a la parte superior del faldón ancho 56. La cabeza superior 58 es preferentemente un miembro de cabeza generalmente elíptico que define una abertura central que permite que el gas escape de la zona de retirada 30 mediante la salida de gas 40. Alternativamente, la cabeza superior 58 puede ser de cualquier forma, que incluye cónica. La zona de retirada 30 tiene una altura máxima "Y" medida de la parte superior 50 de la zona de reacción 28 con respecto a la porción superior de la zona de retirada 30. La relación de la longitud de la zona de reacción 28 con respecto a la altura de la zona de retirada 30 "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 las FIGS. 1-5, la localización y configuración del burbujeador de oxidante 34 se tratará ahora en mayor detalle. Las FIGS. 2 y 3 muestran que el burbujeador de oxidante 34 puede incluir un miembro de anillo 60, una traviesa 62 y un par de conductos de entrada de oxidante 64a,b. Convenientemente, estos conductos de entrada de oxidante 64a,b pueden entrar en el recipiente a una elevación por encima del miembro de anillo 60 y luego giran hacia abajo como se muestra en las FIGS. 2 y 3. Alternativamente, un conducto de entrada de oxidante 64a,b puede entrar en el recipiente por debajo del miembro de anillo 60 o sobre aproximadamente el mismo plano horizontal que el miembro de anillo 60. Cada conducto de entrada de oxidante 64a,b incluye un primer extremo acoplado a una entrada de oxidante 66a,b respectiva formada en la carcasa del recipiente 22 y un segundo extremo acoplado fluidamente con el miembro de anillo 60. El miembro de anillo 60 está preferentemente formado de conductos, más preferentemente de una pluralidad de secciones de conducto rectas, y lo más preferentemente una pluralidad de secciones de tubería rectas, acopladas rigidamente entre sí para formar un anillo poligonal tubular. Preferentemente, el miembro de anillo 60 está formado de al menos 3 secciones de tubería rectas, más preferentemente 6 a 10 secciones de tubería, y lo más preferentemente 8 secciones de tubería. Por consiguiente, si el miembro de anillo 60 está formado de 8 secciones de tubería, tiene una configuración generalmente octagonal. La traviesa 62 está preferentemente formada de una sección de tubería sustancialmente recta que está fluidamente acoplada con y se extiende diagonalmente entre secciones de tubería opuestas del miembro de anillo 60. La sección de tubería usada para la traviesa 62 tiene preferentemente sustancialmente el mismo diámetro que las secciones de tubería usadas para formar el miembro de anillo 60. Se prefiere que las secciones de tubería que constituyen los conductos de entrada de oxidante 64a,b, miembro de anillo 60 y la traviesa 62 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 metros. Como quizás se ilustra mejor en la FIG. 3, el miembro de anillo 60 y la traviesa 62 presentan cada uno una pluralidad de aberturas de oxidante superiores 68 para descargar la corriente de oxidante hacia arriba en la zona de reacción 28. Como quizás se ilustra mejor en la FIG. 4, el miembro de anillo 60 y/o la traviesa 62 pueden presentar una o más aberturas de oxidante inferiores 70 para descargar la corriente de oxidante hacia abajo en la zona de reacción 28. Las aberturas de oxidante inferiores 70 también pueden usarse para descargar líquidos y/o sólidos que podrían meterse dentro del miembro de anillo 60 y/o la traviesa 62. Con el fin de prevenir que se formen sólidos arriba dentro del burbujeador de oxidante 34, una corriente de líquido puede pasarse continuamente o periódicamente a través del burbujeador 34 para enjuagar cualquier sólido acumulado.

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

Las salidas de aberturas de oxidante superiores 68 están separadas lateralmente entre sí y están posicionadas a sustancialmente la misma elevación en la zona de reacción 28. Así, las salidas de las aberturas de oxidante superiores 68 están generalmente localizadas a lo largo de un plano sustancialmente horizontal definido por la parte superior del burbujeador de oxidante 34. Las salidas de aberturas de oxidante inferiores 70 están lateralmente separadas entre sí y están posicionadas a sustancialmente la misma elevación en la zona de reacción 28. Así, las salidas de aberturas de oxidante inferiores 70 están generalmente localizadas a lo largo de un plano sustancialmente horizontal definido por el fondo del burbujeador de oxidante 34.

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

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

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

- 5 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 deseables. 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. Así, la fase líquida en una zona sin airear del medio de reacción tiene una concentración de
- 10 oxígeno molecular relativamente baja. Estas zonas sin airear privadas de oxígeno del medio de reacción tienen una tendencia a promover reacciones secundarias no deseables, en vez de la reacción de oxidación deseada. Por ejemplo, si se oxida parcialmente para-xileno para formar ácido tereftálico, la insuficiente disponibilidad 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, en particular que incluyen moléculas altamente coloreadas no deseables
- 15 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. Esta minimización de zonas sin airear puede cuantificarse repartiendo
- 20 teóricamente el volumen entero 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 el faldón del reactor y delimitado en su parte superior y fondo por planos horizontales imaginarios. La rebanada horizontal más alta está delimitada sobre su fondo por un plano horizontal imaginario y sobre su parte superior por la superficie superior del medio de reacción. La rebanada
- 25 horizontal más baja está delimitada sobre su parte superior por el plano horizontal imaginario y sobre su fondo 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, la retención de gas promediada en el tiempo y promediada en el volumen de cada rebanada horizontal puede determinarse. Si se emplea este método de cuantificar la cantidad de zonas sin airear, se prefiere que el número de rebanadas horizontales que tienen una retención de gas promediada en el
- 30 tiempo y promediada en el 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
- 35 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 el posicionamiento del burbujeador de oxidante
- 34 inferior en la zona de reacción 28 proporciona varias ventajas, que incluyen reducción de la cantidad de zonas sin
- 40 airear en el medio de reacción 36. Dada una altura "H" del medio de reacción 36, una longitud "L" de la zona de reacción 28 y un diámetro máximo "D" de la zona de reacción 28, se prefiere que la mayoría (es decir, >50 por ciento en peso) de la corriente de oxidante se introduzca en la zona de reacción 28 dentro de aproximadamente 0,025H, 0,022L y/o 0,25D del extremo inferior 52 de la zona de reacción 28. Más preferentemente, la mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción 28 dentro de aproximadamente 0,02H, 0,018L y/o 0,2D del extremo
- 45 inferior 52 de la zona de reacción 28. Lo más preferentemente, la mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción 28 dentro de 0,015H, 0,013L y/o 0,15D del extremo inferior 52 de la zona de reacción 28.

- En la realización ilustrada en la FIG. 2, la distancia vertical "Y₁" entre el extremo inferior 52 de la zona de reacción 28 y la salida de las aberturas de oxidante superiores 68 del burbujeador de oxidante 34 es inferior a aproximadamente
- 50 0,25H, 0,022L y/o 0,25D, de manera que sustancialmente toda la corriente de oxidante entre en la zona de reacción 28 dentro de aproximadamente 0,25H, 0,022L y/o 0,25D del extremo inferior 52 de la zona de reacción 28. 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 tangente 72 en la localización en la que el borde del fondo del cuerpo principal cilíndrico 46 de la carcasa del recipiente 22 se une con
- 55 el borde superior de la cabeza inferior 48 elíptica de la carcasa del recipiente 22. Alternativamente, la cabeza inferior 48 puede ser de cualquier forma, que incluye cónica, y la línea tangente se define todavía como el borde del fondo de cuerpo principal cilíndrico 46. La distancia vertical "Y₂" entre la línea tangente 72 y la parte superior del burbujeador de oxidante 34 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 inferior 52 de la zona de reacción 28 y la salida de las aberturas de oxidante inferiores 70 del burbujeador de oxidante 34 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.

5

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

Además de las ventajas proporcionadas minimizando zonas sin airear (es decir, zonas con baja retención de gas) en el medio de reacción 36, se ha descubierto que la oxidación puede potenciarse maximizando la retención de gas del medio de reacción 36 entero. El medio de reacción 36 tiene preferentemente retención de gas promediado en el tiempo y promediado en el 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 operacionales del reactor de columna de burbujeo 20 contribuyen a la alta retención de gas tratada anteriormente. Por ejemplo, para un tamaño de reactor dado y flujo de corriente de oxidante, la alta relación de L:D de la zona de reacción 28 da un menor diámetro que aumenta la velocidad superficial en el medio de reacción 36, que a su vez aumenta la retención de gas. Adicionalmente, se sabe que el diámetro real de una columna de burbujeo y la relación de 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 el fondo de la zona de reacción 28, contribuye a un aumento del valor de retención de gas. Además, la presión de cabeza y la configuración mecánica del reactor de columna de burbujeo pueden afectar la estabilidad de operación a las altas velocidades superficiales y los valores de retención de gas desvelados en el presente documento.

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

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

Así, la capacidad del reactor de columna de burbujeo para operar útilmente con las altas velocidades superficiales y la alta retención de gas desvelados en el presente documento depende, por ejemplo, de la selección apropiada de: (1) la composición de la fase líquida del medio de reacción; (2) la cantidad y tipo de sólidos precipitados, ambos de los cuales pueden ajustarse por condiciones de reacción; (3) la cantidad de corriente de oxidante alimentada al reactor; (4) la presión de cabeza, que afecta el flujo volumétrico de la corriente de oxidante, la estabilidad de las burbujas y, mediante el equilibrio de energía, la temperatura de reacción; (5) la propia temperatura de reacción, que

afecta las propiedades del fluido, las propiedades de sólidos precipitados y el volumen específico de la corriente de oxidante; y (6) la geometría y detalles mecánicos del recipiente de reacción, que incluye la relación de L:D.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, se ha descubierto que la distribución mejorada del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción 36 puede proporcionarse introduciendo la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción 28 en múltiples localizaciones verticalmente separadas. Preferentemente, la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la zona de reacción 28 mediante al menos 3 aberturas de alimentación, más preferentemente al menos 4 aberturas de alimentación. Como se usa en el presente documento, el término "aberturas de alimentación" debe indicar aberturas en las que la corriente de alimentación en fase líquida se descarga en la zona de reacción 28 para la mezcla con el medio de reacción 36. Se prefiere que al menos 2 de las aberturas de alimentación estén verticalmente separadas entre sí 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 oxidante más baja 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 de reacción 36 se proporciona si la mayoría de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad del fondo del medio de reacción 36 y/o la zona de reacción 28. Preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad del fondo del medio de reacción 36 y/o la zona de reacción 28. Lo más preferentemente, al menos 90 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad del fondo del medio de reacción 36 y/o la zona de reacción 28. Además, se prefiere que al menos aproximadamente el 30 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción 28 dentro de aproximadamente 1,5D de la localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción 28. Esta localización vertical más baja en la que la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción 28 es normalmente en el fondo del burbujeador de oxidante; sin embargo, una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción 28 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 de reacción 28. 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 que la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción 28.

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

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, en una realización de la presente invención, las entradas de alimentación 32a,b,c,d son simplemente una serie de aberturas verticalmente alineadas a lo largo de un lado de la carcasa del recipiente 22. Estas aberturas de alimentación tienen preferentemente sustancialmente diámetros similares inferiores a 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 de columna de burbujeo 20 está preferentemente equipado con un sistema para controlar el caudal de la corriente de alimentación en fase líquida fuera de cada abertura de alimentación. Tal sistema de control del flujo incluye preferentemente una válvula 74a,b,c,d de control de flujo individual para cada entrada 32a,b,c,d de alimentación respectiva. Además, se prefiere que el reactor de columna de burbujeo 20 esté equipado con un sistema de control del flujo que permita que al menos una parte de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción 28 a una velocidad superficial de entrada elevada de al menos aproximadamente 2 metros por segundo, más preferentemente al menos aproximadamente 5 metros por segundo, todavía más preferentemente 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 el presente documento, el término "velocidad superficial de entrada" indica el caudal volumétrico

promediado 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 de reacción 28 a una velocidad superficial de entrada elevada. Lo más preferentemente, sustancialmente toda la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción 28 a una velocidad superficial de entrada elevada.

Con referencia ahora a las FIGS. 6-7 se ilustra un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción 28. En esta realización, la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción 28 en cuatro elevaciones diferentes. Cada elevación está equipada con un sistema de distribución de la alimentación 76a,b,c,d respectivo. Cada sistema de distribución de la alimentación 76 incluye un conducto de alimentación principal 78 y un colector 80. Cada colector 80 está provisto de al menos dos salidas 82,84 acopladas a los conductos de inserción 86,88 respectivos, que se extienden en la zona de reacción 28 de la carcasa del recipiente 22. Cada conducto 86,88 de inserción presenta una abertura de alimentación 87,89 respectiva para descargar la corriente de alimentación en la zona de reacción 28. Las aberturas de alimentación 87,89 tienen preferentemente sustancialmente diámetros similares inferiores a 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 de alimentación 87,89 de cada sistema de distribución de la alimentación 76a,b,c,d estén diametralmente opuestas de forma que la corriente de alimentación se introduzca en la zona de reacción 28 en direcciones opuestas. Además, se prefiere que las aberturas de alimentación 86,88 diametralmente opuestas de sistemas de distribución de la alimentación 76 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 de alimentación principal 78 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 mediante las aberturas de alimentación 87,89.

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

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

Se ha descubierto que los patrones de flujo del medio de reacción en muchos reactores de columna de burbujeo pueden permitir la distribución acimutal no uniforme del compuesto oxidable en el medio de reacción, especialmente si el compuesto oxidable se introduce principalmente a lo largo de un lado del medio de reacción. Como se usa en el presente documento, el término "acimutal" debe indicar un ángulo o separación alrededor del eje vertical del alargamiento de la zona de reacción. Como se usa en el presente documento, "vertical" debe significar dentro de 45° de 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 prevenir regiones de concentraciones de compuesto oxidable excesivamente altas y excesivamente bajas en el medio de reacción. Los diversos sistemas de introducción de 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 " Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 " de aproximadamente igual volumen. Estos cuadrantes acimutales " Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 " se definen por un par de planos verticales perpendiculares intersecantes imaginarios " P_1, P_2 " que se extienden más allá de la dimensión vertical máxima y 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 P_1, P_2 será aproximadamente coincidente con la línea central vertical del cilindro, y cada cuadrante acimutal Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 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 sea descargada en el medio de reacción mediante 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 es descargado en el medio de reacción a través de 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 es descargado en el medio de reacción a través de 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 es descargado en el medio de reacción a través de 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 máxima cantidad posible de compuesto oxidable esté siendo descargada en uno de los cuadrantes acimutales. Por ejemplo, si la corriente de alimentación entera es descargada en el medio de reacción mediante dos aberturas de alimentación que están acimutalmente separadas entre sí 89 grados, para los fines de determinar la distribución acimutal en cuatro cuadrantes acimutales, el 100 por cien en peso de la corriente de alimentación es descargada en el medio de reacción en un único cuadrante acimutal debido a que los cuadrantes acimutales pueden orientarse acimutalmente en tal manera que ambas de las aberturas de alimentación se localicen en un único cuadrante acimutal.

Además de las ventajas asociadas a la apropiada separación acimutal de las aberturas de alimentación, también se ha descubierto que la apropiada separación radial 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 sea descargada mediante aberturas de alimentación que están radialmente separadas interiormente del faldón del recipiente. Así, en una realización de la presente invención, una porción sustancial del compuesto oxidable entra en la zona de reacción mediante aberturas de alimentación localizadas en una "zona de alimentación radial preferida" que está separada interiormente de las paredes verticales que definen la zona de reacción.

Con referencia de nuevo a la FIG. 7, la zona de alimentación radial preferida "FZ" pueden tomar la forma de un cilindro vertical teórico centrado en la zona de reacción 28 y que tiene un diámetro externo " D_o " de $0,9D$, en la que " D " es el diámetro de la zona de reacción 28. Así, una corona externa "OA" que tiene un espesor de $0,05D$ se define entre la zona de alimentación radial preferida FZ y el interior del faldón que define la zona de reacción 28. Se prefiere que poco o nada del compuesto oxidable se introduzca en la zona de reacción 28 mediante las 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 de reacción 28. Así, 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 de reacción 28, que tiene un diámetro externo D_o de $0,9D$, y que tiene un diámetro interno D_i de $0,2D$. Así, 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 de reacción 28 mediante las 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 de reacción 36 mediante 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 es descargado en el medio de reacción 36 mediante 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 es descargado en el medio de reacción 36 mediante 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 es descargado en el medio de reacción 36 mediante aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida.

- 10 Aunque los cuadrantes acimutales teóricos y la zona de alimentación radial preferida teórica ilustrada 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 apropiada distribución acimutal y radial de la corriente de oxidante en fase gaseosa también puede proporcionar ciertas ventajas. Así, 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 de reacción 36.

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

- Como quizás se ilustra mejor en las FIGS. 14 y 15, la porción de fondo del anillo burbujeador de oxidante 202 presenta una pluralidad de aberturas de oxidante 208. Las aberturas de oxidante 208 están preferentemente configuradas de forma que al menos aproximadamente el 1 por ciento del área abierta total definida por las aberturas de oxidante 208 se localice por debajo de la línea central 210 (FIG. 15) del miembro de anillo 202, en el que la línea central 210 está localizada en la elevación del centroide volumétrico del miembro de anillo 202. Más preferentemente, al menos aproximadamente el 5 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante 208 está localizada por debajo de la línea central 210, definiéndose al menos aproximadamente el 2 por ciento del área abierta total por las aberturas 208 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 de oxidante 208 está localizada por debajo de la línea central 210, definiéndose al menos aproximadamente el 10 por ciento del área abierta total por aberturas 208 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente hacia abajo dentro de 30 grados de la vertical. Lo más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante 208 está localizada por debajo de la línea central 210, definiéndose al menos aproximadamente el 40 por ciento del área abierta total por las aberturas 208 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 de oxidante 208 que se localizan por encima de la línea central 210 es preferentemente inferior a aproximadamente el 75 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 50 por ciento, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 25 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 5 por ciento.

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

- Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas de oxidante 208 tengan aproximadamente el mismo diámetro. El diámetro de las aberturas de oxidante 208 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 de oxidante 208 en el miembro de anillo 202 está seleccionado para cumplir los criterios de baja caída de presión

detallados más adelante. Preferentemente, el número total de aberturas de oxidante 208 formadas en el miembro de anillo 202 es al menos aproximadamente 10, más preferentemente el número total de aberturas de oxidante 208 está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200, y lo más preferentemente el número total de aberturas de oxidante 208 está en el intervalo de 40 a 100.

5

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

15

Independientemente de la configuración específica del burbujeador de oxidante, se prefiere que el burbujeador de oxidante esté físicamente configurado y operado de un modo que se minimice la caída de presión asociada a descargar la corriente de oxidante fuera del (de los) conducto(s) de flujo, a través de las aberturas de oxidante y en la zona de reacción. Tal caída de presión se calcula como la presión estática promediada en el tiempo de la corriente de oxidante dentro del conducto de flujo en las entradas de oxidante 66a,b del burbujeador de oxidante menos la presión estática promediada 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 debajo de esa localización vertical. Según la presente invención, la caída de presión promediada en el tiempo asociada a descargar la corriente de oxidante del burbujeador de oxidante es inferior a aproximadamente 0,3 megapascuales (MPa), más preferentemente inferior a aproximadamente 0,2 MPa, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,1 MPa, y lo más preferentemente inferior a 0,05 MPa. Bajo las condiciones de operación preferidas del reactor de columna de burbujeo descritas en el presente documento, la presión de la corriente de oxidante dentro del (de los) conducto(s) del burbujeador de oxidante está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 1 MPa, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,85 MPa, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 0,7 MPa.

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

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

En una realización de la presente invención se prefiere que al menos aproximadamente el 10 por ciento en peso de

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

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

En la FIG. 16, el reactor de columna de burbujeo 20 se ilustra como que incluye un controlador de nivel 302 y una válvula de control de flujo 304. El controlador de nivel 302 y la válvula de control de flujo 304 cooperan para
mantener el medio de reacción 36 a una elevación sustancialmente constante en la zona de reacción 28. El
35 controlador de nivel 302 es operable para detectar (por ejemplo, por detección del nivel de presión diferencial o por detección del nivel nuclear) la elevación de la superficie superior 44 del medio de reacción 36 y generar una señal de control 306 sensible a la elevación del medio de reacción 36. La válvula de control de flujo 304 recibe la señal de control 306 y ajusta el caudal de una suspensión a través de un conducto de salida de suspensión 308. Así, el caudal de la suspensión fuera de la salida de suspensión 38 puede variar entre un caudal volumétrico de suspensión
40 máximo ($F_{\text{máx}}$) cuando la elevación del medio de reacción 36 es demasiado alta y un caudal volumétrico de suspensión mínimo ($F_{\text{mín}}$) cuando la elevación del medio de reacción 36 es demasiado baja.

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

Con referencia ahora a las FIGS. 17 y 18, el recipiente de desaireación 300 incluye un faldón 308 generalmente vertical que define una zona de desaireación 312 entremedias. Preferentemente, el faldón 308 se extiende hacia
arriba dentro de aproximadamente 30 grados de vertical, más preferentemente dentro de aproximadamente 10
55 grados de vertical. Lo más preferentemente, el faldón 308 es sustancialmente vertical. La zona de desaireación 312 está separada de la zona de reacción 28 y tiene una altura "h" y un diámetro "d." Un extremo 310 superior del faldón 308 está abierto de manera que reciba el medio de reacción de la zona de reacción 28 en el volumen interno 312. El extremo inferior del faldón 308 está fluidamente acoplado a la salida de suspensión 38 mediante una sección de transición 314. En ciertos casos, tales como cuando la abertura de salida de suspensión 38 es grande o cuando el

diámetro “d” del faldón 308 es pequeño, la sección de transición 314 puede eliminarse. Como quizás se ilustra mejor en la FIG. 18, el recipiente de desaireación 300 también puede incluir un rompedor de vórtices 316 dispuesto en la zona de desaireación 312. El rompedor de vórtices 316 puede ser cualquier estructura operable para inhibir la formación de vórtices a medida que las fases sólida y líquida circulan hacia abajo hacia la salida de suspensión 38.

5

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

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

Ahora se observa que aunque el faldón 308 vertical del recipiente de desaireación 300 se ilustra como que tiene una configuración cilíndrica, el faldón 308 podría comprender una pluralidad de faldones que formaran una variedad de configuraciones (por ejemplo, triangular, cuadrada u ovalada), mientras que las paredes definen un volumen interno que tiene un volumen apropiado, área en sección transversal, anchura “d” y altura “h”. En una realización preferida de la presente invención, “d” está en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 1,2 metros. En una realización preferida de la presente invención, “h” está en el intervalo de aproximadamente 0,3 metros a aproximadamente 5 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,75 a 2 metros.

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

en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 metro cúbico, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,05 a 0,5 metros cúbicos.

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

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

Si el medio de reacción 36 se extrae del reactor 20 mediante una salida elevada, como se muestra en la FIG. 19, se prefiere que el reactor de columna de burbujeo 20 esté equipado con una salida inferior 408 próxima al fondo 52 de la zona de reacción 28. La salida inferior 408 y un conducto inferior 410, acoplado a la misma, pueden usarse para desinventariar (es decir, vaciar) el reactor 20 durante las paradas. Preferentemente, una o más salidas inferiores 408 se proporcionan en el fondo a una tercio de la altura del medio de reacción 36, más preferentemente en el fondo a un cuarto del medio de reacción 36, y lo más preferentemente en el punto más bajo de la zona de reacción 28.

Con la extracción de suspensión elevada y el sistema de desaireación mostrados en la FIG. 19, el conducto inferior 410 y la salida 408 no se usan para extraer la suspensión de la zona de reacción 28 durante la oxidación. Se sabe en la técnica que los sólidos tienden a depositarse por fuerzas gravitatorias en porciones sin airear y de otro modo no agitadas de la suspensión, que incluye en conductos de flujos estancados. Además, los sólidos depositados (ácido tereftálico) pueden tender a solidificar en grandes aglomerados por precipitación continua y/o reorganización cristalina. Así, con el fin de evitar la obstrucción del conducto de flujo inferior 410, una fracción de la suspensión desaireada del fondo del recipiente de desaireación 400 puede usarse para lavar continuamente o intermitentemente el conducto inferior 410 durante la operación normal del reactor 20. Un medio preferido de proporcionar un lavado de la suspensión al conducto 410 es abrir periódicamente una válvula 412 en el conducto 410 y permitir que una fracción de la suspensión desaireada circule a través del conducto 410 y en la zona de reacción 28 mediante la abertura inferior 408. Incluso cuando la válvula 412 esté completamente o parcialmente abierta, solo una fracción de la suspensión desaireada circulará a través del conducto inferior 410 y de nuevo a la zona de reacción 28. La fracción restante de la suspensión desaireada no usada para lavar el conducto inferior 410 es transportada por el conducto 414 fuera del reactor 20 para el posterior procesamiento aguas abajo (por ejemplo, purificación).

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

Con referencia de nuevo a la FIG. 19, el recipiente de desaireación 400 incluye un faldón 416 sustancialmente vertical, preferentemente cilíndrico, que define una zona de desaireación 418. La zona de desaireación 418 tiene un diámetro "d" y altura "h". La altura "h" se mide como la distancia vertical entre la localización en la que el medio de reacción aireado entra en el recipiente de desaireación 400 y el fondo del faldón 416. La altura "h", diámetro "d", área y volumen de la zona de desaireación 418 es preferentemente sustancialmente la misma que se ha descrito anteriormente con referencia a la zona de desaireación 312 del recipiente de desaireación 300 ilustrado en las FIGS.

16-18. Además, el recipiente de desaireación 400 incluye una sección superior 420 formada extendiendo el faldón 416 por encima de la zona de desaireación 418. La sección superior 420 del recipiente de desaireación 400 puede ser de cualquier altura, aunque se extiende preferentemente hacia arriba o por encima del nivel del medio de reacción 36 en la zona de reacción 28. La sección superior 420 garantiza que la fase gaseosa tenga espacio para ser retirada apropiadamente de las fases líquida y sólida antes de salir del recipiente de desaireación 400 mediante el conducto 404. Ahora se observa que aunque el conducto 404 se ilustra como que recircula la fase gaseosa retirada a la zona de retirada del reactor 20, el conducto 404 podría acoplarse alternativamente a la carcasa del recipiente 22 a cualquier elevación por encima del conducto de salida 402. Opcionalmente, el conducto 404 podría acoplarse al conducto de salida de gas 40 de manera que la fase gaseosa retirada del recipiente de desaireación 400 se combinara con la corriente de vapor de cabeza retirada en el conducto 40 y se enviara aguas abajo para su posterior procesamiento.

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

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

Las FIGS. 19 y 20 ilustran una realización del reactor de columna de burbujeo 20 en la que el producto sólido (ácido tereftálico en bruto) producido en la zona de reacción 28 se extrae de la zona de reacción 28 mediante una salida elevada. El medio de reacción aireado 36 extraído de una localización elevada por encima del fondo del reactor de columna de burbujeo 20 puede ayudar a evitar la acumulación y estancamiento de medio de reacción 36 malamente aireado en el fondo 52 de la zona de reacción 28. Según otros aspectos de la presente invención, las concentraciones de oxígeno y el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción 36 próximo a la parte superior del medio de reacción 36 son preferentemente inferiores a próximas al fondo. Así, el medio de reacción 36 extraído en una localización elevada puede aumentar el rendimiento reduciendo la cantidad de reactantes sin reaccionar extraídos del reactor 20. Por tanto, la temperatura del medio de reacción 36 varía significativamente en la dirección vertical cuando el reactor de columna de burbujeo 20 es operado con STR alta y los gradientes de composición química que se han desvelado en el presente documento. Bajo tales condiciones, la temperatura del medio de reacción 36 tendrá normalmente mínimos locales próximos al extremo inferior y al extremo superior de la zona de reacción 28. Próximo al extremo inferior, el mínimo se refiere a la evaporación de disolvente próximo en el que todo o parte del oxidante es admitido. Próximo al extremo superior, el mínimo es de nuevo debido a la evaporación de disolvente, aunque aquí, debido a la presión decreciente dentro del medio de reacción. Además, los otros mínimos locales pueden producirse entre los extremos superior e inferior en cualquier parte en la que alimentación u oxidante adicional sea admitido al medio de reacción. Así, existen uno o más máximos de temperatura, accionados por el calor exotérmico de las reacciones de oxidación, entre el extremo inferior y el extremo superior de la zona de reacción 28. El medio de reacción 36 extraído en una localización elevada de mayor temperatura puede ser particularmente ventajoso cuando el procesamiento aguas abajo se produzca a mayores temperaturas, debido a que se reducen los costes de energía asociados al calentamiento del medio extraído para procesamiento aguas abajo.

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

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

Con referencia ahora a la FIG. 22, se ilustra que el reactor de columna de burbujeo 20 de la FIG. 21 incluye un burbujeador de oxidante alternativo 620. El burbujeador 620 de oxidante incluye un miembro de anillo 622 y un par de conductos de entrada 624,626. El miembro de anillo 622 tiene preferentemente sustancialmente la misma configuración que el miembro de anillo 202, descrito anteriormente con referencia a las FIGS. 12-15. Los conductos de entrada 624,626 se extienden hacia arriba a través de aberturas en la cabeza inferior 48 de la carcasa del recipiente 22 y proporcionan la corriente de oxidante al miembro de anillo 622.

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

Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que la reactor de oxidación se configure y opere de un modo que evite zonas de alta concentración de compuesto oxidable en el medio de reacción debido a que tales zonas pueden conducir a la formación de impurezas. Una forma para mejorar la dispersión inicial del compuesto oxidable

(por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción es diluyendo el compuesto oxidable con un líquido. El líquido usado para diluir el compuesto oxidable puede originarse a partir de una parte del medio de reacción localizado a distancia sustancial de la(s) localización (localizaciones) en la(s) que el compuesto oxidable se alimenta a la zona de reacción. Este líquido de una porción distante del medio de reacción puede circularse a una localización próxima a la localización de entrada del compuesto oxidable mediante un conducto de flujo que está dispuesto internamente y/o externamente al recipiente de reacción principal.

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

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

Se desea mantener el flujo a través del conducto a una tasa suficientemente baja de manera que el líquido circulado no suprima el gradiente global deseable del compuesto oxidable dentro del medio de reacción. A este respecto, es preferible que la relación de la masa de la fase líquida en la zona de reacción a la que el incremento de compuesto oxidable es inicialmente liberada con respecto al flujo másico de líquido que circula a través del conducto sea superior a aproximadamente 0,3 minutos, más preferentemente superior a aproximadamente 1 minuto, todavía más preferentemente entre aproximadamente 2 minutos y aproximadamente 120 minutos, y lo más preferentemente entre 3 minutos y 60 minutos.

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

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

Como se observa anteriormente, se desea controlar el flujo a través del conducto en ciertos intervalos preferidos. Hay muchos medios conocidos en la técnica para afectar este control fijando una geometría fija apropiada durante la construcción del conducto de flujo. Otra realización preferida es usar geometrías que son variables durante la operación, en particular que incluyen válvulas de todos los tipos y descripciones, que incluyen tanto operación manual como operación accionada mediante cualquier medio, que incluye bucles de control de retroalimentación de

un elemento detector o sin. Otros medios preferidos de controlar el flujo del líquido de dilución es variar la entrada de energía entre la entrada y salida del conducto. Medios preferidos incluyen cambiar el caudal de uno o más fluidos motores a un eductor, cambiar la entrada de energía a un accionador de la bomba y cambiar la diferencia de densidad o diferencia de elevación si se usa fuerza gravitatoria. Estos medios preferidos también pueden usarse en todas las combinaciones.

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

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

Las FIGS. 24 y 25 ilustran ambas diseños que emplean un recipiente de desaireación acoplado con el conducto. Este recipiente de desaireación garantiza entonces que la porción del medio de reacción usada para diluir el compuesto oxidable entrante es suspensión sustancialmente desaireada. Ahora se ha observado, sin embargo, que el líquido o suspensión usada para diluir el compuesto oxidable entrante puede estar en una forma aireada, además de una forma desaireada.

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

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

Los inventores contemplan que, particularmente en reactores más grandes, puede desearse tener múltiples eductores y de diversos diseños situados en diversas posiciones dentro del medio de reacción. Los detalles del diseño equilibrarán el gradiente global deseable en concentraciones en reposo del compuesto oxidable con la dilución inicial deseable de la alimentación de compuesto oxidable, según otros aspectos de la presente invención. Además, los inventores contemplan que el penacho del flujo de salida de un eductor puede orientarse en cualquier dirección. Si se usan múltiples eductores, cada eductor puede orientarse por separado, de nuevo en cualquier dirección.

Como se ha mencionado anteriormente, ciertas características físicas y de operación del reactor de columna de burbujeo 20, descritas anteriormente con referencia a las FIGS. 1-27, proporcionan gradientes verticales en la presión, temperatura y concentraciones de reactante (es decir, oxígeno y compuesto oxidable) del medio de

reacción 36. Como se trata anteriormente, estos gradientes verticales pueden proporcionar un proceso de oxidación más eficaz y económico con respecto a procesos de oxidación convencionales que favorecen un medio de reacción bien mezclado de presión, temperatura y concentración de reactante relativamente uniforme durante todo el procedimiento. Los gradientes verticales para oxígeno, compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) y temperatura 5 posibilitados empleando un sistema de oxidación según una realización de la presente invención se tratarán ahora en mayor detalle.

Con referencia ahora a la FIG. 28, con el fin de cuantificar los gradientes de concentración de reactante existentes en el medio de reacción 36 durante la oxidación en el reactor de columna de burbujeo 20, el volumen entero del 10 medio de reacción 36 puede repartirse teóricamente en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen. La FIG. 28 ilustra el concepto de dividir el medio de reacción 36 en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen. Con la excepción de las rebanadas horizontales más altas y más bajas, cada rebanada horizontal es un volumen discreto delimitada sobre su parte inferior y fondo por planos horizontales imaginarios y delimitada sobre 15 sus lados por la pared del reactor 20. La rebanada horizontal más alta está delimitada sobre su fondo por un plano horizontal imaginario y sobre su parte inferior por la superficie superior del medio de reacción 36. La rebanada horizontal más baja está delimitada sobre su parte inferior por un plano horizontal imaginario y sobre su fondo por el fondo de la carcasa de recipiente. Una vez se ha repartido teóricamente el medio de reacción 36 en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, la concentración promediada en el tiempo y promediada en el volumen de 20 cada rebanada horizontal puede entonces determinarse. La rebanada horizontal individual que tiene la máxima concentración de las 30 rebanadas horizontales puede identificarse como la "rebanada horizontal de $C_{m\acute{a}x}$ ". La rebanada horizontal individual localizada por encima de la rebanada horizontal de $C_{m\acute{a}x}$ y que tiene la mínima concentración de todas las rebanadas horizontales localizadas por encima de la rebanada horizontal de $C_{m\acute{a}x}$ puede identificarse como la "rebanada horizontal de $C_{m\acute{m}n}$ ". El gradiente en concentración vertical puede entonces calcularse como la relación de la concentración en la rebanada horizontal de $C_{m\acute{a}x}$ con respecto a la concentración en la 25 rebanada horizontal de $C_{m\acute{m}n}$.

Con respecto a cuantificar el gradiente de concentración de oxígeno, si el medio de reacción 36 se reparte teóricamente en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, se identifica que una rebanada horizontal de 30 O_2 máx tiene la máxima concentración de oxígeno de las 30 rebanadas horizontales y se identifica que una rebanada horizontal de O_2 mín 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 36 en una base húmeda molar promediada en el tiempo y promediada en el volumen. Se prefiere que la relación del 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 35 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 al fondo del medio de reacción 36, mientras que la rebanada horizontal de O_2 mín se localizará próxima a la parte superior del medio de reacción 36. 40 Preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 mín es una de las 5 rebanadas horizontales superiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 mín es la superior de las 30 rebanadas horizontales discretas, como se ilustra en la FIG. 28. Preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 máx es una de las 10 rebanadas horizontales inferiores de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de O_2 máx es una de las 5 rebanadas horizontales inferiores de las 30 45 rebanadas horizontales discretas. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra la rebanada horizontal de O_2 máx como la tercera rebanada horizontal desde el fondo de reactor 20. Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de O_2 mín y O_2 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 O_2 mín y O_2 máx sea al menos aproximadamente $0,2H$, más preferentemente al menos 50 aproximadamente $0,4H$, y lo más preferentemente al menos $0,6H$.

La concentración promediada en el tiempo y promediada en el volumen de oxígeno, en una base húmeda, de la rebanada horizontal de O_2 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 55 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 1,5 por ciento en moles. La concentración promediada en el tiempo y promediada en el volumen de oxígeno de la rebanada horizontal de O_2 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 promediada en el

tiempo, en base seca, en el efluente gaseoso descargado del reactor 20 mediante la salida de gas 40 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.

5

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

10

Con respecto a cuantificar el gradiente de concentración de compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno), cuando el medio de reacción 36 se reparte teóricamente en 30 rebanadas horizontales discretas de igual volumen, se identifica que una rebanada horizontal de OC_{máx} tienen la máxima concentración de compuesto oxidable de las 30 rebanadas horizontales y se identifica que una rebanada horizontal de OC_{mín} tiene la mínima concentración de compuesto oxidable 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 másica promediada en el tiempo y promediada en el volumen. Se prefiere que la relación de la concentración de compuesto oxidable de la rebanada horizontal de OC_{máx} con respecto a la concentración de 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.

20

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

25

30

35

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

40

45

Aunque se prefiere que el reactor de columna de burbujeo 20 proporcione gradientes verticales en la concentración del compuesto oxidable, también se prefiere minimizar el porcentaje en volumen del medio de reacción 36 que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superiores a 1.000 ppmp. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción 36 que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 1.000 ppmp es inferior a aproximadamente el 9 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 6 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 3 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción 36 que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 2.500 ppmp es inferior a aproximadamente el 1,5 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 1 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,5 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción 36 que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 10.000 ppmp es inferior a aproximadamente

50

55

el 0,3 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,1 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 0,03 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción 36 que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 25.000 ppmp 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 ciento. Los inventores observan que el volumen del medio de reacción 36 que tiene niveles elevados de compuesto oxidable no necesita encontrarse en un único volumen contiguo. Muchas veces, los patrones de flujo caóticos en un recipiente de reacción de columna de burbujeo producen simultáneamente dos o más porciones continuas, pero segregadas, del medio de reacción 36 que tienen niveles elevados de compuesto oxidable. En cada momento usado en el promediado del tiempo, todos aquellos volúmenes continuos, pero segregados, superiores al 0,0001 por ciento en volumen del medio de reacción total se añaden juntos para determinar el volumen total que tiene niveles elevados de concentración de compuesto oxidable en la fase líquida.

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

Normalmente, la rebanada horizontal de $T_{\max}$ se localizará próxima al centro del medio de reacción 36, mientras que la rebanada horizontal de $T_{\min}$ se localizará próxima al fondo del medio de reacción 36. Preferentemente, la rebanada horizontal de $T_{\min}$ es una de las 10 rebanadas horizontales inferiores de las 15 rebanadas horizontales inferiores. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de $T_{\min}$ es una de las 5 rebanadas horizontales inferiores de las 15 rebanadas horizontales inferiores. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra la rebanada horizontal de $T_{\min}$ como la segunda rebanada horizontal desde el fondo de reactor 20. Preferentemente, la rebanada horizontal de $T_{\max}$ es una de las 20 rebanadas horizontales centrales de las 30 rebanadas horizontales discretas. Lo más preferentemente, la rebanada horizontal de $T_{\min}$ es una de las 14 rebanadas horizontales centrales de las 30 rebanadas horizontales discretas. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra la rebanada horizontal de $T_{\max}$ como la vigésima rebanada horizontal desde el fondo del reactor 20 (es decir, una de las 10 rebanadas horizontales centrales). Se prefiere que la separación vertical entre las rebanadas horizontales de $T_{\min}$ y $T_{\max}$ 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 $T_{\min}$ y $T_{\max}$ sea al menos aproximadamente 0,2H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4H, y lo más preferentemente al menos 0,6H.

Como se trata anteriormente, si existe un gradiente de temperatura vertical en el medio de reacción 36, puede ser ventajoso extraer medio de reacción 36 en una localización elevada en la que la temperatura del medio de reacción es la mayor, especialmente si el producto extraído se somete a procesamiento aguas abajo adicional a mayores temperaturas. Así, si el medio de reacción 36 se extrae de la zona de reacción 28 mediante una o más salidas elevadas, como se ilustra en las FIGS. 19 y 20, se prefiere que la(s) salida(s) elevada(s) esté(n) localizada(s) próxima(s) a la rebanada horizontal de $T_{\max}$. Preferentemente, la salida elevada está localizada dentro de 10 rebanadas horizontales de la rebanada horizontal de $T_{\max}$, más preferentemente dentro de 5 rebanadas horizontales de la rebanada horizontal de $T_{\max}$, y lo más preferentemente dentro de 2 rebanadas horizontales de la rebanada horizontal de $T_{\max}$.

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.

10 Una forma de cuantificar el grado de distribución de la concentración de oxígeno y/o tasa de consumo 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 formarse de un volumen contiguo del medio de reacción (es decir, cada volumen es “continuo”), y los volúmenes continuos del 20 por ciento no deben solaparse (es decir, los volúmenes son “distintos”). Las FIGS. 29-31 ilustran que estos volúmenes continuos del 20 por ciento distintos pueden localizarse en el mismo reactor (FIG. 29) o en múltiples reactores (FIGS. 30 y 31). Se observa que los reactores ilustrados en las FIGS. 29-31 puede ser reactores mecánicamente agitados, agitados por flujo y/o agitados por burbujas. En una realización, se prefiere que los reactores ilustrados en las FIGS. 29-31 sean reactores agitados por burbujas (es decir, reactores de columna de burbujeo).

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

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

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

La distribución de disponibilidad del oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse refiriéndose 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 refiriéndose 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 promediada en el tiempo y promediada en el volumen de oxígeno, 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 promediada en el tiempo y promediada en el volumen de oxígeno, 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 promediada en el tiempo y promediada en el volumen de oxígeno, en una base húmeda, en el volumen continuo del 20 por ciento más abundante del medio de reacción en comparación con el volumen continuo del 20 por ciento más agotado del medio de reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más

preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 9:1.

La distribución de la tasa 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 de oxígeno promedio del medio de reacción entero); 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 la distribución de la tasa de consumo de oxígeno en todo el medio de reacción.

- 10 Los inventores han descubierto que es muy útil hacer que la STR de oxígeno varíe en todo el medio de reacción en armonía general con los gradientes deseables desvelados en el presente documento referente a la presión en el medio de reacción y a la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción. Así, 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 próximo al “segundo volumen continuo del 20 por ciento distinto” con respecto a la localización en la que oxígeno molecular se introduce inicialmente en el medio de reacción. Estos grandes gradientes en la STR de oxígeno son deseables tanto si el medio de la reacción de oxidación parcial está contenido como si no en un reactor de oxidación de columna de burbujeo o en cualquier otro tipo de recipiente de reacción en el que los gradientes son creados 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 alcanzadas usando múltiples impulsores que tienen un fuerte flujo radial, posiblemente aumentado por ensamblaje deflectores generalmente horizontales, ascendiendo el flujo de oxidante generalmente hacia arriba de una alimentación próxima a la porción inferior del recipiente de reacción, a pesar de que puede producirse retromezcla considerable del flujo de oxidante dentro de cada zona de agitación verticalmente dispuesta y que puede producirse algo de retromezcla entre zonas de agitación verticalmente dispuestas adyacentes). Es decir, si un gradiente existe en la presión y/o fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción, los inventores han descubierto que se desea crear un gradiente similar en la demanda química de oxígeno disuelto por los medios desvelados en el presente documento.

- Un medio preferido de 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 de concentración de compuesto oxidable según otras divulgaciones de la presente invención. Otros medios útiles de hacer que varíe la STR de oxígeno local incluyen causar variación en la actividad de la reacción causando variación de la temperatura local y cambiando la mezcla local de catalizador y componentes de disolvente (por ejemplo, introduciendo un gas adicional que produzca enfriamiento evaporativo en una porción particular del medio de reacción y añadiendo una corriente de disolvente que contenga una mayor cantidad de agua para reducir la actividad en una porción particular del medio de reacción).

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

- Como se trata anteriormente, todos los tipos del primer recipiente de reacción (por ejemplo, columna de burbujeo, mecánicamente agitada, retromezcla, internamente distribuido, flujo pistón, etc.) y todos los tipos de recipientes de reacción posteriores que pueden o pueden no ser de tipo diferente del primer recipiente de reacción, son útiles para flujo en serie de oxígeno molecular a los posteriores recipientes de reacción según la presente invención. Los

medios para hacer que la STR de oxígeno promedio en el recipiente disminuya dentro de los recipientes de reacción posteriores incluyen útilmente temperatura reducida, concentraciones de compuesto oxidable reducidos y actividad de la reacción reducida de la mezcla particular de componentes catalíticos y disolvente (por ejemplo, concentración de cobalto reducida, elevada concentración de agua y adición de un retardante catalítico tal como pequeñas cantidades de cobre iónico).

En la circulación del primer recipiente de reacción a un recipiente de reacción posterior, la corriente de oxidante puede tratarse mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como compresión o reducción de presión, enfriamiento o refrigeración, y eliminando masa o añadiendo masa de cualquier cantidad o cualquier tipo. Sin embargo, el uso de disminuir la STR de oxígeno promedio en el recipiente en recipientes de reacción posteriores es particularmente útil cuando la presión absoluta en la porción superior del primer recipiente de reacción es inferior a aproximadamente 2,0 megapascuales, más preferentemente inferior a aproximadamente 1,6 megapascuales, y lo más preferentemente inferior a 1,2 megapascuales. Además, el uso de disminuir la STR de oxígeno promedio en el recipiente en recipientes de reacción posteriores es particularmente útil cuando la relación de la presión absoluta en la porción superior del primer recipiente de reacción en comparación con la presión absoluta en la porción superior de al menos un recipiente de reacción posterior está en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a 6:1, más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 4:1, y lo más preferentemente en un intervalo de 0,7:1 a 2:1. Reducciones de presión en recipientes posteriores por debajo de estos límites inferiores reducen excesivamente la disponibilidad de oxígeno molecular, y aumentos de presión por encima de estos límites superiores son cada vez más costosos en comparación con el uso de un suministro de oxidante fresco.

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

Con referencia de nuevo a las FIGS. 1-29, la oxidación se lleva a cabo preferentemente en el reactor de columna de burbujeo 20 en condiciones que son marcadamente diferentes, según realizaciones preferidas desveladas en el presente documento, de los reactores de oxidación convencionales. Si el reactor de columna de burbujeo 20 se usa para llevar a cabo la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico en bruto (CTA) según realizaciones preferidas desveladas en el presente documento, los perfiles espaciales de la intensidad de reacción local, de la intensidad de evaporación local y de la temperatura local combinados con los patrones de flujo líquido dentro del medio de reacción y las temperaturas de oxidación preferidas relativamente bajas contribuyen a la formación de partículas de CTA que tienen propiedades únicas y ventajosas.

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

purificación de las partículas de CTA por métodos más eficaces y/o económicos, como se describen en más detalle más adelante con respecto a la FIG. 35.

Los valores medios del tamaño de partícula proporcionados anteriormente se determinaron usando microscopía de luz polarizada y análisis de imágenes. El equipo empleado en los análisis del tamaño de partícula incluyen 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 Imagen Pro Plus™ V4.5.0.19. El método 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 polares cruzadas - las partículas aparecen como objetos sobre fondo negro); (4) capturar diferentes imágenes para cada preparación de muestras (tamaño de campo = 3 x 2,25 mm; tamaño de píxel = 1,84 micrómetros/píxel); (5) realizar análisis de imágenes con el software Imagen Pro Plus™; (6) exportar la medida de la partícula a una hoja de cálculo; y (7) realizar la caracterización estadística en la hoja de cálculo. La etapa (5) de “realizar análisis de imágenes con el software Imagen Pro Plus™” incluyó las subetapas de: (a) fijar el umbral de imagen para detectar partículas blancas sobre fondo oscuro; (b) crear una imagen binaria; (c) ejecutar un filtro abierto de un solo paso para filtrar el ruido de píxeles; (d) medir todas las partículas en la imagen; y (e) informar del diámetro medio medido para cada partícula. El software Imagen Pro Plus™ define el diámetro medio de partículas individuales como la longitud promedio en número de diámetros de una partícula medida a intervalos de 2 grados y pasando a través del centroide de la partícula. La etapa 7 de “realizar la caracterización estadística en la hoja de cálculo” comprende calcular el tamaño de partícula medio ponderado en volumen del siguiente modo. El volumen de cada una de las n partículas en una muestra se calcula como si fueran esféricas usando $\pi/6 * d_i^3$; multiplicando el volumen de cada partícula por su diámetro para encontrar $\pi/6 * d_i^4$; sumando todas las partículas en la muestra de los valores de $\pi/6 * d_i^4$; sumando los volúmenes de todas las partículas en la muestra; y calculando el diámetro de partícula ponderado en volumen como la suma de las n partículas en la muestra de $(\pi/6 * d_i^4)$ dividido entre la suma de las n partículas en la muestra de $(\pi/6 * d_i^3)$. Como se usa en el presente documento, “tamaño de partícula medio” se refiere a tamaño de partícula medio ponderado en volumen determinado según el método de prueba anteriormente descrito; y también se denomina 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 mayor; D(v, 0,5) es el tamaño de partícula para el que la mitad del volumen de muestra es mayor y la mitad es menor; D(v, 0,9) es el tamaño de partícula para el que el 90 por ciento del volumen de muestra total es más menor; etc. Además, la etapa 7 comprende calcular el valor de D(v, 0,9) menos D(v,0,1), que se define en el presente documento como la “difusión del tamaño de partícula”; y la etapa 7 comprende calcular el valor de la difusión del tamaño de partícula dividido entre D(4,3), que en el presente documento se define como la “difusión 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 aproximadamente 40 a aproximadamente 130 micrómetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 50 a 110 micrómetros. Es preferible que la difusión 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.

Los valores del área superficial BET proporcionados anteriormente se midieron en un Micromeritics ASAP2000 (disponible de Micromeritics Instrument Corporation de Norcross, GA). En la primera etapa del proceso de medición, una muestra de 2 a 4 gramos de las partículas se pesó y se secó a vacío a 50 °C. La muestra se colocó entonces

sobre el colector de gas de análisis y se enfrió a 77 °K (-196,1 °C). Se midió una isoterma de adsorción de nitrógeno 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 del vapor de nitrógeno líquido a 77 °K (-196,1 °C). La isoterma resultante se representa entonces según la siguiente ecuación BET:

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

en la que V_a es el volumen de gas adsorbido por la muestra a P , V_m es el volumen de gas requerido para cubrir la superficie entera de la muestra con una monocapa de gas, y C es una constante. De esta representación se determinaron V_m y C . V_m se convirtió entonces en un área superficial usando el área de la sección transversal de nitrógeno a 77 °K (-196,1 °C) por:

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

en la que σ es el área de la sección transversal de nitrógeno a 77 °K (-196,1 °C), T es 77 °K (-196,1 °C) y R es la constante de los gases.

Como se ha aludido anteriormente, el CTA formado según una realización de la presente invención presenta propiedades de disolución superiores frente a CTA convencional preparado por otros procesos. Esta tasa de disolución potenciada permite purificar el CTA inventivo por procesos de purificación más eficientes y/o más eficaces. La siguiente descripción trata el modo en el que puede cuantificarse la tasa de disolución de CTA.

La tasa 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 el presente documento, un método de medición llamado la "prueba de disolución cronometrada" se define como sigue. Una presión ambiente de aproximadamente 0,1 megapascals se usa en todo la prueba de disolución cronometrada. La temperatura ambiente usada en toda la prueba de disolución cronometrada es aproximadamente 22 °C. Además, los sólidos, disolvente y todo el aparato de disolución se equilibran completamente térmicamente a esta temperatura antes de empezar la prueba, y no hay calentamiento o enfriamiento apreciable del vaso de precipitados o su contenido durante el periodo de tiempo de disolución. Una porción de disolvente de tetrahidrofurano de calidad analítica para HPLC fresco (>99,9 por ciento de pureza), denominado más adelante THF, que pesa 250 gramos se coloca en un vaso de precipitados de vidrio de 400 ml de forma alta KIMAX limpio (número de pieza Kimble® 14020, Kimble / Kontes, Vineland, NJ), que es de paredes lisas sin aislar, y generalmente de forma cilíndrica. Una barra de agitación magnética recubierta de teflón (número de pieza de VWR 58948-230, aproximadamente 1 pulgada de longitud (2,54 cm) con 3/8 de pulgada (0,95 cm) de diámetro, sección transversal octagonal, VWR International, West Chester, PA 19380) se dispone en el vaso de precipitados, en el que naturalmente se deposita en el fondo. La muestra se agita usando un agitador magnético Variomag® multipoint 15 (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemania), agitador magnético a una parámetro de 800 revoluciones por minuto. Esta agitación empieza no más de 5 minutos antes de la adición de sólidos y continúa continuamente durante al menos 30 minutos después de añadir los sólidos. Una muestra de sólido de partículas de TPA en bruto o purificadas que asciende a 250 miligramos se pesa en un platillo de pesada de muestras no adherente. En un tiempo inicial designado $t=0$, los sólidos pesados se vierten todos de una vez en el THF agitado, y simultáneamente se pone en marcha un cronómetro. Hecho adecuadamente, el THF humedece muy rápidamente los sólidos y forma una suspensión bien agitada diluida en el plazo de 5 segundos. Posteriormente, las muestras de esta mezcla se obtienen a 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 se extrae de la mezcla bien agitada diluida usando una nueva jeringuilla desechable (Becton, Dickinson and 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 clara se descargan rápidamente a través de un filtro de jeringuilla sin usar nuevo (diámetro de 25 mm, 0,45 micrómetros, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) en un nuevo vial de muestra de vidrio marcado. La duración de cada llenado de jeringuilla, disposición del filtro y descarga en un vial de muestra se correctamente inferior a aproximadamente 5 segundos, y este intervalo empieza apropiadamente y termina en el plazo de aproximadamente 3 segundos a cualquier lado de cada tiempo de muestreo diana. Dentro de aproximadamente cinco minutos de cada llenado, los viales de muestra se cierran con tapón y se mantienen a temperatura aproximadamente constante hasta que se realiza el siguiente análisis químico. Después de tomar la muestra final a un tiempo de 30 minutos pasado $t=0$, las dieciséis muestras se analizan para la

cantidad de TPA disuelto usando un método de HPLC-DAD generalmente como se describen 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 disuelto por gramo de THF disolvente (denominado más adelante "ppm en THF"). Por ejemplo, si los 250 miligramos de sólidos fueran TPA muy puro y si esta cantidad entera se disolviera completamente en 250 gramos de disolvente de THF antes de tomar 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 cronometrada descrita anteriormente, se prefiere que una muestra tomada en 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 pasado $t=0$, 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 pasado $t=0$, 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 del conjunto de datos completo de una prueba de disolución controlada completa, a pesar de la complejidad de las muestras de partículas y del proceso de disolución. La forma de la ecuación, en lo sucesivo el "modelo de disolución cronometrada", es la siguiente:

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

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 rápida disolución de las partículas más pequeñas a tiempos muy cortos y en la que la suma de $A + B$ se refiere principalmente a la cantidad total de la disolución próxima al final del periodo de prueba especificado; y

C = una constante de regresión del tiempo 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, método que comúnmente se llama un ajuste "por mínimos cuadrados". Un paquete de software preferido para ejecutar esta regresión de datos es JMP Release 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 cronometrada y se ajusta al modelo de disolución cronometrada descritos anteriormente; se prefiere que el CTA tenga una constante de tiempo " C " superior a 0,5 minutos recíprocos, más preferentemente superior a 0,6 minutos recíprocos, y lo más preferentemente superior a 0,7 minutos recíprocos.

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

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

de la adición de agua, el agua/suspensión de CTA se introduce en el sistema de disolución 710 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 del CTA, la disolución de CTA en agua se somete a hidrogenación en el sistema de hidrogenación 712. El efluente hidrogenado del sistema de hidrogenación 712 se somete entonces a cristalización de tres etapas de en los
5 recipientes de cristalización 704a,b,c, seguido de separación de PTA en el sistema de separación 706.

La FIG. 35 ilustra un proceso mejorado para producir PTA empleando un reactor de oxidación de columna de burbujeo 800 configurado según una realización de la presente invención. Una suspensión inicial que comprende partículas de CTA sólidas y una disolución madre líquida se extrae del reactor 800. Normalmente, la suspensión
10 inicial puede contener 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 normalmente contienen al menos aproximadamente 400 ppmp de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), más normalmente al menos aproximadamente 800 ppmp de 4-CBA, y lo más normalmente en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmp de 4-CBA. La suspensión inicial extraída del reactor 800 se introduce en un sistema de purificación
15 802 para reducir la concentración de 4-CBA y otras impurezas presentes en el CTA. Se produce una suspensión más pura/purificada del sistema de purificación 802 y se somete a separación y secado en un sistema de separación 804 para así producir partículas de ácido tereftálico sólidas más puras que comprenden menos de aproximadamente 400 ppmp de 4-CBA, más preferentemente menos de aproximadamente 250 ppmp de 4-CBA, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 200 ppmp de 4-CBA.

El sistema de purificación 802 del sistema de producción de PTA ilustrado en la FIG. 35 proporciona varias ventajas con respecto al sistema de purificación 802 de la técnica anterior, sistema ilustrado en la FIG. 34. Preferentemente, el sistema de purificación 802 generalmente incluye un sistema de intercambio de líquido 806, un digestor 808 y un único cristizador 810. En el sistema de intercambio de líquido 806, al menos aproximadamente el 50 por ciento en
25 peso de la disolución madre presente en la suspensión inicial se sustituye por un disolvente de sustitución fresco para así proporcionar una suspensión intercambiada con disolvente que comprende partículas de CTA y el disolvente de sustitución. La suspensión intercambiada con disolvente que sale del sistema de intercambio de líquido 806 se introduce en el digestor 808 (o reactor de oxidación secundaria). En el digestor 808, una reacción de oxidación secundaria se realiza a temperaturas ligeramente mayores que se usaron en la reacción de oxidación inicial/primaria llevada a cabo en el reactor de columna de burbujeo 800. Como se trata anteriormente, el alta área superficial, pequeño tamaño de partícula y baja densidad de las partículas de CTA producido en el reactor 800 hacen que ciertas impurezas atrapadas en las partículas de CTA estén disponibles para la oxidación en el digestor 808 sin requerir la completa disolución de las partículas de CTA en el digestor 808. Así, la temperatura en el digestor 808 puede ser menor que muchos procesos de la técnica anterior similares. La oxidación secundaria llevada a cabo
35 en el digestor 808 reduce preferentemente la concentración de 4-CBA en el CTA al menos 200 ppmp, más preferentemente al menos aproximadamente 400 ppmp, y lo más preferentemente en el intervalo de 600 a 6.000 ppmp. Preferentemente, la temperatura de oxidación secundaria en el digestor 808 es al menos aproximadamente 10 °C superior a la temperatura de oxidación primaria en el reactor de columna de burbujeo 800, más preferentemente aproximadamente 20 a aproximadamente 80 °C superior a la temperatura de oxidación primaria en el reactor 800, y lo más preferentemente 30 a 50 °C superior a la temperatura de oxidación primaria en el reactor 800. La temperatura de secundaria oxidación está 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 requiere solo una única etapa de cristalización en el cristizador 810 antes de la separación en el sistema de separación 804.
40 Técnicas de oxidación/digestión secundaria adecuadas se tratan en más detalle en la solicitud de patente de EE.UU. n° 2005/0065373, divulgación completa de la cual se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

El ácido tereftálico (por ejemplo, PTA) producido por el sistema ilustrado en la FIG. 35 está formado preferentemente
50 de partículas de PTA que tienen un tamaño de partícula medio de al menos aproximadamente 40 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 micrómetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 60 a 200 micrómetros. Las partículas de PTA tienen preferentemente un área superficial 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.
55 El PTA producido por el sistema ilustrado en la FIG. 35 es adecuado para su uso como una materia prima en la preparación del PET. Normalmente, el PET se prepara mediante esterificación de tereftálico con etilenglicol, seguido de policondensación. Preferentemente, el ácido tereftálico producido por una realización de la presente invención se emplea como alimentación al proceso de PET en reactor tubular descrito en la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 10/013.318 presentada el 7 de diciembre de 2001, cuya divulgación entera se incorpora en el presente

documento por referencia.

Las partículas de CTA con la morfología preferida en el presente documento se desvelan particularmente útiles en el proceso de digestión oxidativa anteriormente descrito para la reducción del contenido de 4-CBA. Además, estas partículas de CTA preferidas proporcionan ventajas en un amplio intervalo de otros post-procesos que implican la disolución y/o reacción química de las partículas. Estos post-procesos adicionales incluyen, pero no se limitan a, reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo para formar compuestos de éster, especialmente la reacción de CTA con metanol para formar tereftalato de dimetilo y ésteres impureza; reacción con al menos un diol para formar monómero de éster y/o compuestos poliméricos, 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 pueden incluir procesamiento adicional, que incluye, pero no se limitan a, reprecipitación de un ácido tereftálico más puro y/o reducción química selectiva de grupos carbonilo distintos de grupos ácido carboxílico. En particular se incluye la sustancial disolución de CTA en un disolvente que comprende agua acoplado con hidrogenación parcial que reduce la cantidad de aldehídos, especialmente 4-CBA, fluorenonas, fenonas y/o antraquinonas.

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

Según una realización de la presente invención, se proporciona un proceso para oxidar parcialmente un compuesto aromático oxidable en uno o más tipos de ácido carboxílico aromático en el 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 la pureza de la fase líquida y, si están presentes, la fase sólida y la fase en suspensión combinada (es decir, sólido más líquido) del medio de reacción se controlen en ciertos intervalos preferidos, explicados resumidamente más adelante.

Con respecto a la alimentación de disolvente, se conoce oxidar un compuesto(s) aromático(s) oxidable(s) para producir un ácido carboxílico aromático en el que la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción es una mezcla de ácido acético y agua de pureza analítica, como se emplea frecuentemente a escala de laboratorio y escala piloto. Asimismo, se conoce realizar la oxidación de compuesto aromático oxidable a ácido carboxílico aromático en el que el disolvente que abandona el medio de reacción se separa del ácido carboxílico aromático producido y luego se recircula al medio de reacción como disolvente de alimentación, principalmente por motivos de coste de fabricación. Esta recirculación de disolvente hace que ciertas impurezas de la alimentación y subproductos del proceso se acumulen con el tiempo en el disolvente recirculado. Se conocen diversos medios en la técnica 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 coste de fabricación significativamente mayor que a menor grado de purificación por medios similares. Una realización de la presente invención se refiere a entender y definir los 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 ampliamente benignas, con el fin de encontrar un equilibrio óptimo entre el coste de fabricación global y la pureza de producto global.

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

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 seleccionadas

dentro de la alimentación de disolvente recirculado estén preferentemente en los intervalos especificados inmediatamente a continuación. La concentración de hierro en disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente inferior a aproximadamente 40 ppmp, y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de níquel en disolvente recirculado es preferentemente inferior a 5 aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente inferior a aproximadamente 40 ppmp, y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de cromo en disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente inferior a aproximadamente 40 ppmp, y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de molibdeno en disolvente recirculado es preferentemente inferior a 10 aproximadamente 75 ppmp, más preferentemente inferior a aproximadamente 20 ppmp, y lo más preferentemente entre 0 y 4 ppmp. La concentración de titanio en disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 75 ppmp, más preferentemente inferior a aproximadamente 20 ppmp, y lo más preferentemente entre 0 y 4 ppmp. La concentración de cobre en disolvente recirculado es preferentemente inferior a aproximadamente 20 ppmp, más preferentemente inferior a aproximadamente 4 ppmp, y lo más preferentemente entre 0 y 1 ppmp. Otras impurezas metálicas también están normalmente presentes en disolvente recirculado, 15 variando generalmente a menores niveles en proporción con uno o más de los metales anteriormente enumerados. El control de los metales anteriormente enumerados en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas a niveles adecuados.

Estos metales pueden surgir como impurezas en cualquiera de las alimentaciones de proceso entrantes (por 20 ejemplo, en compuesto oxidable entrante, disolvente, oxidante y compuestos de catalizador). Alternativamente, los metales pueden surgir como productos de corrosión de cualquiera de las unidades de proceso poniéndose en contacto el medio de reacción y/o poniéndose en contacto disolvente recirculado. Los medios para controlar los metales en los intervalos de concentración desvelados incluyen la especificación apropiada y monitorización de la pureza de diversas alimentaciones y el uso apropiado de materiales de construcción que incluyen, pero no se limitan a, 25 muchas calidades comerciales de titanio y de aceros inoxidables que incluyen aquellas calidades conocidas como aceros inoxidables dobles y aceros inoxidables de alto molibdeno.

Los inventores también han encontrado intervalos preferidos para compuestos aromáticos seleccionados en el disolvente recirculado. Éstos incluyen tanto compuestos aromáticos precipitados como disueltos dentro del 30 disolvente recirculado.

Sorprendentemente, incluso producto precipitado (TPA) de una oxidación parcial de para-xileno es un contaminante que tiene que tratarse en disolvente recirculado. Debido a que hay intervalos sorprendentemente preferidos para los niveles de sólidos dentro del medio de reacción, cualquier producto precipitado en la alimentación de disolvente se 35 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 carácter no deseable en las operaciones aguas abajo (por ejemplo, filtración de producto, lavado del disolvente, digestión oxidativa del producto en bruto, disolución del producto en bruto para procesamiento adicional, 40 etc.). Otra característica no deseable de sólidos precipitados en la alimentación de disolvente de recirculación es que éstos frecuentemente contienen niveles muy altos de impurezas precipitadas con respecto a concentraciones de impureza en la masa de los sólidos dentro de las suspensiones de TPA de las que se obtiene gran parte del disolvente recirculado. Posiblemente, los elevados niveles de impurezas observados en sólidos suspendidos en filtrado recirculado pueden referirse a tiempos de nucleación para la precipitación de ciertas impurezas del disolvente 45 recirculado y/o para el enfriamiento del disolvente recirculado, tanto si es intencionado como debido a pérdidas ambientales. Por ejemplo, se han observado concentraciones de 2,6-dicarboxifluorenona altamente coloreada y no deseable a niveles mucho mayores en sólidos presentes en disolvente recirculado a 80 °C que los 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 mayores en sólidos presentes en disolvente recirculado en comparación con 50 niveles observados en sólidos de TPA del medio de reacción. Parece variar cómo se comportan exactamente las impurezas precipitadas específicas arrastradas dentro del disolvente recirculado cuando se reintroducen al 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 tasa local de precipitación de TPA a la que el sólido vuelve a entrar primero en el medio de reacción. Así, los inventores 55 han encontrado 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 presentes en el filtrado recirculado se determina por un método gravimétrico del

- siguiente modo. Una muestra representativa se extrae 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 tienen aproximadamente 250 mililitros de volumen interno. Antes de liberarse a presión atmosférica, pero mientras que circula continuamente hacia el
- 5 recipiente de muestra, el filtrado recirculado se enfría a menos de 100 °C; este enfriamiento es con el fin de limitar la evaporación de disolvente durante el corto intervalo antes de encerrarse herméticamente en el recipiente de vidrio. Después de que la muestra sea capturada a presión atmosférica, el recipiente de vidrio se cierra inmediatamente herméticamente. Entonces la muestra se deja enfriar a aproximadamente 20 °C mientras que es rodeada por aire a aproximadamente 20 °C y sin convección forzada. Después de alcanzar aproximadamente 20 °C, la muestra se
- 10 mantiene a esta condición durante al menos aproximadamente el 2 horas. Entonces, el recipiente cerrado se agita vigorosamente hasta que se obtiene una distribución visiblemente uniforme de sólidos. Inmediatamente después se añade una barra de agitador al recipiente de muestra y se agita a velocidad suficiente para mantener la distribución eficazmente uniforme de sólidos. Se toma con pipeta una alícuota de 10 mililitros del líquido mezclado con sólidos en suspensión y se pesa. Entonces, la masa de la fase líquida de este alícuota se separa por filtración a vacío,
- 15 todavía a aproximadamente 20 °C y eficazmente sin pérdida de sólidos. Los sólidos húmedos filtrados de esta alícuota se secan entonces, eficazmente sin sublimación de los sólidos, y estos sólidos secados se pesan. La relación de peso de los sólidos secados con respecto al peso de la alícuota original de la suspensión es la fracción de sólidos, normalmente expresada como un porcentaje y denominada en el presente documento el contenido de filtrado recirculado de sólidos precipitados a 20 °C.
- 20 Los inventores han descubierto que compuestos aromáticos disueltos en la fase líquida del medio de reacción y que comprenden ácidos carboxílicos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido ftálico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo) son componentes sorprendentemente dañinos. Aunque estos compuestos son muy reducidos en actividad química en el medio de reacción objeto en comparación
- 25 con compuestos oxidables que tienen grupos hidrocarbilo no aromáticos, los inventores han descubierto que estos compuestos experimentan sin embargo numerosas reacciones perjudiciales. Así, 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 aromático oxidable.
- 30 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 deseable 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF) es prácticamente indetectable en el medio de reacción y la retirada 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 ácido
- 35 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 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 carezcan de compuestos aromáticos meta-sustituídos, los inventores han descubierto que se forma algo de ácido isoftálico durante una oxidación parcial
- 40 típica de para-xileno muy puro, particularmente cuando el ácido benzoico está presente en la fase líquida del medio de reacción. Este ácido isoftálico autogenerado puede, debido a su mayor solubilidad que el TPA en disolvente que comprende ácido acético y agua, formarse con el tiempo en unidades comerciales empleando disolvente recirculado. Así, la cantidad de ácido isoftálico dentro de la alimentación de disolvente, la cantidad de meta-xileno dentro de la alimentación de compuesto aromático oxidable y la tasa de auto-creación de ácido isoftálico dentro del medio de
- 45 reacción se consideran todos apropiadamente en el equilibrio entre sí y en equilibrio con cualquier reacción que consuma ácido isoftálico. Se ha descubierto que el ácido isoftálico experimenta reacciones consuntivas adicionales, además de la formación de 2,7-DCF, como se desvela más adelante. Además, los inventores han descubierto que hay que considerar otras cuestiones cuando se fijan intervalos apropiados para las especies aromáticas meta-sustituídas en la oxidación parcial de para-xileno a TPA. Otras impurezas altamente coloreadas y no deseables,
- 50 tales como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), parecen relacionarse enormemente con especies aromáticas para-sustituídas disueltas, que están siempre presentes con la alimentación de para-xileno a una oxidación en fase líquida. Así, la supresión de 2,7-DCF es lo mejor considerado en vista del nivel de otras impurezas coloreadas que se producen.
- 55 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 de ácido isoftálico y ácido ftálico dentro del medio de reacción. El ácido trimelítico es un ácido carboxílico tri-funcional que conduce a 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 niveles bajos y de ahí que el ácido trimelítico deba controlarse a niveles bajos en

TPA purificado. Además de conducir a ácido trimelítico, la presencia de especies meta-sustituidas y orto-sustituidas 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 ácido tetracarboxílico (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-sustituidas y orto-sustituidas 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 niveles elevados en la fase líquida del medio de reacción de varios ácidos carboxílicos aromáticos disueltos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos conducen directamente al aumento de la producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Esta elevada producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento de tanto oxidante como de compuesto oxidable, el último ya que muchos de los ácidos carboxílicos aromáticos co-producidos, que por una parte puede visualizarse como impurezas, por otra parte también tienen valor comercial. Así, la eliminación apropiada de ácidos carboxílicos relativamente solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos del disolvente de recirculación tiene un valor económico en prevenir la pérdida de rendimiento de compuesto aromático oxidable y de oxidante, además de suprimir la generación de impurezas altamente no deseables 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-sustituida disuelta con un radical arilo, quizás un radical arilo formado por descarboxilación o descarboxilación de una especie aromática para-sustituida. 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 moléculas poliméricas 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 oxidación de compuestos aromáticos de alquilo según realizaciones preferidas de la presente invención conduce a elevados niveles de 2,6-DCF altamente coloreado y no deseable. El aumento de 2,6-DCF se crea posiblemente a partir del 2,5,4'-tricarboxibifenilo por el cierre de anillo con pérdida de una molécula de agua, aunque no se conoce con certeza el mecanismo de reacción exacto. Si se deja que se forme altamente 2,5,4'-tricarboxibifenilo, que es más soluble en disolvente que comprende ácido acético y agua que el TPA, dentro del disolvente recirculado, las velocidades de conversión para 2,6-DCF pueden 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 hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico) generalmente conducen a supresión suave de la actividad química del medio de reacción cuando está presente en la fase líquida a concentración suficiente.

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 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 tasa de precipitación es muy rápida a las tasas de reacción espacio-tiempo preferidas en el presente documento, que conducen a co-precipitación no ideal de impurezas, o incluso oclusión. Así, si se desea limitar la concentración de ciertas impurezas (por ejemplo, ácido trimelítico y 2,6-DCF) dentro de TPA en bruto, debido a la configuración de operaciones de unidades aguas abajo, es preferible controlar su concentración en la alimentación de disolvente, además de su tasa 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 de para-xileno tienen efectos no deseables en un medio de reacción de PET aún cuando los compuestos de benzofenona no sean tan altamente coloreados en TPA por sí mismos como lo son las fluorenonas y antraquinonas. Por consiguiente, se desea limitar la presencia de benzofenonas y precursores seleccionados en disolvente recirculado y en alimentación de compuesto oxidable. Además, los inventores han descubierto que la presencia de niveles elevados de ácido benzoico, tanto admitido en disolvente recirculado como formado del medio de reacción, conduce a tasas elevadas de producción de 4,4'-dicarboxibenzofenona.

En revisión, los inventores han descubierto y cuantificado suficientemente una matriz sorprendente de reacciones para compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos que están presentes en la oxidación

parcial en fase líquida de para-xileno a TPA. Recapitulando solamente el caso individual del ácido benzoico, los inventores han descubierto que niveles elevados de ácido benzoico en el medio de reacción de ciertas realizaciones de la presente invención conducen a producción enormemente elevada del ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente coloreado y no deseable, a niveles enormemente elevados de 4,4'-dicarboxibifenilo, a niveles elevados de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a una suave supresión de la actividad química de la oxidación prevista de para-xileno y a elevados niveles de óxidos de carbono y pérdidas de rendimiento relacionadas. Los inventores han descubierto que niveles elevados de ácido benzoico en el medio de reacción también conducen a producción elevada de ácido isoftálico y ácido ftálico, niveles de los cuales son deseablemente controlados en bajos intervalos según aspectos similares de la presente invención. El número e importancia de las reacciones que implican 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 auto-genera durante la oxidación del para-xileno a tasas que son bastante importantes con respecto a su formación a partir de impurezas, tales como tolueno y etilbenceno, comúnmente encontrados en la alimentación de compuesto oxidable que comprende para-xileno de pureza comercial.

Por otra parte, los inventores han descubierto poco valor de la regulación adicional de la composición de disolvente recirculado con respecto a la presencia de compuesto aromático oxidable y con respecto a productos intermedios de reacción aromáticos que ambos retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos y también son relativamente solubles en el disolvente recirculado. En general, estos compuestos son tanto alimentados a como creados dentro del medio de reacción a tasas sustancialmente superiores a su presencia en el disolvente recirculado; y la tasa de consumo de estos compuestos dentro del medio de reacción es suficientemente grande, reteniendo uno o más grupos hidrocarbilo 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 recuperación como disolvente recirculado, una porción sustancial del para-xileno evaporado también condensa en su interior. Es necesario limitar la concentración de este para-xileno en el disolvente recirculado. Por ejemplo, si se separa disolvente de sólidos con la salida de la suspensión 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, es necesario regular por separado el ácido para-toluico en esta porción de disolvente recirculado debido a su solubilidad relativamente buena y a su bajo flujo másico con respecto a la creación de ácido para-toluico dentro del medio de reacción. Similarmente, los inventores han descubierto pocos motivos para limitar las concentraciones en disolvente recirculado de compuestos aromáticos con sustituyentes de 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 hidrocarbilo no aromático (por ejemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico) por debajo de aquellos inherentemente encontrados en la fase líquida que sale del medio de reacción que se producen en la oxidación parcial de 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 intrínsecamente producidos durante la oxidación parcial del xileno, para estos compuestos se crean y destruyen dentro del medio de reacción a tasas muy superiores a 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 tasas superiores a 2 gramos de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 kilogramo de para-xileno, muy superior a la presencia natural en disolvente recirculado, a pesar de haberse informado por otros como un veneno significativo en medio de reacción similar (véase, por ejemplo, W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) pág. 81).

Así, hay numerosas reacciones y numerosas consideraciones en la fijación de los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la alimentación de disolvente como ahora se desvela. Estos descubrimientos están establecidos 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 ppm de ácido isoftálico a un caudal de 7 kilogramos por minuto, una segunda alimentación de disolvente circula sustancialmente continuamente con una composición de 2.000 ppm de ácido isoftálico a un caudal 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 $(40 \times 7 + 2.000 \times 10) / (7 + 10) = 1.193$ ppm de ácido

isofáltico. Es notable que el peso de cualquier alimentación de compuesto oxidable o de cualquier alimentación de oxidante que quizás se haya combinado con la alimentación de disolvente antes de entrar en el medio de reacción no se considere en el cálculo de la composición promedio en peso agregada de la alimentación de disolvente.

- 5 La Tabla 1, a continuación, enumera valores preferidos para ciertos componentes en la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción. Los componentes de la alimentación de disolvente enumerados en la Tabla 1 son los 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 incluyendo
- 10 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 hidrocarbilo no aromáticos. La Tabla 1 proporciona a continuación las
- 15 cantidades preferidas de estas impurezas en CTA producido según una realización de la presente invención.

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

Identificación del componente	Cantidad preferida (ppmp)	Cantidad más preferida (ppmp)	La cantidad más preferida (ppmp)
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 hidrocarbilo no aromáticos	< 18.000	300 - 9.000	450 - 3.000

- Muchas otras impurezas aromáticas también están normalmente presentes en el disolvente recirculado, generalmente variando a niveles incluso menores y/o en proporción a uno o más de los compuestos aromáticos desvelados. Métodos para controlar los compuestos aromáticos desvelados en los intervalos preferidos mantendrán normalmente otras impurezas aromáticas a niveles adecuados.
- 20

- Si se usa bromo dentro del medio de reacción, se conoce un gran número de formas iónicas y orgánicas de bromo que existen en equilibrio dinámico. Estas diversas formas de bromo tienen diferentes características de estabilidad una vez abandonan el medio de reacción y pasan a través de diversas operaciones unitarias referentes al disolvente recirculado. Por ejemplo, el ácido alfa-bromo-para-toluico puede persistir como tal a algunas condiciones o puede hidrolizarse rápidamente a otras condiciones para formar ácido 4-hidroximetilbenzoico y bromuro de hidrógeno. En la presente invención es preferible que al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso, más preferible que al menos aproximadamente el 60 por ciento en peso, y lo más preferible que al menos aproximadamente el 80 por
- 25
- 30
- ciento en peso de la masa total de bromo presente en la alimentación de disolvente agregada con respecto al medio de reacción esté en una o más de las siguientes formas químicas: bromo iónico, ácido alfa-bromo-para-toluico y ácido bromoacético.

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 ha descubierto y/o desvelado hasta la fecha, pueden ensamblarse medios adecuados para controlar la pureza de la alimentación de disolvente de diversos métodos ya conocidos en la técnica. Primero, cualquier disolvente evaporado del medio de reacción es normalmente de pureza adecuada a condición de 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 retirada de efluente gaseoso por encima del medio de reacción, como se ha desvelado en el presente documento, limita apropiadamente tal arrastre; y el disolvente recirculado de pureza adecuada con respecto al compuesto aromático puede condensarse de tal efluente gaseoso. Segundo, la purificación más difícil y costosa de la alimentación de disolvente recirculado normalmente se refiere a disolvente tomado del medio de reacción en forma líquida y a disolvente que posteriormente se pone en contacto con las fases líquida y/o sólida del medio de reacción extraído del recipiente de reacción (por ejemplo, disolvente recirculado obtenido de un filtro en el que los sólidos se concentran y/o lavan, disolvente recirculado obtenido de una centrifuga en la que los sólidos se concentran y/o 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 previas. Con respecto a controlar sólidos precipitados en 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 filtro estacionario dentro de recipientes a presión, hidrociclones y centrifugas. Con respecto a controlar las especies aromáticas disueltas en el disolvente recirculado para que estén dentro de los intervalos especificados, medios de control incluyen, pero no se limitan a, los desvelados en la patente de EE.UU. n° 4.939.297 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n° 2005-0038288. Sin embargo, ninguna de estas reivindicaciones previas descubrió ni desveló los niveles preferidos de pureza en la alimentación de disolvente agregada como se desvela en el presente documento. Más bien, estas invenciones previas únicamente proporcionaron medios para purificar corrientes seleccionadas y parciales de disolvente recirculado sin deducir los presentes valores óptimos inventivos de la composición de la alimentación de disolvente promedio en peso agregada para el 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 son tolerables a bajos niveles en TPA purificado usado para la producción de polímeros. Además, se sabe que estas especies son relativamente más solubles en muchos disolventes y pueden eliminarse ventajosamente de TPA purificado por procesos de cristalización. Sin embargo, de una realización de la invención desvelada en el presente documento, ahora se sabe que controlar el nivel de varias especies aromáticas relativamente solubles, que incluyen en particular 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 de ácido carboxílico por molécula, para controlar la actividad de la reacción dentro del medio de reacción de oxidación parcial y para controlar pérdidas de rendimiento de oxidante y de compuesto aromático.

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

En la determinación de los intervalos preferidos de impurezas en la alimentación de compuesto oxidable, muchos factores son relevantes. Cualquier impureza en la alimentación es probable que sea una pérdida de rendimiento directa 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 de para-xileno, el tolueno y el etilbenceno normalmente encontrados en para-xileno de pureza comercial conducen a ácido benzoico, y este ácido benzoico se elimina ampliamente del TPA más comercial). Si el producto de oxidación parcial de una impureza de la alimentación participa en reacciones adicionales, factores distintos de la simple pérdida de rendimiento y eliminación se vuelven apropiados cuando se considera a cuánto incurre el coste de purificación de la alimentación (por ejemplo, en un medio de reacción para oxidación parcial de 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 a elevados óxidos de carbono, entre otros). Si el medio de reacción auto-genera cantidades adicionales de una impureza por mecanismos químicos no directamente relacionados con las impurezas de la alimentación, el análisis se vuelve todavía más complejo (por ejemplo, en un medio de reacción para la oxidación parcial de para-xileno, el ácido benzoico también se auto-genera a partir del propio para-xileno). Además, el procesamiento aguas abajo del producto de oxidación en bruto puede afectar las consideraciones para pureza de la 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 ampliamente sin relacionar (por ejemplo, producto de oxidación incompleta 4-CBA en la oxidación de para-xileno a TPA).

Los siguientes intervalos de pureza de la alimentación desvelados para para-xileno se prefieren cuando el para-xileno se alimenta con disolvente y oxidante a un medio de reacción para la oxidación parcial para producir TPA. Estos intervalos son más preferidos en el proceso de producción de TPA que tiene etapas de post-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 procesos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA (por ejemplo, por conversión de CTA en tereftalato de dimetilo más ésteres impureza y posterior separación del éster metílico de 4-CBA mediante destilación, por métodos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA, mediante métodos de hidrogenación para convertir 4-CBA en ácido para-toluico, que luego se separa por métodos de cristalización parcial). Estos intervalos son los más preferidos en los métodos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA por procesos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA.

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

TABLA 2 - Componentes de la alimentación para-xileno impuro

Identificación del componente	Cantidad preferida (ppmp)	Cantidad más preferida (ppmp)	La cantidad más preferida (ppmp)
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
* Especificación para etilbenceno + tolueno es cada uno por separado y en suma			

Aquellos expertos en la materia reconocerán ahora que las anteriores impurezas 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 disolvente recirculado. Por ejemplo, la alimentación de la cantidad superior del intervalo más preferido de meta-xileno, 400 ppmp, producirá inmediatamente aproximadamente 200 ppmp 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 disolvente recirculado de 400 ppmp que, después de permitir una evaporación de disolvente típica para enfriar el medio de reacción, asciende a aproximadamente 1.200 ppmp de ácido isoftálico dentro de la fase líquida del medio de reacción. Así, es la acumulación de productos de oxidación parcial con el tiempo dentro de disolvente recirculado la que representa el impacto más probable de las impurezas de meta-xileno, orto-xileno, etilbenceno y tolueno en la alimentación de para-xileno impuro. Por consiguiente, se prefiere mantener los intervalos anteriores para impurezas en la alimentación de para-xileno impuro 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 en peso máxicos de la composición de alimentación de para-xileno impuro estén dentro de los intervalos preferidos durante al menos 30 días consecutivos de operación.

Ya se conocen medios para obtener para-xileno impuro de pureza preferida en la materia e incluyen, pero no se limitan a, destilación, métodos de cristalización parcial a temperaturas inferiores a la ambiente y métodos de tamiz molecular usando adsorción de tamaño de poro selectivo. Sin embargo, los intervalos preferidos de pureza especificados en el presente documento son, en su extremo alto, más exigentes y caros que los característicamente puestos en práctica por los proveedores comerciales de para-xileno; y todavía, en el extremo bajo, los intervalos

preferidos evitan la purificación excesivamente costosa del para-xileno para la alimentación a un medio de reacción de oxidación parcial descubriendo y desvelando si los efectos combinados de auto-generación de impurezas del propio para-xileno y de reacciones consuntivas de impurezas dentro del medio de reacción se vuelven más importantes que las tasas de alimentación de impurezas dentro del para-xileno impuro.

5

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 el presente documento, el término "ácido benzoico generado por impurezas" debe indicar ácido benzoico derivado de cualquier fuente distinta de xileno durante la oxidación del xileno.

10

Como se ha desvelado en el presente 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 distinta, además de cualquier porción de producción de ácido benzoico que pueda ser ácido benzoico generado por impurezas. Sin desear quedar ligado a teoría, se cree que el ácido benzoico se deriva del xileno dentro del medio de reacción cuando diversos productos de oxidación intermedios del xileno se descarboxilan espontáneamente (pérdida de monóxido de carbono) o descarboxilan (pérdida de dióxido de carbono) para así producir radicales arilo. Estos radicales arilo pueden entonces quitar un átomo de hidrógeno de una de las muchas fuentes disponibles en el medio de reacción y producir ácido benzoico auto-generado. Sea cual sea el mecanismo químico, el término "ácido benzoico auto-generado", como se usa en el presente documento, debe indicar ácido benzoico derivado de xileno durante la oxidación del xileno.

20

Como también se ha desvelado en el presente documento, cuando se oxida para-xileno para producir ácido tereftálico (TPA), la producción de ácido benzoico auto-generado produce pérdida de rendimiento de para-xileno y pérdida de rendimiento de oxidante. Además, la presencia de ácido benzoico auto-generado en la fase líquida del medio de reacción se correlaciona con aumentos de muchas reacciones secundarias no deseadas, que incluyen en particular generación de compuestos altamente coloreados llamados mono-carboxi-fluorenonas. El ácido benzoico auto-generado también contribuye a la acumulación no deseable de ácido benzoico en filtrado recirculado que adicionalmente eleva la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción. Así, la formación de ácido benzoico auto-generado es deseablemente minimizada, pero esto también se considera apropiadamente simultáneamente con ácido benzoico generado por impurezas, con factores que afectan el consumo de ácido benzoico, con factores referentes a otras cuestiones de selectividad de reacción, y con la economía global.

25

30

Los inventores han descubierto que la auto-generación de ácido benzoico puede controlarse a bajos niveles por la selección apropiada de, por ejemplo, temperatura, distribución de xileno y disponibilidad del oxígeno dentro del medio de reacción durante la oxidación. Sin desear ceñirse a ninguna teoría, temperaturas menores y disponibilidad mejorada del oxígeno parecen suprimir las tasas de descarboxilación y/o descarboxilación, evitando así el aspecto de pérdida de rendimiento del ácido benzoico auto-generado. La suficiente disponibilidad de oxígeno parece dirigir 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. Sean cual sean los mecanismos químicos, los inventores han descubierto condiciones de reacción que, aunque son suficientemente suaves para reducir la producción de ácido benzoico, son suficientemente intensas para oxidar una alta fracción de la producción de ácidos hidroxibenzoicos a monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, que se eliminan fácilmente del producto de oxidación.

35

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 auto-generado 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 represente 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 representa al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Todavía más preferentemente, el para-xileno representa al menos el 95 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Lo más preferentemente, el para-xileno representa sustancialmente todo el xileno total en la corriente de alimentación.

45

50

Si el reactor se emplea para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, se prefiere maximizar la tasa de producción de ácido tereftálico, mientras que se minimiza la tasa de producción de ácido benzoico auto-generado. Preferentemente, la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico con respecto a la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico auto-generado es al menos aproximadamente 500:1, más preferentemente al menos aproximadamente 1.000:1, y lo más preferentemente al menos 1.500:1. Como se observará más adelante,

55

la tasa de producción de ácido benzoico auto-generado se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es inferior a 2.000 ppmp, más preferentemente inferior a 1.000 ppmp, y lo más preferentemente inferior a 500 ppmp, debido a que estas bajas concentraciones suprimen a tasas adecuadamente bajas reacciones que convierten ácido benzoico en otros compuestos.

5

La combinación del ácido benzoico auto-generado y el ácido benzoico generado por impurezas, la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico con respecto a la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico total 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 tasa sumada de la producción de ácido benzoico auto-generado más ácido benzoico generado por impurezas se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es inferior a 2.000 ppmp, más preferentemente inferior a 1.000 ppmp, y lo más preferentemente inferior a 500 ppmp, debido a que estas bajas concentraciones suprimen a tasas adecuadamente bajas reacciones que convierten ácido benzoico en otros compuestos.

15

Como se ha desvelado en el presente documento, elevadas concentraciones 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 perjudiciales en TPA; y, como se ha desvelado en el presente documento, elevadas concentraciones de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento de la formación de gases de óxido de carbono, cuya formación representa pérdida de rendimiento de oxidante y de compuestos aromáticos y/o disolvente. Además, ahora se ha desvelado que los inventores han descubierto que una porción considerable de esta elevada formación de otros compuestos aromáticos y de óxidos de carbono se deriva de reacciones que convierten algunas de las propias moléculas de ácido benzoico, en comparación con el ácido benzoico que cataliza otras reacciones sin consumirse a sí mismo. Por consiguiente, la "generación de ácido benzoico neta" se define en el presente documento como el peso promediado en el tiempo de todo el ácido benzoico que sale del medio de reacción menos el peso promediado en el tiempo de todo el ácido benzoico que entra en el medio de reacción durante el mismo periodo de tiempo. Esta generación de ácido benzoico neta es frecuentemente positiva, accionada por las tasas de formación de ácido benzoico generado por impurezas y de ácido benzoico auto-generado. Sin embargo, los inventores han descubierto que la velocidad de conversión de ácido benzoico en óxidos de carbono, y en varios otros compuestos, parece aumentar aproximadamente linealmente a medida que la concentración de ácido benzoico se eleva 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 estacionarias. Así, 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 disolvente recirculado, entonces la conversión de moléculas de ácido benzoico en otros compuestos, que incluyen óxidos de carbono, puede ser igual a o superior a la generación química de nuevas moléculas de ácido benzoico. En este caso, la generación de ácido benzoico neta puede equilibrarse próxima a cero o incluso negativa. Los inventores han descubierto que cuando la generación de ácido benzoico neta es positiva, entonces la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción en comparación con la tasa de generación de ácido benzoico neta 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 de ácido benzoico neta es negativa, la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción en comparación con la tasa de generación de ácido benzoico neta 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).

45

Los inventores también han descubierto intervalos preferidos para la composición de la suspensión (líquido + sólido) extraída del medio de reacción y para porción de CTA sólida 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 una amplia gama 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 manera importante la creación de otras impurezas incluso más no deseables como se ha desvelado en el presente documento. Además, la composición de suspensión preferida ayuda de manera importante en el posterior procesamiento de líquido a partir de la suspensión para conseguir disolvente recirculado adecuadamente puro según otras realizaciones de la presente invención.

55

El CTA producido según una realización de la presente invención contiene menos impurezas de tipos seleccionados que el CTA producido por procesos y aparatos convencionales, en particular aquellos que emplean disolvente recirculado. Impurezas que pueden estar presentes en CTA incluyen las siguientes: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), ácido para-toluico (PTAC), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP). La Tabla 3 proporciona a continuación las cantidades preferidas de estas impurezas en CTA producido según una realización de la presente invención.

TABLA 3 - Impurezas de CTA

Identificación de impureza	Cantidad preferida (ppmp)	Cantidad más preferida (ppmp)	La cantidad más preferida (ppmp)
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

Además, se prefiere que el CTA producido según una realización de la presente invención tenga contenido de color reducido con respecto a CTA producido por procesos y aparatos convencionales, en particular aquellos que emplean disolvente recirculado. Así, 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 porcentaje. 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.

La prueba para el porcentaje de transmitancia proporciona una medida de las impurezas absorbentes de luz coloreadas presentes dentro de TPA o CTA. Como se usa en el presente documento, la prueba se refiere a medidas hechas sobre 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 dispone entonces en una celda de semi-microflujo Hellma, 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). Se usa un espectrofotómetro de matriz de diodo Agilent 8453 para medir la transmitancia de diferentes longitudes de onda de luz a través de esta celda de flujo llena (Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Después de la corrección apropiada para la absorbancia del fondo, que incluye, pero no se limita a, la celda y el disolvente usado, los resultados del porcentaje de transmitancia, que caracterizan la fracción de luz incidente que se transmite a través de la disolución, se informan directamente por la máquina. Los valores del porcentaje de transmitancia a longitudes de onda de la luz de 340 nanómetros y 400 nanómetros son particularmente útiles para discriminar TPA puros de muchas de las impurezas normalmente encontradas en su interior.

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

TABLA 4 - Impurezas en suspensión

Identificación de impureza	Cantidad preferida (ppmp)	Cantidad más preferida (ppmp)	La cantidad más preferida (ppmp)
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

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

Muchas otras impurezas aromáticas también están normalmente presentes en la fase en suspensión del medio de reacción y en el CTA del medio de reacción, generalmente variando a niveles incluso menores y/o en proporción a 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 ventajosas composiciones para la fase en suspensión en el medio de reacción y para el CTA sólido tomado directamente de la suspensión son posibles operando con realizaciones de la invención desveladas en el presente 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 realiza usando métodos de cromatografía de líquidos. Ahora se describen dos realizaciones intercambiables.

El método denominado en el presente documento HPLC-DAD comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) acoplada a un detector de matriz de diodos (DAD) que proporciona 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 desconocidas reales.

El método denominado en el presente documento como HPLC-EM comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) acoplada a espectrometría de masas (EM) que proporciona la separación, identificación y cuantificación de diversas especies moleculares dentro de una muestra dada. Los instrumentos usados en esta medición son un HPLC y ZQ MS de Alliance 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 del espectrómetros de masas se calibran usando compuestos conocidos presentes en

cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para aquellos que se producen en muestras desconocidas reales.

Otra realización se refiere a la oxidación parcial de compuesto oxidable aromático con equilibrio apropiado de la supresión de impurezas aromáticas perjudiciales, por una parte, contra la producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, conjuntamente 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 por último lugar preferidos (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 perjudiciales, 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 perjudiciales.

Los inventores han descubierto que la reducción de 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 tasas de generación de impurezas perjudiciales durante la oxidación parcial de compuesto oxidable aromático. Estas impurezas perjudiciales 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 perjudiciales incluyen 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,6-dicarboxifluorenona, ácido trimelítico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo y 2,5,4'-benzofenona). Las especies intermedias aromáticas incluyen compuestos aromáticos procedentes de la alimentación de compuesto aromático oxidable y que todavía retienen grupos hidrocarbilo 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 el ácido alfa-bromo-para-toluico). La alimentación de compuesto oxidable aromático y las especies intermedias aromáticas que retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos, cuando están presentes en la fase líquida del medio de reacción, parecen conducir a impurezas perjudiciales de un modo similar al ya desvelado en el presente documento para especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico).

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

También es importante apreciar que la presente invención se refiere a reacciones en la fase líquida del medio de reacción y a concentraciones de reactante en su interior. Esto es a diferencia de algunas invenciones anteriores que se refieren directamente a la creación en forma de precipitado sólido de compuestos aromáticos que retienen grupos hidrocarbilo 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 más de 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 tasa de reacción espacio-tiempo de 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 la distribución del 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 medio de reacción bien agitado como estancado dependiendo de la tasa de reacción de espacio-tiempo del para-xileno a especificaciones de otro modo similares de temperatura, presión, catálisis y composición de disolvente. Adicionalmente, el 4-CBA en el CTA de fase sólida no parece contribuir a la formación de impurezas perjudiciales, y el 4-CBA en la 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 el presente documento); mientras que la eliminación de impurezas perjudiciales 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. Así, 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 de la reacción global 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 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 mitad de la altura del medio de reacción, el fondo del medio de reacción y la parte superior del medio de reacción.

Así, se produce un importante equilibrio simultáneo para minimizar la creación de impurezas perjudiciales 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 demasiado, entonces se forman excesivos niveles de impurezas perjudiciales, y viceversa.

Además, los inventores han descubierto que la solubilidad y la reactividad relativa del ácido carboxílico (por ejemplo, TPA) deseado y la presencia de otras especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos introducen un punto de apoyo muy importante en este equilibrio de óxidos de carbono frente a impurezas perjudiciales. El producto deseado ácido carboxílico se disuelve normalmente en la fase líquida del medio de reacción, incluso cuando también está 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 ppmp 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 tasas de reacción hacia la formación de diversas impurezas perjudiciales de la alimentación de compuesto aromático oxidable (por ejemplo, para-xileno), de productos intermedios de reacción aromáticos (por ejemplo, ácido para-toluico), del producto deseado ácido carboxílico aromático (por ejemplo, TPA) y de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico), la presencia y 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 aromático oxidable y productos intermedios de reacción aromáticos. Por ejemplo, en una oxidación parcial de para-xileno a TPA, si se disolvieran cantidades de TPA a 7.000 ppmp en la fase líquida del medio de reacción a las condiciones dadas, se disolvieran cantidades de ácido benzoico a 8.000 ppmp, se disolvieran cantidades de ácido isoftálico a 6.000 ppmp y se disolvieran cantidades de ácido ftálico a 2.000 ppmp, entonces el valor hacia la reducción adicional de los compuestos perjudiciales totales empezaría a disminuir a medida que la actividad de la reacción aumentara para suprimir la concentración en fase líquida de ácido para-toluico y 4-CBA por debajo de niveles similares. Es decir, la presencia y concentración en la fase líquida del medio de reacción de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos se altera muy poco aumentando 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 perjudiciales.

Así, una realización proporciona intervalos preferidos de óxidos de carbono, limitados sobre el extremo inferior por la baja actividad de la reacción y excesiva formación de impurezas perjudiciales y sobre el límite superior por las excesivas pérdidas de carbono, pero a niveles menores que 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 aromático oxidable alimentados es preferentemente superior a aproximadamente 0,02:1, más preferentemente superior a aproximadamente 0,04:1, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente superior a 0,06:1. Al mismo tiempo, la relación de moles de óxidos de carbono totales producidos con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentado es preferentemente inferior a aproximadamente el 0,24:1, más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,22:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,19:1, y lo más preferentemente inferior a 0,15:1. La relación de moles de dióxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentados es preferentemente superior a aproximadamente 0,01:1, más preferentemente superior a aproximadamente 0,03:1, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 0,04:1, y lo más preferentemente superior a 0,05:1. Al mismo tiempo, la relación de moles de dióxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentados es preferentemente inferior a aproximadamente el 0,21:1, más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,19:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,16:1, y lo más preferentemente inferior a 0,11. La relación de moles de monóxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentados es preferentemente superior a aproximadamente 0,005:1, más preferentemente superior a aproximadamente 0,010:1, todavía más preferentemente superior a aproximadamente 0,015:1, y lo más preferentemente superior a 0,020:1. Al mismo tiempo, la relación de moles de monóxido de carbono producidos con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentados es preferentemente inferior a aproximadamente

0,09:1, más preferentemente inferior a aproximadamente 0,07:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente inferior a 0,04:1

El contenido de dióxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente superior a aproximadamente el 0,10 por ciento en moles, más preferentemente superior a aproximadamente el 0,20 por ciento en moles, todavía más preferentemente superior a aproximadamente el 0,25 por ciento en moles, y lo más preferentemente superior al 0,30 por ciento en moles. Al mismo tiempo, el contenido de dióxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente inferior a aproximadamente el 1,5 por ciento en moles, más preferentemente inferior a aproximadamente el 1,2 por ciento en moles, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,9 por ciento en moles, y lo más preferentemente inferior al 0,8 por ciento en moles. El contenido de monóxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente superior a aproximadamente el 0,05 por ciento en moles, más preferentemente superior a aproximadamente el 0,10 por ciento en moles, todavía más preferentemente superior al 0,15, y lo más preferentemente superior al 0,18 por ciento en moles. Al mismo tiempo, el contenido de monóxido de carbono en el efluente gaseoso seco del reactor de oxidación es preferentemente inferior a aproximadamente el 0,60 por ciento en moles, más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,50 por ciento en moles, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,35 por ciento en moles, y lo más preferentemente inferior al 0,28 por ciento en moles

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

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

Otro beneficio importante de operar dentro de los intervalos preferidos de la formación de óxidos de carbono es que menos compuesto aromático se convierte en óxidos de carbono y otras formas menos valiosas. Este beneficio se evalúa usando la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que salen del medio de reacción dividido 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 a través del medio de reacción y se expresa como un porcentaje numérico. Si todos los compuestos aromáticos entrantes salen del medio de reacción como compuestos aromáticos, no obstante la mayoría en formas oxidadas de los compuestos aromáticos entrantes, entonces la relación de supervivencia molar tiene su valor

máximo del 100 por cien. 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 a través del 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 alimentación principal del compuesto aromático oxidable, la relación de supervivencia molar para 5 compuestos aromáticos a través del medio de reacción es preferentemente superior a aproximadamente el 98 por ciento, más preferentemente superior a aproximadamente el 98,5 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 99,0 porcentaje. Al mismo tiempo y con el fin de que esté presente suficiente actividad de la reacción global, la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos a través del medio de reacción es preferentemente inferior a aproximadamente el 99,9 por ciento, más preferentemente inferior a aproximadamente el 99,8 por ciento, y 10 lo más preferentemente inferior al 99,7 por ciento cuando el xileno es la alimentación principal del compuesto aromático oxidable.

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 aromáticos oxidables. Este acetato de metilo es relativamente 15 volátil en comparación con el agua y el ácido acético y así tiende a seguir al efluente gaseoso, a menos que se empleen enfriamiento adicional u otras operaciones unitarias para recuperarlo y/o destruirlo antes de liberar el efluente gaseoso de nuevo al entorno. Así, la formación de acetato de metilo representa un coste de operación y también un coste de capital. Quizás el acetato de metilo se forme combinando primero un radical metilo, quizás a partir de la descomposición de ácido acético, con oxígeno para producir hidroperóxido de metilo, descomponiéndose 20 posteriormente para formar metanol, y reaccionando finalmente el metanol producido con el ácido acético restante para formar acetato de metilo. Sea cual sea la ruta química, los inventores han descubierto que siempre que la producción de acetato de metilo es a una tasa muy baja, entonces la producción de óxidos de carbono también es demasiado baja y la producción de impurezas perjudiciales aromáticas es demasiado alta. Si la producción de acetato de metilo es una tasa demasiado alta, entonces la producción de óxidos de carbono también es 25 innecesariamente alta, conduciendo a pérdidas de rendimiento de disolvente, compuesto oxidable y oxidante. Si se emplean las realizaciones preferidas desveladas en el presente documento, la relación de producción de moles de acetato de metilo producido con respecto a moles de compuesto aromático oxidable 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 30 producido con respecto a moles de compuesto aromático oxidable alimentado es preferentemente inferior a aproximadamente 0,09:1, más preferentemente inferior a aproximadamente 0,07:1, todavía más preferentemente inferior a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente inferior a 0,04:1.

La presente invención puede ilustrarse adicionalmente por los siguientes ejemplos de realizaciones preferidas de la 35 misma.

EJEMPLO 1 (Ejemplo comparativo)

Éste es un ejemplo operacional de una oxidación comercial de para-xileno en un reactor de columna de burbujeo. 40 Este ejemplo demuestra, por ejemplo, que existen grandes gradientes verticales para concentraciones de para-xileno cuando se emplean condiciones geométricas y de proceso apropiadas según aspectos de la presente invención.

Este ejemplo empleó un recipiente de oxidante de la columna de burbujeo comercial que tiene un cuerpo casi 45 vertical, esencialmente cilíndrico, con un diámetro interno de aproximadamente 2,44 metros. La altura del recipiente de oxidante de la columna de burbujeo era aproximadamente 32 metros de la línea tangente inferior (TL) a la TL superior. El recipiente se ajustó con cabezas elípticas aproximadamente 2:1 en la parte superior y fondo del cilindro. El nivel de operación fue aproximadamente 25 metros de medio de reacción por encima de la TL inferior. La tasa de alimentación del para-xileno de pureza comercial fue eficazmente estacionaria a una tasa de aproximadamente 81 50 kilogramos por minuto, entrando en el recipiente de reacción a través de un orificio circular localizado en la pared de la sección cilíndrica a una elevación de aproximadamente 4,35 metros por encima de la TL inferior. El diámetro interno de dicho orificio de la pared era aproximadamente 0,076 metros. Un disolvente de filtrado se alimentó a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 777 kilogramos por minuto. Una fracción sin medir de este disolvente de filtrado, estimada a partir de los tamaños de conductos y caídas de presión que era aproximadamente 55 20 kilogramos por minuto, se alimentó como lavado líquido al burbujeador de oxidante. El equilibrio del disolvente de filtrado, aproximadamente 757 kilogramos por minuto, se alimentó íntimamente combinado con el para-xileno de pureza comercial. Así, la corriente de alimentación en fase líquida combinada de disolvente de filtrado y para-xileno de pureza comercial así ascendió a aproximadamente 838 kilogramos por minuto dando una velocidad superficial del flujo de entrada a través de dicho orificio de la pared de aproximadamente 3 metros por segundo. Este disolvente

de filtrado era de un sistema de recirculación de la planta y comprendió por encima de aproximadamente el 97 por ciento en peso de ácido acético y agua. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado fue tal que la composición dentro de la fase líquida del medio de reacción fue aproximadamente 1.777 ppmp de cobalto, aproximadamente 1.518 ppmp de bromo y aproximadamente 107 ppmp de manganeso. Se alimentó una corriente separada de disolvente de reflujo como gotitas en la zona de retirada de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 572 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo comprendió por encima de aproximadamente el 99 por ciento en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo era de un sistema de recirculación de la planta separado que estaba sin niveles significativos de componentes de catalizador. El contenido de agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo fue tal que la concentración de agua dentro de la fase líquida del medio de reacción fue aproximadamente el 6,0 por ciento en peso. El oxidante fue aire comprimido alimentado a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 384 kilogramos por minuto a través de un burbujeador de oxidante similar al ilustrado en las FIGS. 2-5. Este burbujeador de oxidante comprendió un conducto de flujo biselado que era aproximadamente un octágono de lados iguales con un miembro de cruce que conectaba de un lado al lado opuesto y que atravesaba a través del eje vertical de simetría del recipiente de reacción. El conducto de flujo biselado estaba hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 12 pulgadas nominales. La anchura del octágono desde el centroide de un lado del conducto de flujo al centroide del lado opuesto fue aproximadamente 1,83 metros. El octágono está dispuesto aproximadamente horizontal, y la elevación media del conducto octogonal fue aproximadamente 0,11 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. El burbujeador de oxidante contuvo 75 orificios circulares que tuvieron aproximadamente 0,025 metros de diámetro. Los orificios se situaron aproximadamente uniformemente alrededor de dicho octágono y miembro de cruce, encontrándose próximos a la parte superior de dicha tubería de 12 pulgadas. Hubo un orificio circular con diámetro de aproximadamente 0,012 metros próximo al fondo de un lado solo del conducto octagonal. La presión de operación en el gas de cabeza del recipiente de reacción fue estacionariamente aproximadamente 0,52 megapascuales manométricos. La reacción se operó de un modo sustancialmente adiabático de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones entrantes y evaporó mucho disolvente entrante. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura de operación fue aproximadamente 160 °C. Una suspensión saliente que comprende ácido tereftálico en bruto (CTA) se eliminó próxima al fondo de la cabeza elíptica inferior del recipiente de reacción a una tasa eficazmente estacionaria. La velocidad de flujo de la suspensión saliente fue aproximadamente 408 kilogramos por minuto.

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

Se obtuvo un conjunto de cinco muestras del conducto de suspensión saliente próximo al fondo de la cabeza elíptica inferior del recipiente de reacción. Se obtuvo otro conjunto de cinco muestras de un orificio de la pared localizado en una elevación de aproximadamente 12,4 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. El tercer conjunto de cinco muestras se obtuvo de un orificio de la pared localizado en una elevación de aproximadamente 17,2 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción.

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

TABLA 5

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

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

para-toluico y 4-carboxibenzaldehído).

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

Concentraciones de para-xileno y otros compuestos oxidables pueden medirse para otras localizaciones dentro del medio de reacción empleando dispositivos mecánicos adecuados para muestrear en cualquier posición verticalmente u horizontalmente dentro del medio de reacción. Opcionalmente, pueden calcularse concentraciones para posiciones no físicamente muestreadas y químicamente analizadas con exactitud razonable usando modelos computacionales de complejidad suficiente para arreglárselas con los patrones de flujo de fluidos altamente complejos, cinética de reacción química, balance de energía, equilibrios vapor-líquido-sólido y tasas de intercambio entre fases.

EJEMPLOS 2-5

Los Ejemplos 2-5 son modelos de cálculo de reactores de columna de burbujeo tanto idénticas al reactor del Ejemplo 1 como generalmente similares con mejoras especificadas. El modelado de la dinámica de fluidos computacional (CFD) realizado para generar los Ejemplos 2-5 se realizó según el método de modelado desvelado en la solicitud de patente de EE.UU. en tramitación junto con la presente n° de serie 60/594.774 titulada "Modeling of Liquid-Phase Oxidation".

En los Ejemplos 2-5, el modelado de CFD se realiza usando CFX edición 5.7 (ANSYS, Inc. 275 Technology Drive, Canonsburg, PA 15317). Los Ejemplos 2-5 comprenden hacia arriba aproximadamente 100.000 celdas computacionales espaciales discretas cada uno. Las etapas de tiempo útiles en los Ejemplos 2-5 son inferiores a 0,1 segundos. Tamaños de múltiples burbujas que oscilan en diámetro de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,20 metros demuestran ser útiles para ajustar el modelo de CFD para aproximarlo estrechamente a la retención de burbujas promedio evaluada mediante la medición de la presión diferencial, a la retención de burbujas verticales evaluada mediante barrido gamma y a los perfiles horizontales de la retención de burbujas evaluada mediante tomografía computerizada (TAC). Para seleccionar tamaños de burbuja apropiados y poblaciones en los modelos de CFD del Ejemplo 2-5, se obtuvieron datos de operación en planta reales para las columnas de burbujeo en suspensión con diámetros internos cilíndricos de aproximadamente 2,44 metros y aproximadamente 3,05 metros que operaban con el medio de reacción próximo a las condiciones de composición y de proceso pertinentes como se desvela más adelante. Los datos de referencia para la retención de burbujas global se obtuvieron usando presiones diferenciales medidas desde cerca de la base del recipiente y hasta el efluente gaseoso de cabeza. Los datos de referencia para el perfil de retención de burbujas vertical se obtuvieron usando una fuente radiactiva emisora de gamma y el método de detección incrementó el exterior del recipiente de reacción en etapas que oscilaban de aproximadamente 0,05 metros a aproximadamente 0,3 metros. Los datos de referencia para los perfiles de retención de burbujas horizontales se obtuvieron por barridos de TAC realizada en una rejilla de nueve por nueve a través de un plano horizontal de la columna de burbujeo de operación usando una fuente radiactiva de emisión gamma y método de detección. Es decir, la fuente se posicionó a una elevación dada en nueve posiciones diferentes separadas aproximadamente igualmente alrededor del perímetro de la columna de burbujeo. Para cada posición de la fuente de radiación gamma, la cantidad de radiación gamma que pasa a través del recipiente de reacción y medio de reacción se detectó en nueve posiciones diferentes separadas aproximadamente igualmente alrededor del perímetro de la columna de burbujeo. Entonces se aplicaron diversos modelos matemáticos a estos datos discretos para producir estimaciones de la variación de retención de burbujas a lo largo de todo el medio de reacción para dicha elevación. Se obtuvieron múltiples barridos de TAC horizontales en dos días diferentes, para dos elevaciones diferentes, y con dos tasas de alimentación diferentes de para-xileno, aire comprimido, etc.

El modelo de reacción química para el consumo de para-xileno en este entorno se ajusta para coincidir con los perfiles de reactantes para para-xileno que se encuentran en el Ejemplo 1 junto con otros datos para temperaturas similares, presiones, intensidades de reacción, catálisis, concentración de agua, etc., de tanto pruebas comerciales como a escala piloto. Como aproximación indicativa, la constante de tiempo de pseudo-primer orden para la

descomposición del trazador reactivo de para-xileno es igual a aproximadamente 0,2 segundos recíprocos durante aproximadamente 160 °C y aproximadamente las condiciones medias del medio de reacción usadas en los Ejemplos 2-4.

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

10 EJEMPLO 2

Este ejemplo desarrolla cálculos referentes a la configuración mecánica del Ejemplo 1 y sienta una base comparativa para los Ejemplos 3 y 4. En este ejemplo, la configuración mecánica del reactor de columna de burbujeo es idéntica al Ejemplo 1, que tiene un orificio de entrada de diámetro circular de 0,076 metros a través de la pared del recipiente de reacción para la corriente de alimentación que comprende para-xileno y disolvente de filtrado. La tasa de alimentación de para-xileno es aproximadamente 1,84 kilogramos por segundo, superior a en el Ejemplo 1. La tasa de alimentación de disolvente de filtrado alimentado íntimamente combinado con el para-xileno es aproximadamente 18,4 kilogramos por segundo. La velocidad superficial de la corriente combinada de para-xileno más disolvente de filtrado que entra a través del orificio de la pared es así aproximadamente 4 metros por segundo. La tasa de alimentación de disolvente de reflujo en el espacio de cabeza de retirada de gas es 12,8 kilogramos por segundo. La tasa de alimentación de aire comprimido a través del burbujeador de oxidante es aproximadamente 9 kilogramos por segundo. El contenido de sólidos de la suspensión de reacción es aproximadamente el 31 por ciento en peso. La suspensión de producto se extrae del centro de la cabeza inferior del recipiente de reacción usando una tasa eficazmente estacionaria para mantener un nivel aproximadamente estacionario de aproximadamente 25 metros de medio de reacción. La retención de gas promedio para la elevación media del medio de reacción es aproximadamente el 55 por ciento en una base promediada en el tiempo, promediada en el área, en la que la longitud del promedio de tiempo es al menos aproximadamente 100 segundos de tiempo del modelo de CFD. La presión en el espacio de cabeza por encima del medio de reacción es aproximadamente 0,50 megapascuales manométricos. La temperatura es aproximadamente 160 °C medida cerca de la elevación media del medio de reacción. Los contenidos de agua y de cobalto, bromo y manganeso dentro de la porción líquida del medio de reacción son esencialmente los mismos que en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

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

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

TABLA 6

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

EJEMPLO 4

- 5 Este ejemplo desarrolla cálculos para medios mecánicos mejorados para introducir oxidante y para-xileno en el reactor de columna de burbujeo. Este ejemplo se ejecuta dentro del mismo reactor de columna de burbujeo que se usa en los Ejemplos 1-3. Sin embargo, el reactor se modifica con respecto al modo en que tanto el oxidante como el para-xileno son admitidos en el medio de reacción. En la discusión del Ejemplo 4, la atención se dirige primero al aparato modificado para admitir el para-xileno al medio de reacción, reduciendo así las zonas de altas
- 10 concentraciones de para-xileno. En segundo lugar, la atención se refiere al aparato modificado para admitir el oxidante al medio de reacción, reduciendo así las zonas que están mal aireadas. Esto no es suponer que las dos modificaciones sean totalmente independientes en sus resultados, sino que es simplemente una presentación escalonada.
- 15 La cantidad de medio de reacción con concentraciones en fase líquida muy alta de trazador reactivo para para-xileno se reduce en el Ejemplo 4 por el uso de un sistema de distribución de la alimentación en fase líquida generalmente como se muestra en las FIGS. 9-11. Este sistema de distribución de la alimentación en fase líquida tiene convenientemente cuatro conductos de flujo convenientemente ubicados aproximadamente verticales. Cada uno de estos cuatro conductos de flujo tiene aproximadamente 0,75 metros desde el eje vertical de simetría de la columna
- 20 de burbujeo. Estos cuatro conductos de flujo están convenientemente hechos de componentes de tubería Schedule 10S de 1,5 pulgadas nominales. El extremo inferior de cada pata de este ejemplo tiene convenientemente una sección cónicamente convergente con un ángulo incluido medido entre lados opuestos del cono que es convenientemente aproximadamente 24 grados; sin embargo, también son útiles otras formas para cerrar el extremo aguas abajo del conducto de flujo (por ejemplo, un cierre cónico con diferente ángulo incluido, un cierre de placa
- 25 plana, un cierre de tapa de tubería, un cierre en forma de cuña, etc.). Cada uno de estos cuatro conductos de flujo tiene un total de nueve orificios, teniendo cada uno un diámetro circular de aproximadamente 0,0063 metros. El más bajo de los nueve orificios en cada conducto está en el fondo de la sección cónica inferior. Para cada conducto, este orificio más bajo se localiza aproximadamente 0,4 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. Midiendo siempre desde este extremo de fondo de la sección cónica de fondo truncado, los tres siguientes orificios
- 30 en cada conducto están elevados aproximadamente 0,3 metros, los tres siguientes orificios están elevados aproximadamente 1,6 metros y los dos orificios de más arriba están elevados aproximadamente 2,7 metros. Así, la distancia vertical desde el orificio más bajo hasta el orificio más alto en cada conducto es aproximadamente 2,7 metros, o aproximadamente 1,1D. La distancia lineal (no vertical) de separación de orificios más alejada, desde el orificio inferior de un conducto vertical hasta el orificio vertical del conducto vertical diagonalmente opuesto, es
- 35 aproximadamente 3,44 metros, o aproximadamente 1,4D. Para cada nivel, los orificios están separados aproximadamente uniformemente alrededor de la circunferencia de cada conducto de flujo. El conducto de suministro para la alimentación de compuesto oxidable y disolvente a la parte superior de los cuatro conductos aproximadamente verticales es convenientemente aproximadamente horizontal a una elevación de aproximadamente 3,60 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. El conducto de suministro está
- 40 convenientemente hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 3 pulgadas nominales. Hay soporte cruzado mecánico apropiado dentro del ensamblaje y soporte mecánico del ensamblaje con el burbujeador de oxidante y con el recipiente de reacción con el fin de superar fuerzas tanto estáticas como dinámicas que se producen durante tanto operaciones normales como alteradas.
- 45 Aunque no se calcula en este ejemplo, son posibles muchos otros diseños para este sistema de distribución de la alimentación en fase líquida. Por ejemplo, los tamaños del conducto de flujo de líquido pueden ser más largos o más

- pequeños o de sección transversal diferente a aproximadamente circular o de cifra diferente de cuatro. Por ejemplo, cada uno de los cuatro conductos esencialmente verticales podría ser alimentado independientemente mediante conductos de flujo que atraviesan por separado la pared que contiene presión del recipiente de reacción. Por ejemplo, la conexión al suministro de para-xileno entrante y disolvente de alimentación podría producirse cerca de la elevación media o cerca de la elevación del fondo o en cualquier elevación o en múltiples elevaciones de los conductos aproximadamente verticales. Por ejemplo, los conductos de suministro podrían ser aproximadamente verticales con los orificios de distribución que residen en conductos aproximadamente horizontales, o ambas direcciones de flujo podrían estar inclinadas o ser no lineales o no ortogonales. Por ejemplo, los orificios podrían localizarse de forma diferente radialmente, acimutalmente o verticalmente con respecto al medio de reacción. Por ejemplo, pueden usarse más o menos orificios y/o orificios de diferentes formas y/u orificios con tamaños mixtos y/o formas mixtas. Por ejemplo, podrían usarse boquillas de salida en vez de orificios de salida. Por ejemplo, uno o más aparatos de desviación del flujo pueden encontrarse fuera del conducto de flujo próximos a los orificios de salida y en la trayectoria de fluidos tras salir al medio de reacción.
- 15 Dependiendo del carácter y contenido de los sólidos, si los hay, de la alimentación combinada de para-xileno y disolvente, o del medio de reacción, y dependiendo de los procedimientos de arranque, parada y otros procedimientos de operación empleados en la operación de fabricación real, puede ser necesario purgar sólidos de dentro del sistema de distribución de la alimentación en fase líquida. Aunque no se calcula en este ejemplo, un orificio de purga puede ser útilmente más grande que los orificios de tamaño uniforme mostrados en el presente ejemplo. El orificio en el extremo inferior de cada una de las cuatro patas aproximadamente verticales es particularmente útil para purgar sólidos, aunque no es el único medio posible. Pueden usarse dispositivos mecánicos más complicados tales como montajes de descarga, válvulas de control, válvulas de exceso de flujo, válvulas accionadas por potencia y similares tanto para prevenir el acceso de sólidos como para descargar sólidos acumulados de dentro del sistema de distribución de la alimentación en fase líquida.
- 25 Ahora, la atención se refiere al burbujeador de oxidante, que es generalmente como se muestra en las FIGS. 12-15. Este miembro de anillo del burbujeador de oxidante comprende convenientemente un conducto de flujo biselado que es convenientemente y aproximadamente un octágono de lados iguales sin un miembro de cruce. El conducto de flujo biselado está convenientemente hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 10 pulgadas nominales. Una anchura del octágono del centroide de un lado del conducto de flujo al centroide del lado opuesto es aproximadamente 1,12 metros. La sección octagonal es convenientemente horizontal, y la elevación media de la sección octagonal es aproximadamente 0,24 metros por debajo de la TL inferior del recipiente de reacción. Esto es a diferencia del miembro de anillo del burbujeador de oxidante de los Ejemplos 1-3, cuyas elevaciones están centradas por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. La porción octagonal del conducto está perforada con 64 orificios aproximadamente circulares cada uno de aproximadamente 0,030 metros de diámetro, aproximadamente igualmente separados alrededor del conducto. Aproximadamente la mitad de los orificios se localizan alrededor del conducto con localizaciones que están a un ángulo de aproximadamente 45 grados por debajo de la horizontal, midiendo desde cada orificio hasta el centroide más cercano de la sección transversal de conducto de flujo. Aproximadamente la mitad de los orificios están localizados alrededor del conducto con localizaciones que están aproximadamente en el fondo del conducto de flujo (es decir, a un ángulo de aproximadamente 90 grados por debajo de la horizontal, midiendo desde cada orificio hasta el centroide más cercano de la sección transversal de conducto de flujo). Los inventores comentan de nuevo, similar a los comentarios para el distribuidor de entrada en fase líquida, que son posibles muchos otros diseños particulares para un burbujeador de oxidante que se encuentra dentro del alcance de varios aspectos de la presente invención. Por ejemplo, más o menos de dos conductos de suministro pueden atravesar la pared que contiene presión. Por ejemplo, los conductos de suministro del burbujeador de oxidante pueden diseñarse sin comprender un miembro de anillo. Por ejemplo, puede estar presente más de un miembro de anillo, y cualquier miembro de anillo puede tener distinto de 8 lados o puede tener lados no simétricos. Por ejemplo, el diseño puede obtener una caída de presión preferida o una calidad preferida de aireación o una naturaleza no incrustante preferida mientras que se usa un número diferente o tamaño o tamaños o colocación de orificios o salidas de conductos. Por ejemplo, el diseño puede emplear diferentes diámetros de conductos dentro de intervalos preferidos. Por ejemplo, el diseño puede lograr una naturaleza no incrustante usando un lavado líquido.

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

parte superior del recipiente de reacción.

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

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

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

Una vez se determina la retención de gas promediada en el tiempo para cada uno de los 2.000 sub-volumenes iguales, estos valores se comparan con los valores umbral desvelados en el presente documento. Para cada umbral, se consideran el número total de sub-volumenes incumplidores, aquellos que no superan el valor umbral especificado. La Tabla 7, a continuación, muestra el número de 2.000 rebanadas de volumen igual horizontales de medio de reacción con retención de gas promediada en el tiempo inferior al 10 por ciento en volumen, inferior al 20 por ciento en volumen e inferior al 30 por ciento en volumen para tanto el Ejemplo 2 como el Ejemplo 4. El Ejemplo 4 mejora de manera importante en comparación con el Ejemplo 2.

TABLA 7

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

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

EJEMPLOS 5 y 6

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

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

EJEMPLO 5

El reactor de columna de burbujeo empleado en este ejemplo tiene sustancialmente la misma configuración mecánica que el reactor de los Ejemplos 1 y 2. El reactor está a condiciones de proceso comparables al Ejemplo 6 y proporciona una base comparativa. El nivel de operación fue aproximadamente 25 metros de medio de reacción. La alimentación de para-xileno de pureza comercial fue eficazmente estacionaria a una tasa de aproximadamente 81 kilogramos por minuto. Se alimentó un disolvente de filtrado a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 793 kilogramos por minuto. Una fracción sin medir de éste, estimada a partir de los tamaños de conductos y caídas de presión que era aproximadamente 20 kilogramos por minuto, se alimentó como lavado líquido al burbujeador de oxidante. El equilibrio del disolvente de filtrado, aproximadamente 773 kilogramos por minuto, se alimentó íntimamente combinado con el para-xileno de pureza comercial. La corriente combinada en fase líquida de disolvente de filtrado y para-xileno de pureza comercial así ascendió a aproximadamente 854 kilogramos por minuto. Este disolvente de filtrado era de un sistema de recirculación de la planta y comprendió por encima de aproximadamente el 97 por ciento en peso de ácido acético y agua. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado fue tal que la composición dentro de la fase líquida del medio de reacción fue aproximadamente 2.158 ppmp de cobalto, aproximadamente 1.911 ppmp de bromo y aproximadamente 118 ppmp de manganeso. Se alimentó una corriente separada del disolvente de reflujo como gotitas en la zona de retirada de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 546 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo comprendió por encima de aproximadamente el 99 por ciento en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo era de un sistema de recirculación de la planta separado que estaba sin niveles significativos de componentes de catalizador. El contenido de agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo fue tal que la concentración de agua dentro de la fase líquida del medio de reacción fue aproximadamente el 5,8 por ciento en peso. El oxidante fue aire comprimido alimentado a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 352 kilogramos por minuto. La presión de operación en el gas de cabeza del recipiente de reacción fue estacionariamente aproximadamente 0,42 megapascuales manométricos. El recipiente de reacción se operó de una manera sustancialmente adiabática de manera que el calor de reacción elevara la temperatura de las alimentaciones entrantes y evaporara gran parte del disolvente entrante. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura de operación fue aproximadamente 154,6 °C. Una suspensión saliente que comprende ácido tereftálico en bruto (CTA) se eliminó próxima al fondo de la cabeza elíptica inferior del recipiente de reacción a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 428 kilogramos por minuto.

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

EJEMPLO 6

El reactor de columna de burbujeo de este ejemplo se corresponde con la configuración mecánica desarrollada en el Ejemplo 4 de cálculo. El reactor de este ejemplo comprende mejoras en la elevación, velocidad, número y separación de las entradas de alimentación de para-xileno, proporcionando así distribución mejorada de la alimentación de para-xileno y distribución mejorada contra el oxígeno molecular. Comprende además mejoras en la

calidad de aireación dentro del medio de reacción, usando un burbujeador de oxidante mejorado, y en la elevación y método para eliminar y desairear la suspensión que sale del medio de reacción. En comparación con el Ejemplo 5, se observan mejoras importantes para el rendimiento de para-xileno, y se observan reducciones importantes para la producción de impurezas.

5 El reactor de este ejemplo tuvo la configuración mecánica mejorada como se describe en el modelo de CFD del Ejemplo 4. El nivel de operación fue aproximadamente 25 metros de medio de reacción. La alimentación de para-xileno de pureza comercial fue eficazmente estacionaria a una tasa de aproximadamente 81 kilogramos por minuto. Se alimentó un disolvente de filtrado íntimamente combinado con el para-xileno de pureza comercial a una tasa
10 eficazmente estacionaria de aproximadamente 744 kilogramos por minuto. La corriente combinada de alimentación de disolvente de filtrado y de para-xileno de pureza comercial así ascendió a aproximadamente 825 kilogramos por minuto. Este disolvente de filtrado fue del mismo sistema de recirculación de la planta y de sustancialmente la misma composición que en el Ejemplo 5. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado fue tal que la composición dentro de la fase líquida del medio de reacción fue aproximadamente 1.996 ppmp de cobalto,
15 aproximadamente 1.693 ppmp de bromo y aproximadamente 108 ppmp de manganeso. Se alimentó una corriente separada de disolvente de reflujo como gotitas en la zona de retirada de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 573 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo comprendió por encima de aproximadamente el 99 por ciento en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo era de un sistema de recirculación de la planta separado que estaba sin niveles
20 significativos de componentes de catalizador. El contenido de agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo fue tal que la concentración de agua dentro de la fase líquida del medio de reacción fue aproximadamente el 5,7 por ciento en peso. El oxidante fue aire comprimido alimentado a una tasa eficazmente estacionaria de aproximadamente 329 kilogramos por minuto. La presión de operación en el recipiente de reacción del gas de cabeza fue estacionariamente aproximadamente 0,41 megapascuales
25 manométricos. El recipiente de reacción se operó de una manera sustancialmente adiabática de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones entrantes y evaporó mucho del disolvente entrante. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura de operación fue aproximadamente 153,3 °C.

Se extrajo medio de reacción del lado del recipiente de reacción a una elevación de aproximadamente 14 metros a
30 través de un orificio de la pared que tenía un diámetro circular interno de aproximadamente 0,076 metros. La extracción de medio de reacción se transportó a través de un conducto sustancialmente horizontal hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 3 pulgadas nominales en el lado de un recipiente de desaireación externo sustancialmente vertical. El recipiente de desaireación externo tuvo un diámetro circular de aproximadamente 0,315 metros, estando construido principalmente de tubería Schedule 10S de 12 pulgadas nominales. El área de la sección
35 transversal horizontal dentro del recipiente de desaireación externo fue así de aproximadamente 0,0779 metros cuadrados. Esto se compara con el área de la sección transversal horizontal dentro del recipiente de reacción de aproximadamente 4,67 metros cuadrados para la elevación en la que se extrajo el medio de reacción. Así, la relación del área de la sección transversal más pequeña con respecto a la más grande fue aproximadamente 0,017.

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

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

En este ejemplo, la relación de la tasa de producción de 4,4'-dicarboxiestilbeno no deseable con respecto a la tasa

de producción de ácido tereftálico deseado se midió por HPLC-EM en tres muestras separadas de producto en suspensión como aproximadamente 2,3, 2,7 y 3,2 ppmp - promediando aproximadamente 2,7 ppmp. Esto se reduce de manera importante en comparación con el Ejemplo 5. La concentración de para-xileno en la fase líquida de la suspensión que sale de la salida lateral elevada se midió por CG calibrada en tres muestras separadas de producto en suspensión como aproximadamente 86, 87 y 91 ppmp - promediando aproximadamente 88 ppmp. La concentración de para-tolualdehído en la fase líquida de la suspensión saliente se midió por CG calibrada en dichas muestras separadas de producto en suspensión como aproximadamente 467, 442 y 423 ppmp - promediando aproximadamente 444 ppmp. Esto es una mejora de la conversión y el rendimiento en el flujo de suspensión extraída en comparación con el Ejemplo 5.

EJEMPLOS 7-10

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

EJEMPLO 7

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

En este ejemplo, un recipiente de oxidante de la columna de burbujeo tiene un cuerpo cilíndrico vertical con un diámetro interno de 2,44 metros. La altura del recipiente de oxidante de la columna de burbujeo es 32 metros de la línea tangente inferior (TL) a la TL superior. El recipiente se ajusta con cabezas elípticas 2:1 en la parte superior y fondo del cilindro. El nivel de operación es aproximadamente 25 metros de medio de reacción por encima de la TL inferior. La alimentación de disolvente de filtrado, que se separa de para-xileno, entra a una tasa de 18,4 kilogramos por segundo a través de un orificio de entrada de diámetro circular de 0,076 metros a través de la pared del recipiente de reacción a una elevación de 4,35 metros por encima de la TL inferior. La tasa de alimentación de disolvente de reflujo es aproximadamente 14,3 kilogramos por segundo en la zona de retirada de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción. La tasa de alimentación de aire comprimido es aproximadamente 9 kilogramos por segundo a través de un burbujeador de oxidante esencialmente igual que en los Ejemplos 4 y 6. Se extrae suspensión que contiene aproximadamente 31 por ciento en peso de sólidos del medio de reacción a través de una pata de extracción lateral esencialmente igual que en los Ejemplos 4 y 6. La presión en el espacio de cabeza por encima del medio de reacción es aproximadamente 0,50 megapascuales manométricos. El contenido de agua y de cobalto, bromo y manganeso dentro de la porción líquida del medio de reacción es esencialmente igual que en el Ejemplo 4.

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

El flujo volumétrico del para-xileno vaporizado es aproximadamente 0,084 metros cúbicos por segundo. Este flujo se admite al recipiente de reacción a una elevación de 0,1 metros por encima de la TL inferior del recipiente a través de 3 conductos conectados en paralelo. Adyacente al recipiente de reacción, cada conducto está hecho de componentes de tubería de 1,5 pulgadas nominales y conecta con un orificio circular de igual diámetro en la pared del recipiente. Los 3 orificios de pared están situados con separación acimutal horizontal de 120 grados entre sí. La velocidad superficial de cada corriente entrante de para-xileno es aproximadamente 21 metros por segundo, y

siendo el para-xileno entrante dispersado dentro del medio de reacción al mismo tiempo que se disuelve en la fase líquida reactiva, en la que las especies de catalizador residen principalmente.

EJEMPLO 8

5

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

10

En este ejemplo, un recipiente de oxidante de la columna de burbujeo tiene un cuerpo cilíndrico vertical con un diámetro interno de 2,44 metros. La altura del recipiente de oxidante de la columna de burbujeo es 32 metros de la línea tangente inferior (TL) a la TL superior. El recipiente se ajusta con cabezas elípticas 2:1 en la parte superior y fondo del cilindro. El nivel de operación es aproximadamente 25 metros de medio de reacción por encima de la TL inferior. La alimentación de disolvente de filtrado, que se separa de para-xileno, entra a una tasa de 18,4 kilogramos por segundo a través de un orificio de entrada de diámetro circular de 0,076 metros a través de la pared del recipiente de reacción a una elevación de 4,35 metros por encima de la TL inferior. La tasa de alimentación de disolvente de reflujo en la zona de retirada de gas por encima del nivel de operación del medio de reacción es aproximadamente 12,8 kilogramos por segundo. La tasa de alimentación de aire comprimido es aproximadamente 9 kilogramos por segundo a través de un burbujeador de oxidante similar con respecto a aquella en los Ejemplos 4 y 6, pero modificada como se indica más adelante. Se extrae la suspensión que contiene aproximadamente el 31 por ciento en peso de sólidos del medio de reacción a través de una pata de extracción lateral esencialmente igual que en los Ejemplos 4 y 6. La presión en el espacio de cabeza por encima del medio de reacción es aproximadamente 0,50 megapascuales manométricos. Los contenidos de agua y de cobalto, bromo y manganeso dentro de la porción líquida del medio de reacción son esencialmente los mismos que en el Ejemplo 4.

15

20

25

30

35

40

La tasa de alimentación de para-xileno es de nuevo 1,84 kilogramos por segundo. Éste fluye como un líquido a través de conductos al interior del burbujeador de oxidante en el que el líquido se libera en el aire comprimido en 4 posiciones usando boquillas de pulverización de líquido, como se conoce en la técnica. Opcionalmente, pueden emplearse conductos de líquido de extremos abiertos o boquillas de pulverización de gas-líquido en el punto en el que el líquido es admitido al burbujeador de oxidante. Como precaución de seguridad, 4 sensores de temperatura se colocan dentro del burbujeador de oxidante. Estos sensores de temperatura están conectados a alarmas y bloqueos para apagar el suministro de oxidante y para-xileno si se detectan altas temperaturas. Con el suministro de aire comprimido a aproximadamente 80 °C, debido al calor de compresión sin un postenfriador en la etapa de compresión final, y con la alimentación de para-xileno a aproximadamente 40 °C, aproximadamente el 17 por ciento en peso del para-xileno se vaporiza a la presión que domina dentro del burbujeador de oxidante. El para-xileno líquido restante es llevado en el medio de reacción con el gas en flujo bifásico combinado con el gas a velocidades que se aproximan a aquellas del flujo de gas. Además, dicho líquido restante ayuda a lavar del burbujeador de oxidante cualquier sólido que se haya metido, según aspectos de la invención.

45

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

50

55

Opcionalmente, tanto la alimentación de aire comprimido como la alimentación de para-xileno pueden precalentarse antes de mezclar en el burbujeador de oxidante con el fin de aumentar la fracción de para-xileno que entra en el medio de reacción como vapor. Por ejemplo, una entrada de calor de 300 kilojulios por segundo al para-xileno eleva su temperatura a aproximadamente 124 °C y aumenta la fracción de para-xileno que hierve vigorosamente a aproximadamente el 33 por ciento. Por ejemplo, una entrada de calor de 600 kilojulios por segundo al aire comprimido eleva su temperatura a aproximadamente 146 °C y aumenta la fracción de para-xileno que hierve vigorosamente a aproximadamente el 54 por ciento. En ambos casos, se requiere energía de menor grado para calentar que en el Ejemplo 7. En realidad, el calor residual del efluente gaseoso del medio de reacción puede usarse como todo o parte de la fuente de calor. Sin embargo, cuando una cantidad de energía se añade a las alimentaciones, la temperatura del medio de reacción subirá ligeramente, fijándose, a la presión establecida, flujos y composiciones de fases, entre 160 °C y 162 °C medidas próximas de la elevación media. Opcionalmente, la presión puede ajustarse para ajustar la temperatura. Además, cuando se añade una cantidad de energía a las alimentaciones, la cantidad de disolvente alimentado al recipiente de reacción se ajusta cuando se desea contener

fracción de sólidos aproximadamente constante. Por ejemplo, el flujo del disolvente de reflujo varía entre aproximadamente 12,8 y aproximadamente 14,3 kilogramos por segundo en los Ejemplos 7 y 8, dependiendo de la cantidad de energía añadida, con el fin de mantener los sólidos aproximadamente constantes próximos al 31 por ciento en peso.

5

EJEMPLO 9

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

EJEMPLO 10

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

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

EJEMPLOS 11-13

50

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

EJEMPLO 11

Este ejemplo se refiere a usar un conducto de flujo dentro del recipiente de reacción para transportar líquido para ayudar en la dispersión inicial del para-xileno entrante. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones límite de proceso que el Ejemplo 4, con las excepciones descritas a continuación. Se hace

referencia al diagrama de la FIG. 24. La corriente en fase líquida combinada de para-xileno más disolvente de filtrado entra a través de la pared del recipiente de reacción a través de un conducto de flujo de 3 pulgadas nominal similar al Ejemplo 4. Sin embargo, el sistema de distribución de la alimentación en fase líquida interna del Ejemplo 4 se elimina y dicho flujo de líquido combinado se libera en su lugar en un conducto de flujo. El conducto de flujo tiene un diámetro interno circular de aproximadamente 0,15 metros durante la mayoría de su longitud, que incluye su extremo inferior, que está 1 metro por encima de la TL inferior del recipiente. El conducto de flujo sube verticalmente a una altura total de 21 metros por encima de la TL inferior del recipiente. A una altura de 20 metros por encima de la TL inferior del recipiente, el conducto de flujo se expande para tener un área de la sección transversal interna de 0,5 metros cuadrados mientras que sube en altura durante otro 1 metro. Esta sección de diámetro mayor superior de dicho conducto de flujo puede concebirse como un recipiente de desaireación interno, y está en realidad formado en parte usando la pared del recipiente de reacción. La totalidad del conducto de flujo está localizada dentro del recipiente de reacción. En la entrada superior al conducto de flujo, el medio de reacción está enormemente agotado en para-xileno y para-tolualdehído, aunque existen importantes concentraciones de ácido para-tolúico y 4-carboxibenzaldehído. El medio de reacción que entra en la parte superior de dicho conducto de flujo se desairea sustancialmente, creando un medio más denso sobre el interior de dicho conducto de flujo que en el resto del recipiente de reacción. La suspensión dentro del conducto de flujo se mueve hacia abajo a una tasa estimada que es aproximadamente 150 kilogramos por segundo, punto en el que la caída de presión del flujo, integrado sobre la longitud entera de dicho conducto de flujo, alcanza el equilibrio con la diferencia de densidad entre dentro y fuera, integrado sobre la longitud entera de dicho conducto de flujo. De este flujo descendente de suspensión, aproximadamente 104 kilogramos por segundo es líquido, ascendiendo a aproximadamente el 69 por ciento en peso. El flujo de alimentación de para-xileno íntimamente combinado y disolvente de filtrado, que suman aproximadamente 20,2 kilogramos por segundo, es admitido a dicho conducto de flujo aproximadamente 5 metros por encima de la TL inferior. Esta mezcla se desplaza entonces hacia abajo del conducto de flujo 4 metros adicionales, aproximadamente 27 diámetros de conducto, en menos de 1 segundo y se mezcla apreciablemente. La concentración de para-xileno se reduce así útilmente a aproximadamente 15.000 ppmp antes liberarse en el cuerpo principal del medio de reacción en la columna de burbujeo. La mezcla posterior y reacción química se producen según los eventos estocásticos usuales en la columna de burbujeo.

EJEMPLO 12

Este ejemplo se refiere a usar un conducto de flujo externo al recipiente de reacción para transportar líquido para ayudar en la dispersión inicial de para-xileno entrante. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones límite de proceso que el Ejemplo 11 con las excepciones descritas a continuación y con referencia al diagrama de la FIG. 25. El conducto de flujo interno se elimina y sustituye con un conducto de flujo externo. La sección del conducto que conecta el recipiente de reacción con la sección de desaireación externa tiene un diámetro circular interno de 0,30 metros y se localiza 20 metros por encima de la TL inferior. El diámetro circular interno de la sección de desaireación externa es 1 metro y su altura es 2 metros. El diámetro circular interno del conducto de flujo por debajo de la sección de desaireación es 0,20 metros, permitiendo mayores flujos usando aproximadamente la misma cabeza de elevación disponible. Un sensor de flujo y una válvula de control de flujo están incluidos con el conducto de flujo con el fin de controlar la velocidad de flujo en el intervalo deseado. Por ejemplo, el control de flujo se fija para permitir 150 kilogramos por segundo de transporte de suspensión, el mismo que se estima que se produce mediante el conducto de flujo interno del Ejemplo 11. La corriente en fase líquida combinada de para-xileno y disolvente de filtrado es admitida al conducto de flujo externo aproximadamente 5 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción. La salida del conducto de flujo externo conecta con la cabeza inferior del recipiente de reacción. Así, la concentración de para-xileno se reduce de nuevo útilmente a aproximadamente 15.000 ppmp antes de ser liberada en el cuerpo principal del medio de reacción en la columna de burbujeo. La mezcla posterior y reacción química se producen según los eventos estocásticos usuales en la columna de burbujeo. La extracción de suspensión de producto para el procesamiento posterior es mediante una rama de dicho conducto de flujo por debajo de la sección de desaireación y por encima de la adición de la corriente en fase líquida de para-xileno y disolvente de filtrado, evitando así la necesidad de un sistema separado para eliminar y desairear la suspensión.

EJEMPLO 13

Este ejemplo se refiere a usar un conducto de flujo que comprende secciones tanto externas como internas al recipiente de reacción para transportar líquido para ayudar en la dispersión inicial del para-xileno entrante. Este ejemplo de cálculo es idéntico al Ejemplo 12, excepto que una segunda rama en el conducto de flujo externo está localizada aproximadamente 3 metros por encima de la TL inferior del recipiente de reacción, que está por debajo del punto de adición de corriente en fase líquida combinada de para-xileno y disolvente de filtrado. El conducto de

flujo de segunda rama también tiene un diámetro circular interno de 0,20 metros. Se coloca una válvula de control de flujo separada en el conducto de flujo de segunda rama, de nuevo para regular el flujo. El conducto de flujo de rama penetra a través de la pared lateral del recipiente de reacción 3 metros por encima de la TL inferior, y el conducto de flujo de rama se extiende dentro de la pared del recipiente de reacción 0,4 metros. Así, el conducto de rama
5 comprende secciones tanto externas como internas al recipiente de reacción. El flujo puede ser admitido al recipiente de reacción a través de cualquiera o ambos de la salida del conducto de la cabeza de fondo o la salida del conducto interno de la pared lateral y en cualquier relación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende: introducir una corriente de oxidante que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo mediante una pluralidad de aberturas de oxidante
5 definidas en un conducto, en el que la caída de presión asociada a descargar dicha corriente de oxidante de dicho conducto no es superior a 0,3 megaPascuales (MPa), en el que dicho proceso comprende además oxidar un compuesto oxidable en una fase líquida de un medio de reacción multifásico contenido en dicha zona de reacción de dicho reactor de columna de burbujeo, en el que dicha oxidación hace que al menos el 10 por ciento en peso de dicho compuesto oxidable forme sólidos en dicho medio de reacción.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la caída de presión asociada a descargar dicha corriente de oxidante de dicho conducto no es superior a 0,2 MPa.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la presión de dicha corriente de oxidante en dicho
15 conducto está en el intervalo de 0,35 a 1 MPa.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos el 5 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección aguas abajo.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos el 15 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto a un ángulo descendente dentro de 30 grados de vertical.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que menos del 75 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección ascendente.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho conducto comprende al menos 10 de dichas aberturas de oxidante, en el que sustancialmente todas de dichas aberturas de oxidante tienen un diámetro mínimo en el intervalo de 2 a 300 milímetros.
- 30 8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la caída de presión asociada a descargar dicha corriente de oxidante de dicho conducto no es superior a 0,1 MPa, en el que la presión de dicha corriente de oxidante en dicho conducto está en el intervalo de 0,45 a 0,85 MPa.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos el 20 por ciento en peso de dicha corriente de
35 oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección aguas abajo, en el que menos del 50 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección hacia arriba.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho proceso comprende además introducir una corriente líquida en dicho conducto y descargar dicha corriente líquida en dicha zona de reacción mediante una o más de
40 dichas aberturas de oxidante.
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que dicha introducción y descarga de dicha corriente líquida lava sólidos fuera de dicho conducto a través de dichas aberturas de oxidante.
- 45 12. El proceso de la reivindicación 10, en el que dicha corriente líquida comprende para-xileno.
13. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos una porción de dicha zona de reacción se define por uno o más faldones verticales de dicho reactor, en el que al menos el 25 por ciento en peso de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción en una o más localizaciones separadas interiormente al menos 0,05D de
50 dichos faldones verticales, en el que dicha zona de reacción tiene un diámetro máximo (D).
14. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción de un modo tal que cuando dicha zona de reacción se reparte teóricamente en 4 cuadrantes verticales de volumen igual por un par de planos verticales intersecantes, no más del 80 por ciento en peso de dicho oxígeno molecular
55 entra en dicha zona de reacción en uno solo de dichos cuadrantes verticales.
15. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos el 25 por ciento en peso de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción en una zona de alimentación preferida, en el que dicha zona de alimentación preferida se define por una corona vertical teórica que tienen un diámetro externo de 0,9D y un

diámetro interno de $0,2D$, en el que dicha corona vertical está sustancialmente centrada en dicha zona de reacción y dicha zona de reacción tiene un diámetro máximo (D).

16. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación se lleva a cabo de un modo tal que cuando el volumen entero de dicho medio de reacción se reparte teóricamente en 2.000 rebanadas horizontales discretas de volumen igual, menos de 120 de dichas rebanadas horizontales tienen una retención de gas inferior a 0,3 en una base promediada en el tiempo y promediada en volumen.

17. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho medio de reacción tiene una altura máxima (H), una anchura máxima (W) y una relación $H:W$ de al menos 3:1.

18. El proceso de la reivindicación 17, en el que dicha relación $H:W$ está en el intervalo de 8:1 a 20:1.

19. El proceso de la reivindicación 17, en el que la mayoría de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción dentro de $0,25W$ del fondo de dicha zona de reacción.

20. El proceso de la reivindicación 17, en el que dicho proceso comprende además introducir una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida que comprende dicho compuesto oxidable en dicha zona de reacción, en el que al menos el 30 por ciento en peso de dicho compuesto oxidable entra en dicha zona de reacción dentro de $1,5W$ de la localización más baja en la que dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción.

21. El proceso de la reivindicación 20, en el que dicha corriente de alimentación se introduce en dicha zona de reacción mediante una pluralidad de aberturas de alimentación, en el que al menos dos de dichas aberturas de alimentación están verticalmente separadas entre sí por al menos $0,5W$.

22. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto oxidable es un compuesto aromático.

23. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto oxidable es para-xileno.

24. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación se lleva a cabo en presencia de un sistema de catalizador que comprende cobalto, bromo y manganeso.

25. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha oxidación en dicho reactor de columna de burbujeo produce la formación de ácido tereftálico en dicho medio de reacción, en el que dicho proceso comprende además someter al menos una porción de dicho ácido tereftálico a oxidación en un reactor de oxidación secundaria.

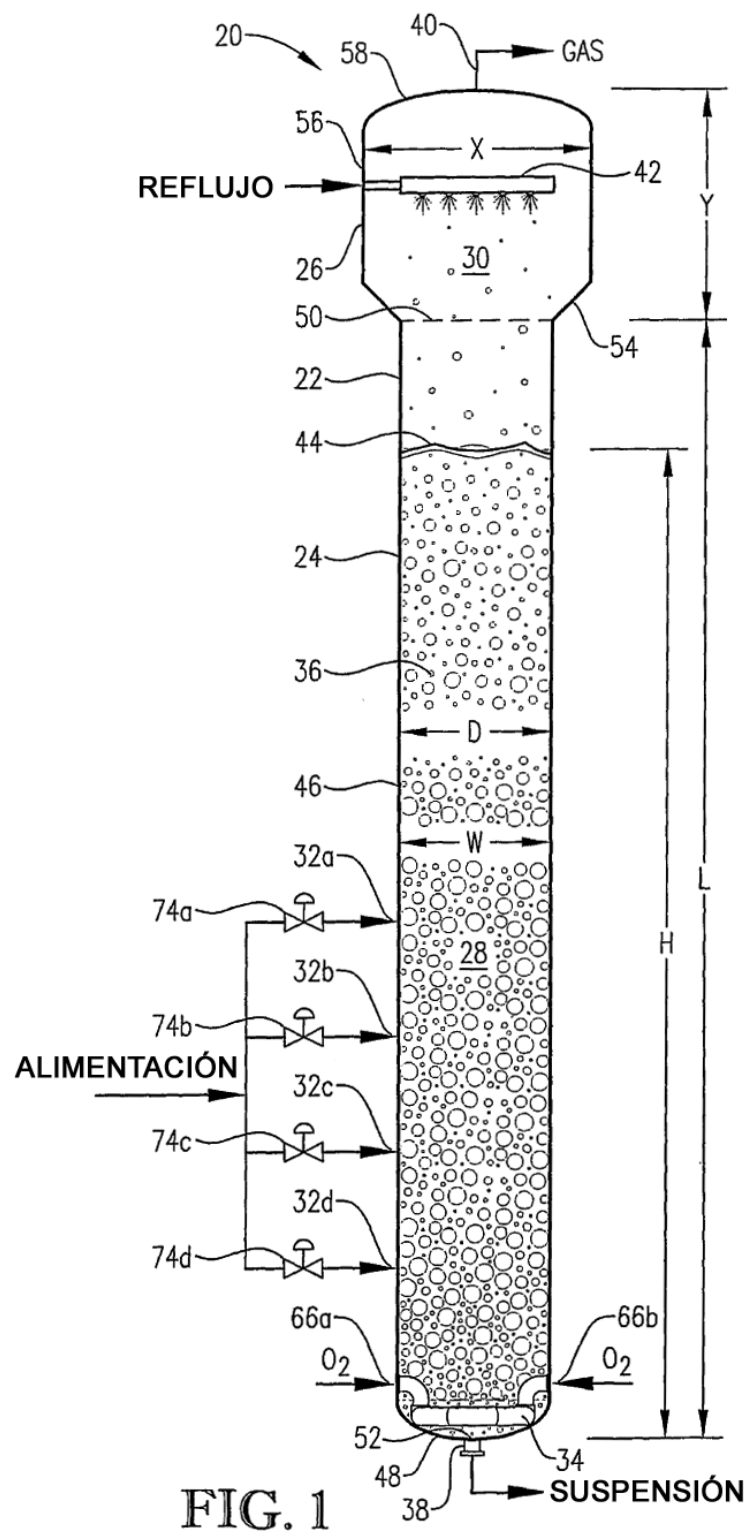
26. El proceso de la reivindicación 25, en el que dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundaria se lleva a cabo a una temperatura promedio de al menos $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ superior a dicha oxidación en dicho reactor de columna de burbujeo.

27. El proceso de la reivindicación 25, en el que dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundaria se lleva a cabo a una temperatura promedio en el intervalo de $20\text{ a }80\text{ }^{\circ}\text{C}$ superior a la temperatura promedio de dicho reactor de columna de burbujeo, en el que dicha oxidación en dicho reactor de columna de burbujeo se lleva a cabo a una temperatura promedio en el intervalo de $140\text{ a }180\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el que dicha oxidación en dicha reacción de oxidación secundaria se lleva a cabo a una temperatura promedio en el intervalo de $180\text{ a }220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

28. Un proceso que comprende: introducir una corriente de oxidante que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujeo mediante una pluralidad de aberturas de oxidante definidas en un conducto, en el que al menos el 5 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección aguas abajo, en el que dicho proceso comprende además oxidar un compuesto oxidable en una fase líquida de un medio de reacción multifásico contenido en dicha zona de reacción de dicho reactor de columna de burbujeo, en el que dicha oxidación produce al menos el 10 por ciento en peso de dicho compuesto oxidable para formar sólidos en dicho medio de reacción.

29. El proceso de la reivindicación 28, en el que la caída de presión asociada a descargar dicha corriente de oxidante de dicho conducto no es superior a $0,3\text{M Pa}$, en el que la presión de dicha corriente de oxidante en dicho conducto está en el intervalo de $0,35\text{ a }1\text{ MPa}$.

30. El proceso de la reivindicación 28, en el que al menos el 20 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección aguas abajo.
31. El proceso de la reivindicación 28, en el que menos del 75 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección hacia arriba.
32. El proceso de la reivindicación 28, en el que dicho conducto comprende al menos 10 de dichas aberturas de oxidante, en el que sustancialmente todas de dichas aberturas de oxidante tienen un diámetro mínimo en el intervalo de 2 a 300 milímetros.
33. El proceso de la reivindicación 28, en el que la caída de presión asociada a descargar dicha corriente de oxidante de dicho conducto no es superior a 0,1 MPa, en el que la presión de dicha corriente de oxidante en dicho conducto está en el intervalo de 0,45 a 0,85 MPa.
34. El proceso de la reivindicación 28, en el que al menos el 75 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto en una dirección aguas abajo, en el que al menos el 15 por ciento en peso de dicha corriente de oxidante se descarga de dicho conducto un ángulo descendente dentro de 30 grados de vertical.
35. El proceso de la reivindicación 28, en el que al menos una porción de dicha zona de reacción se define por uno o más faldones verticales de dicho reactor, en el que al menos el 25 por ciento en peso de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción en una o más localizaciones separadas interiormente al menos 0,05D de dichos faldones verticales, en el que dicha zona de reacción tiene un diámetro máximo (D).
36. El proceso de la reivindicación 28, en el que dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción de un modo tal que cuando dicha zona de reacción se reparte teóricamente en 4 cuadrantes verticales de volumen igual por dos planos verticales intersecantes, no más del 80 por ciento en peso de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción en uno solo de dichos cuadrantes verticales.
37. El proceso de la reivindicación 28, en el que dicho compuesto oxidable es un compuesto aromático.
38. El proceso de la reivindicación 28, en el que dicho compuesto oxidable es para-xileno.
39. El proceso de la reivindicación 28, en el que dicha oxidación se lleva a cabo en presencia de un sistema de catalizador que comprende cobalto, bromo y manganeso.



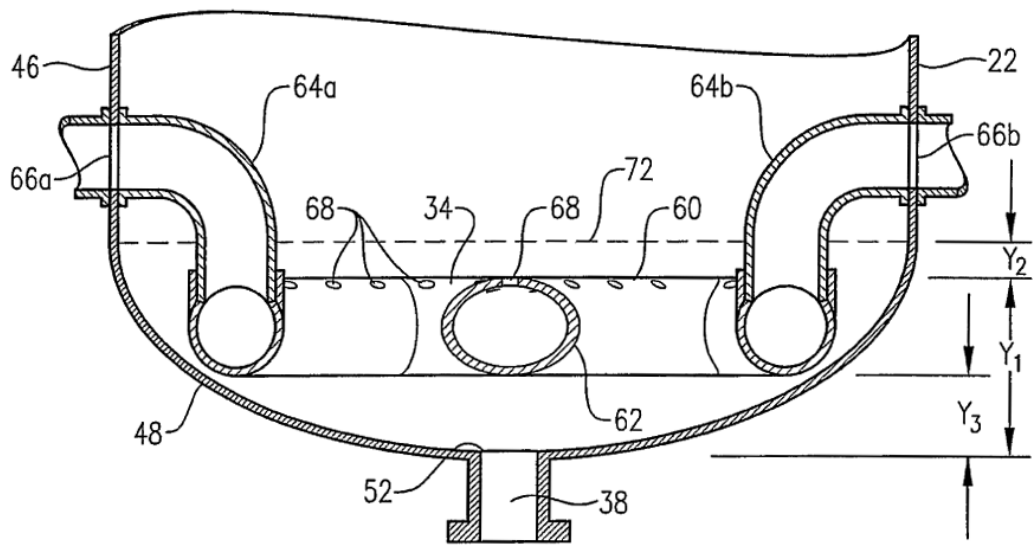


FIG. 2

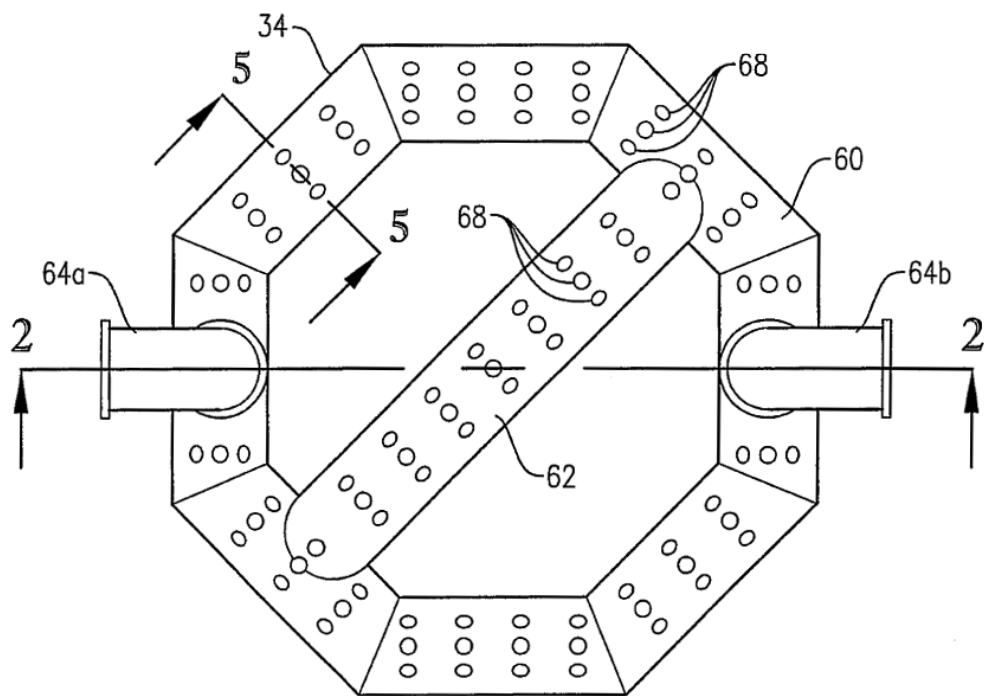


FIG. 3

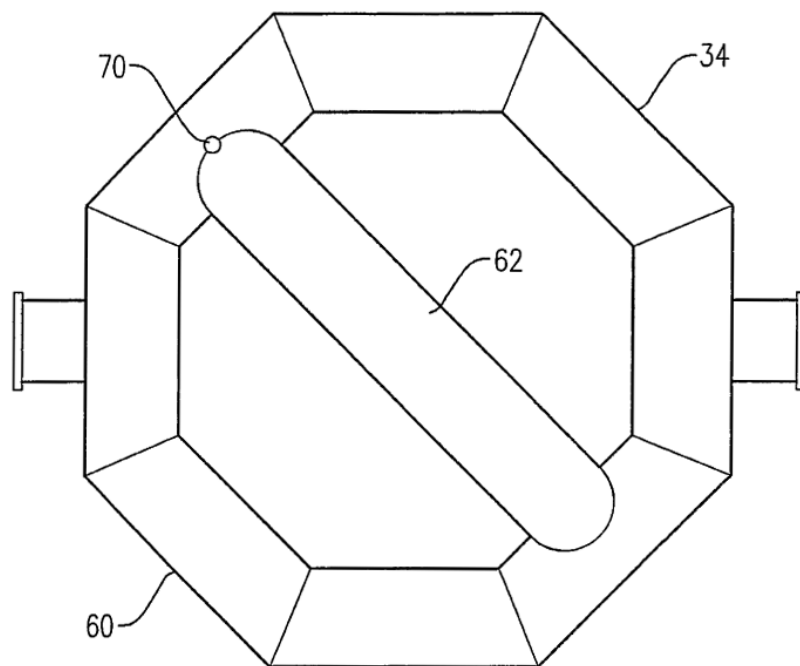


FIG. 4

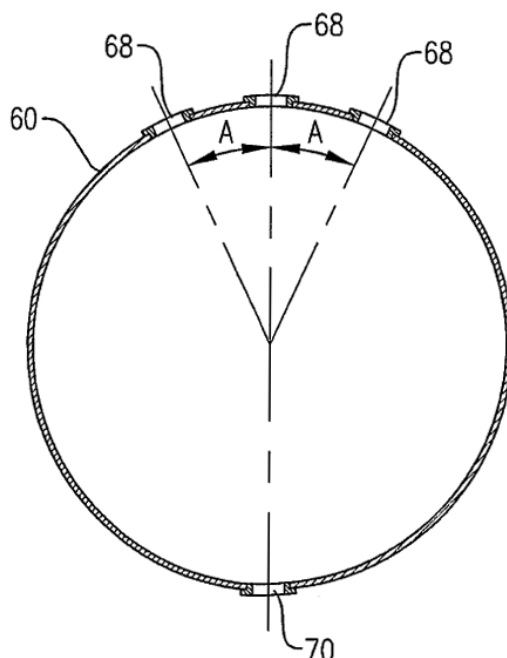


FIG. 5

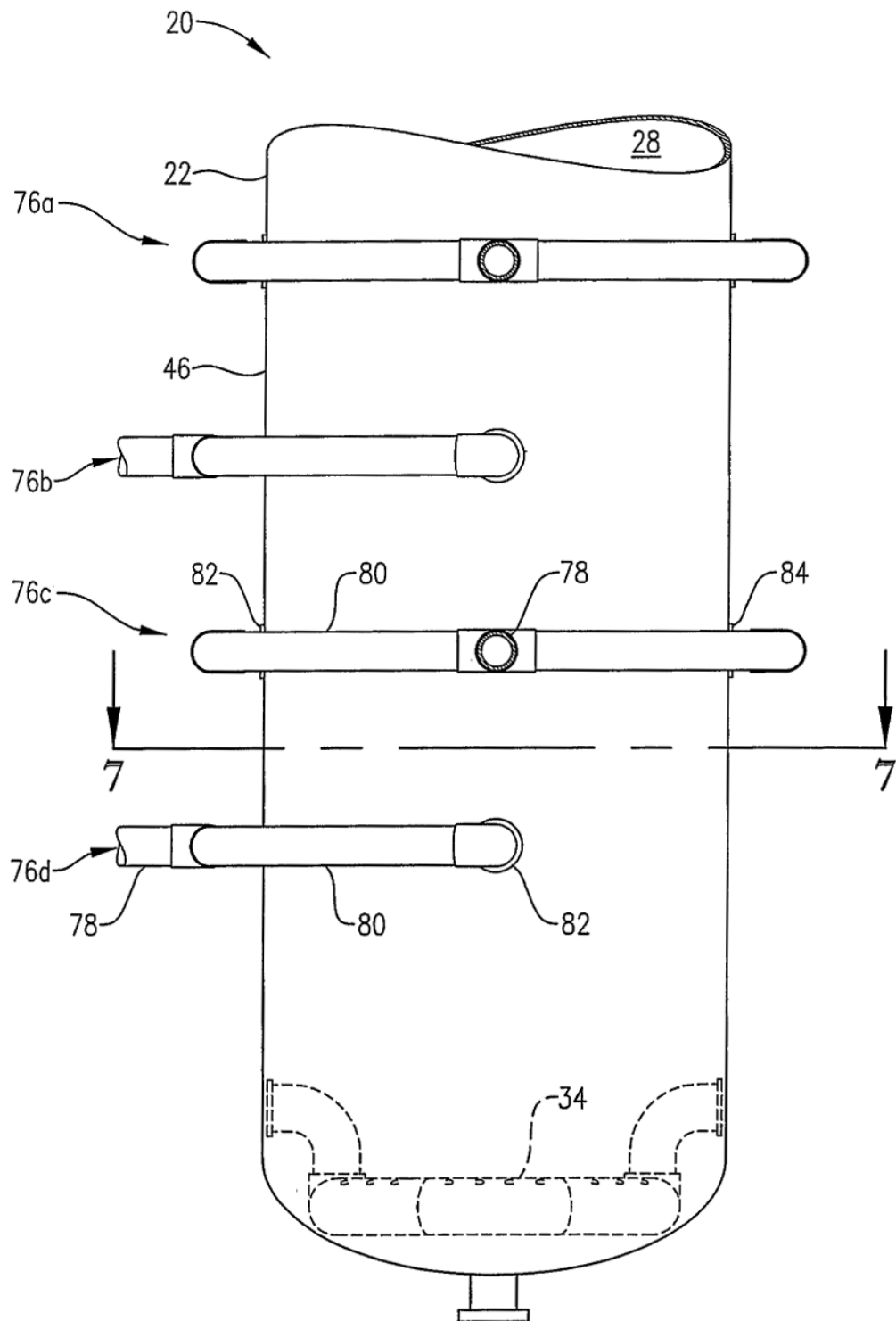


FIG. 6

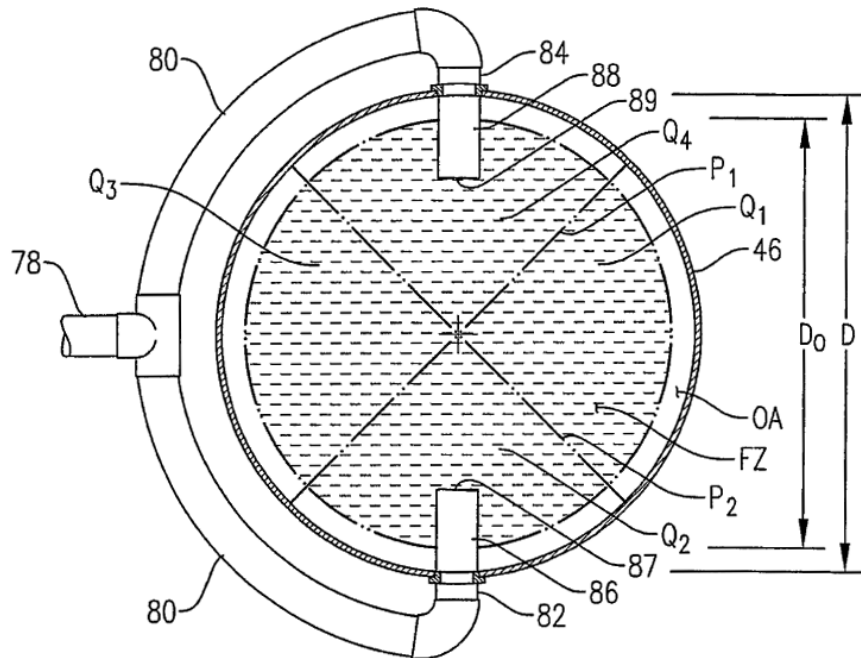


FIG. 7

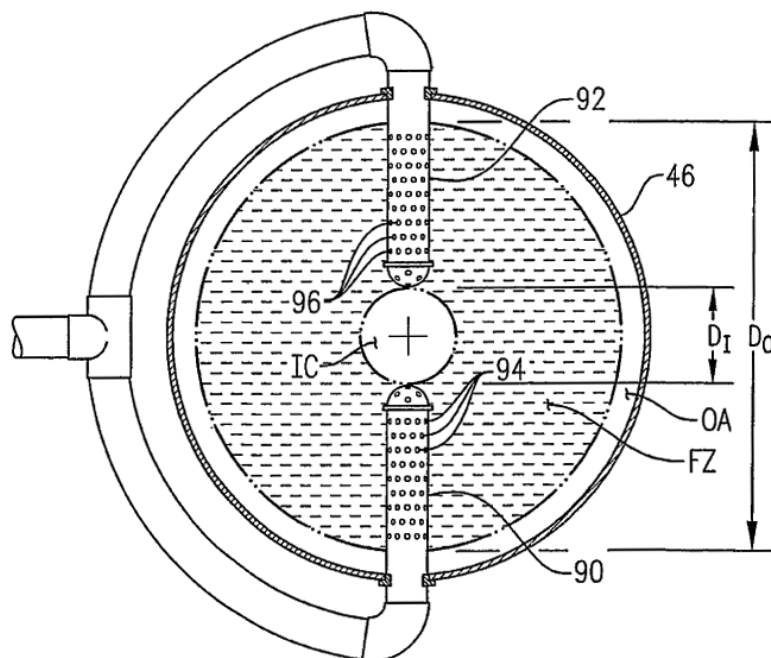


FIG. 8

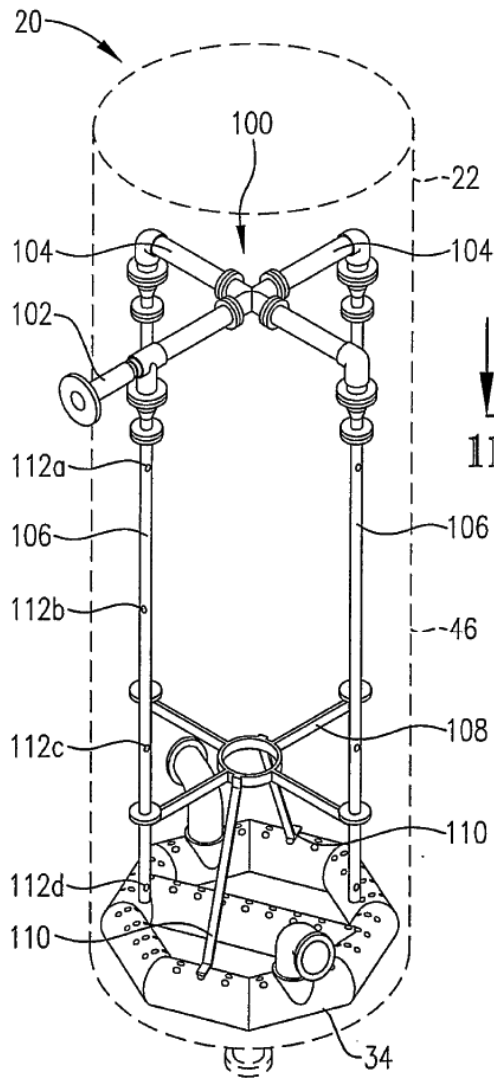


FIG. 9

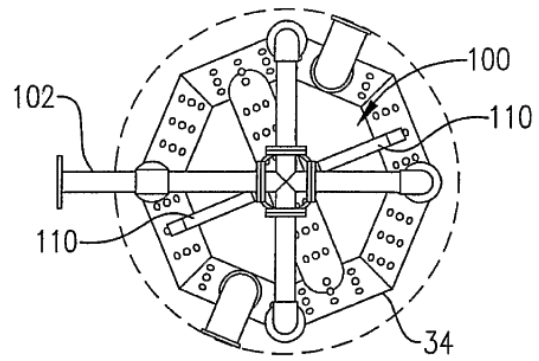


FIG. 11

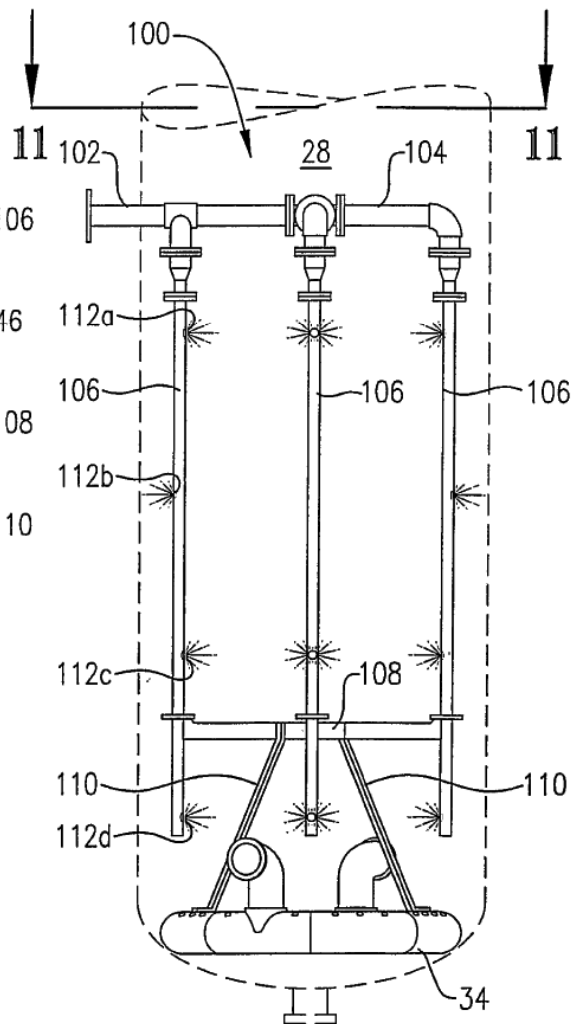


FIG. 10

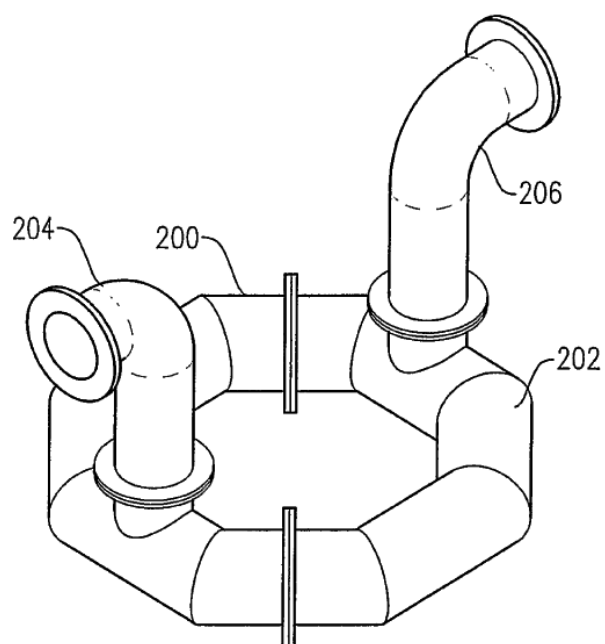


FIG. 12

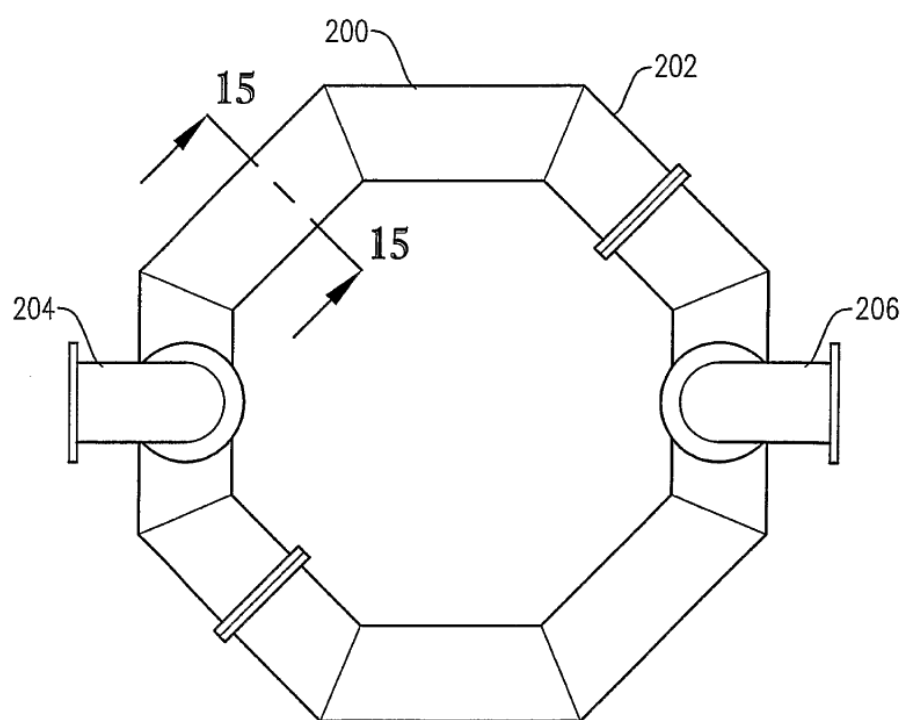


FIG. 13

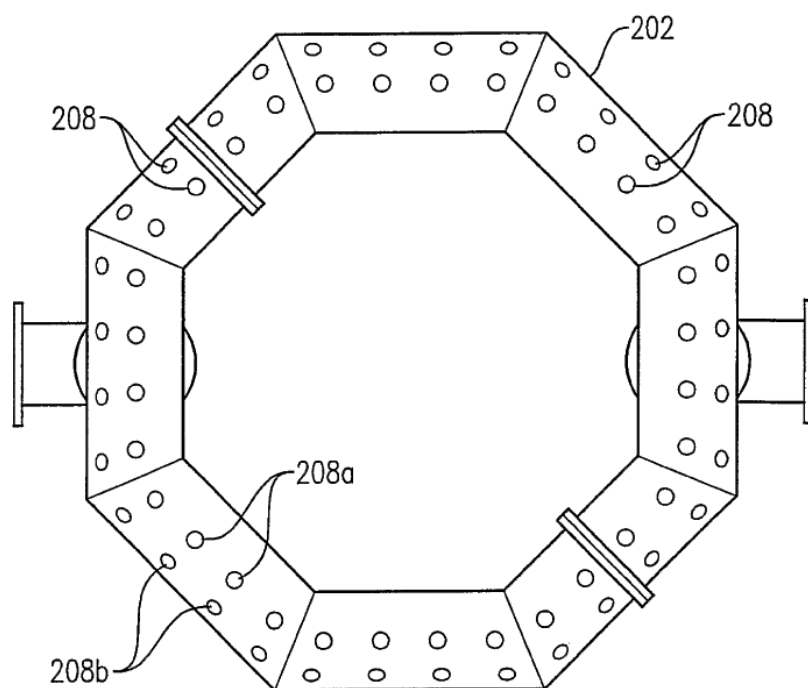


FIG. 14

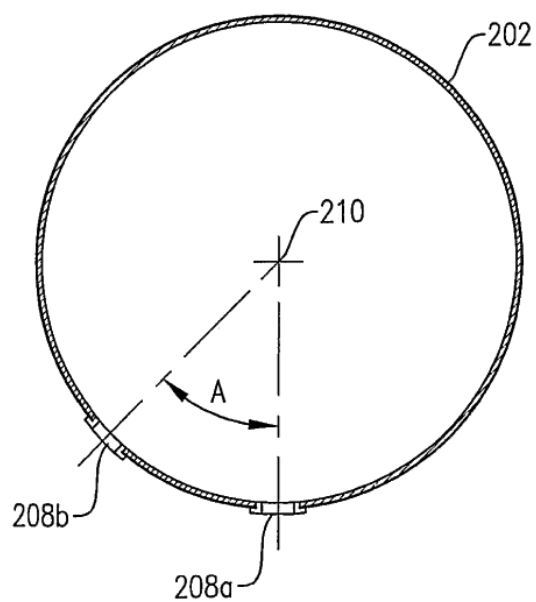
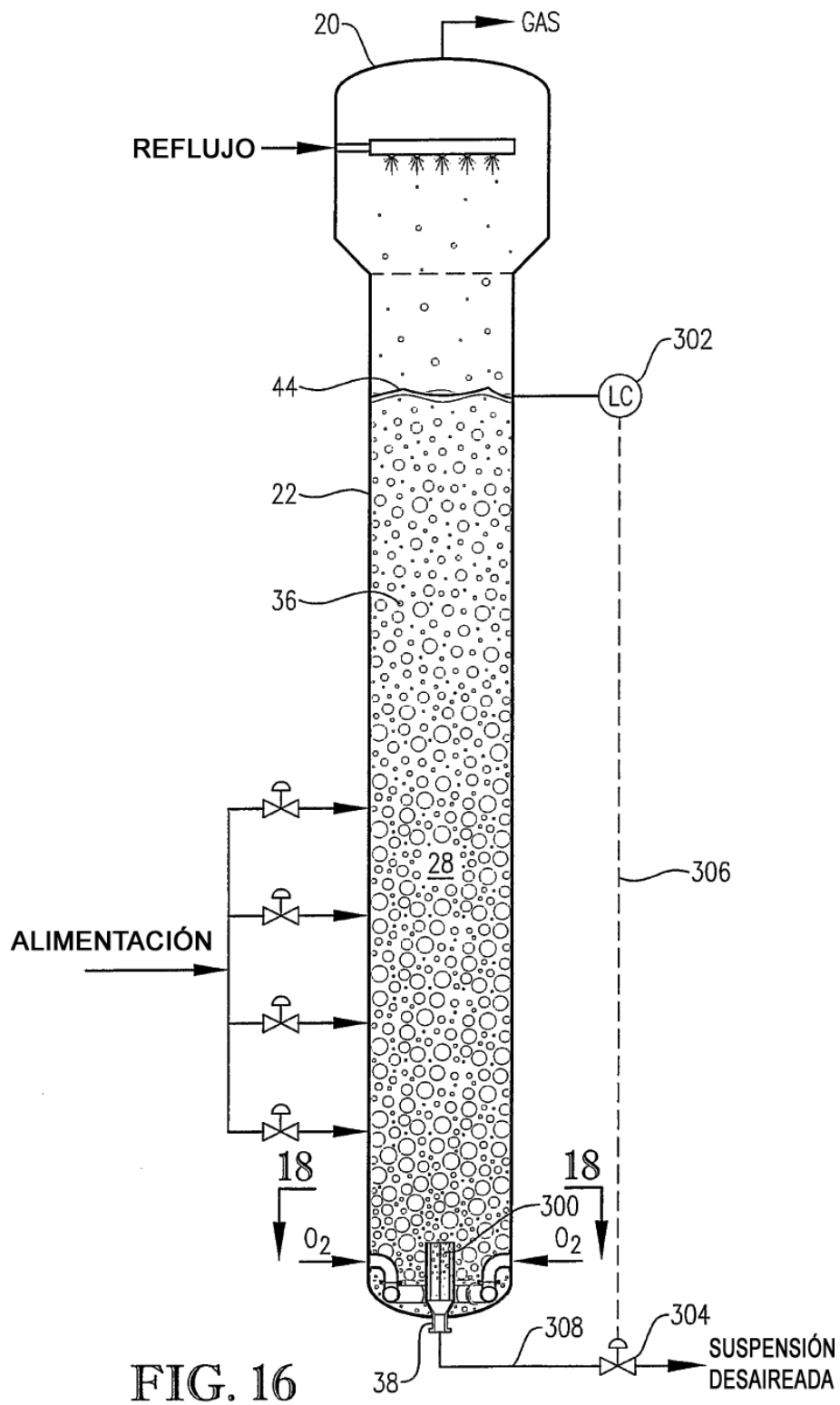
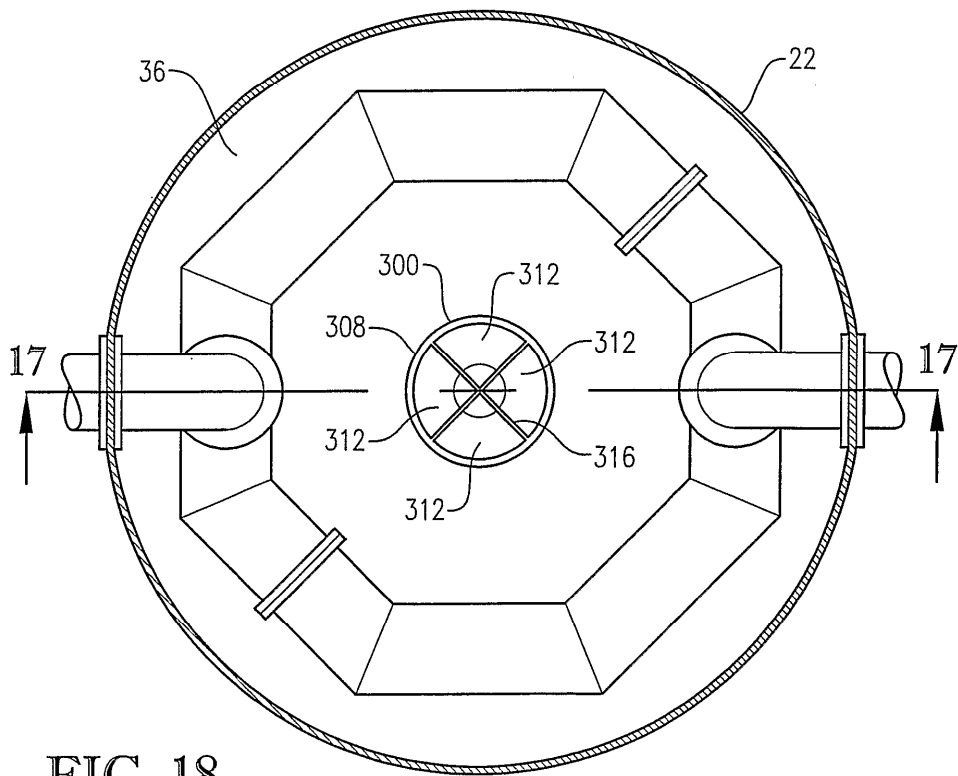
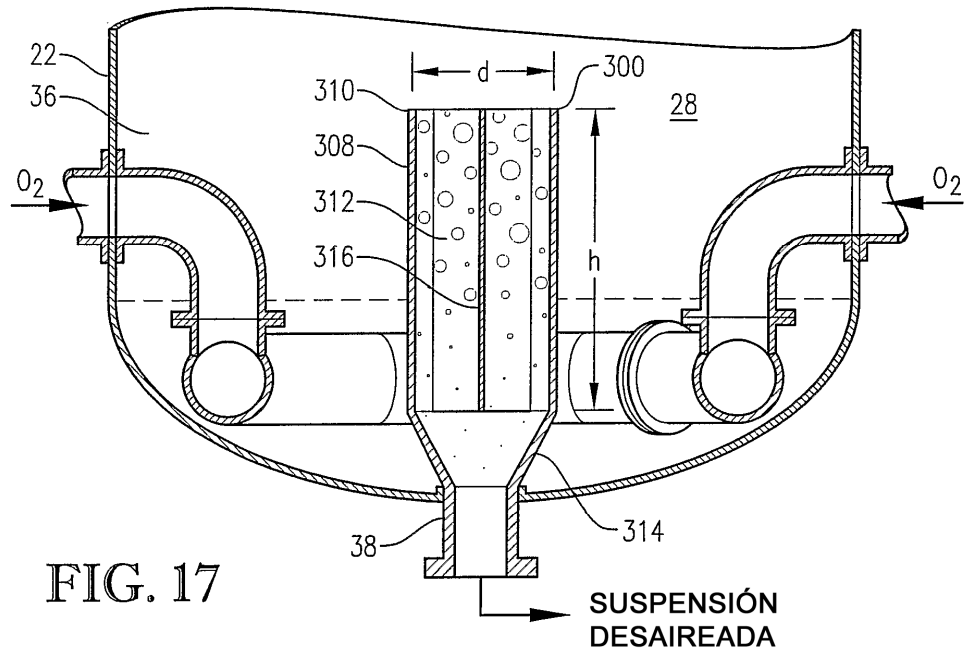
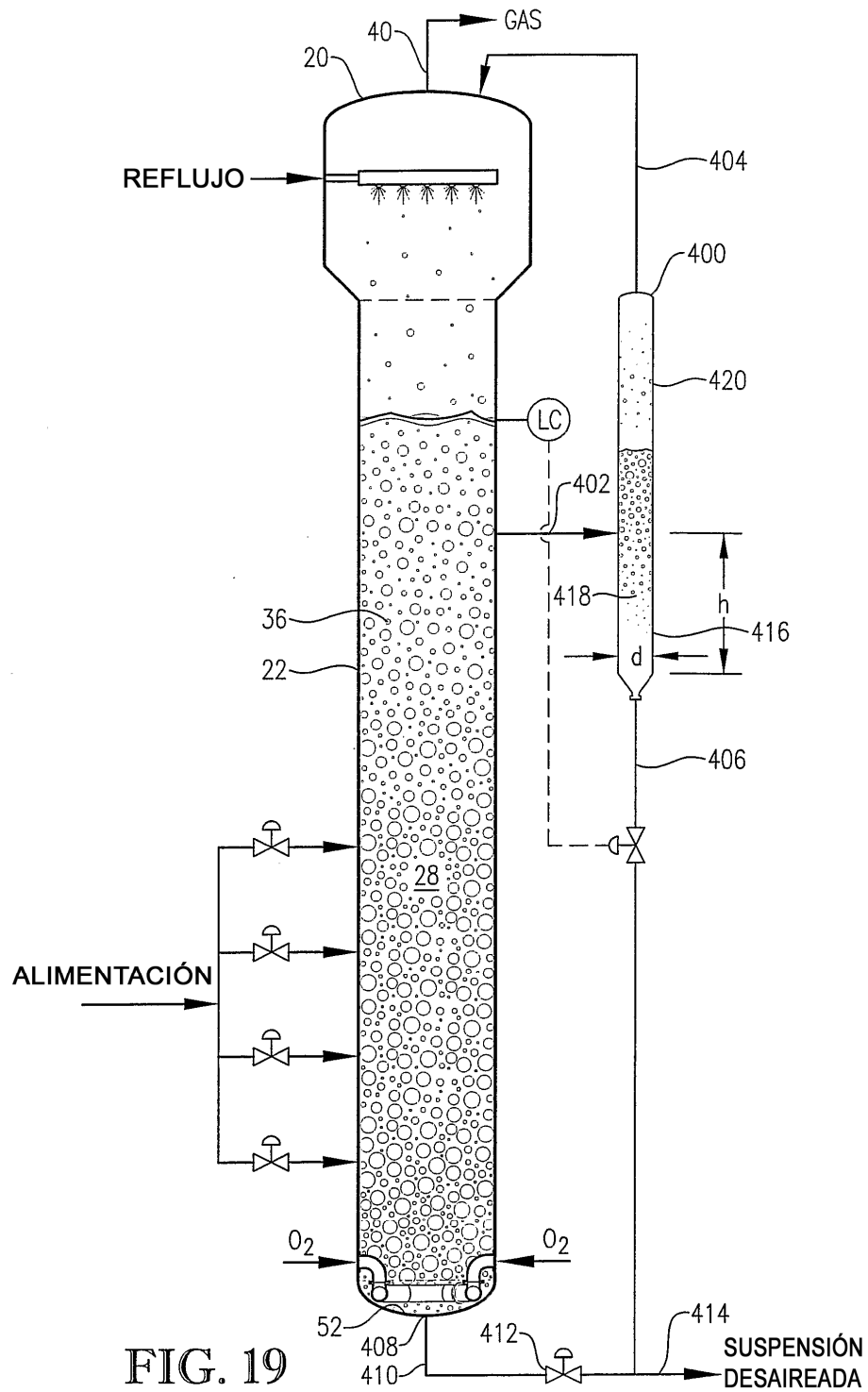
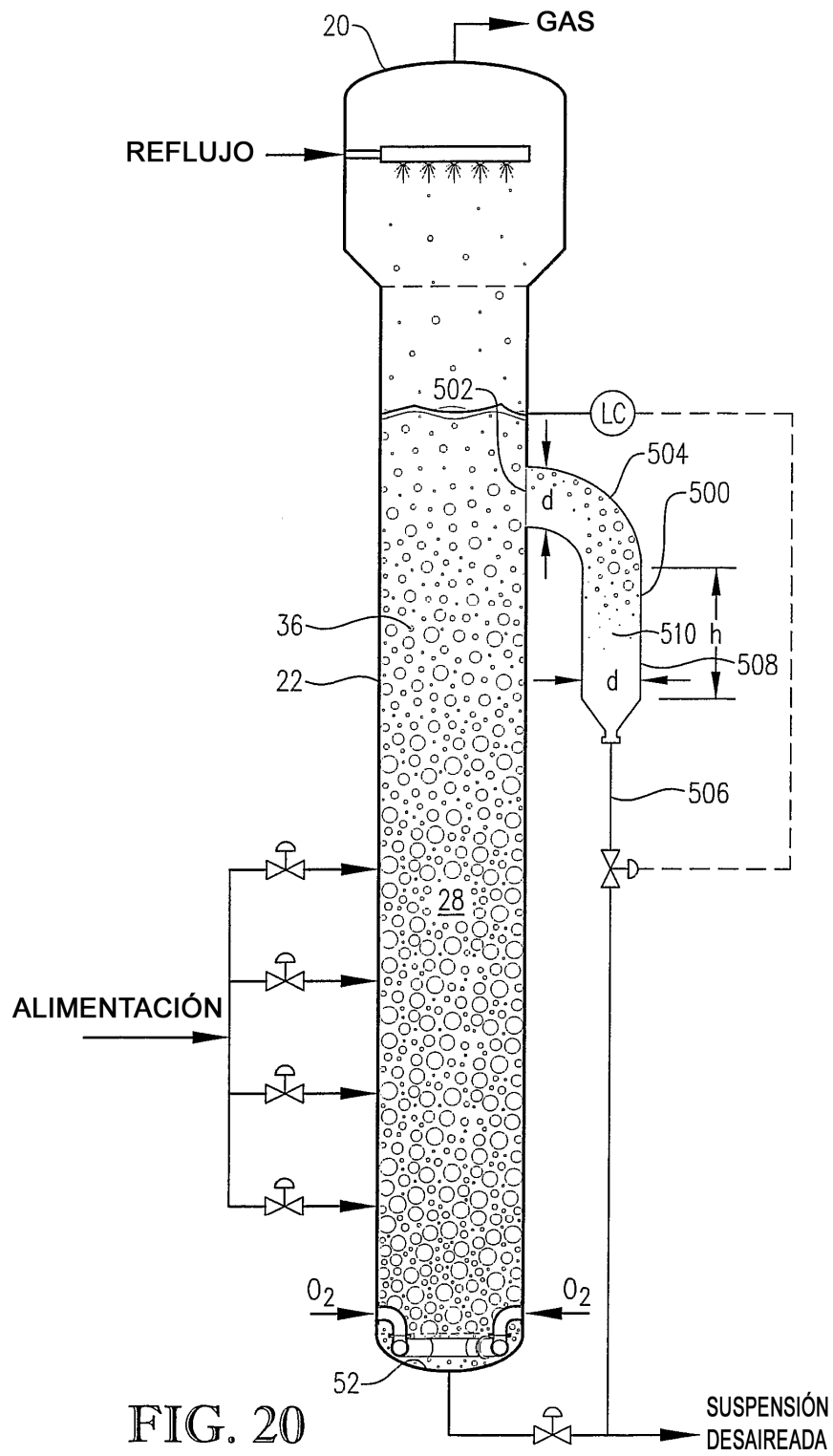


FIG. 15









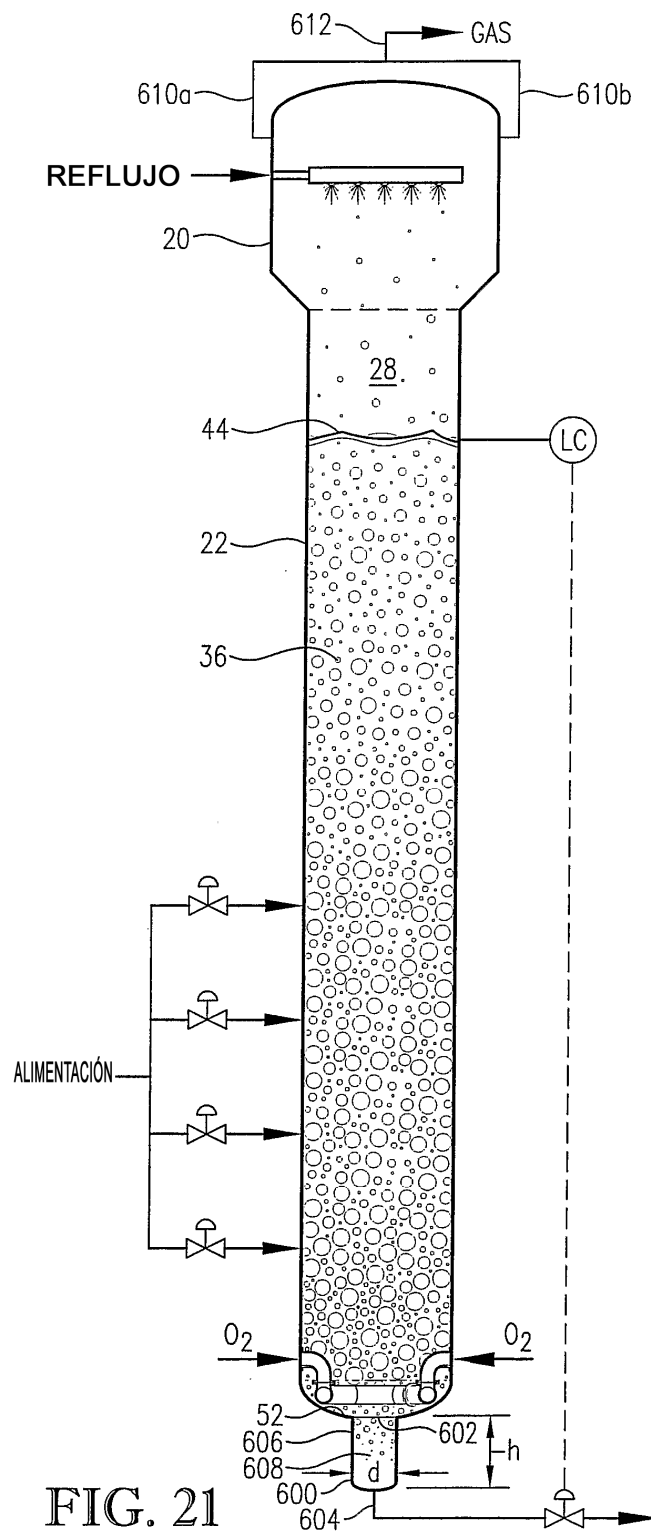
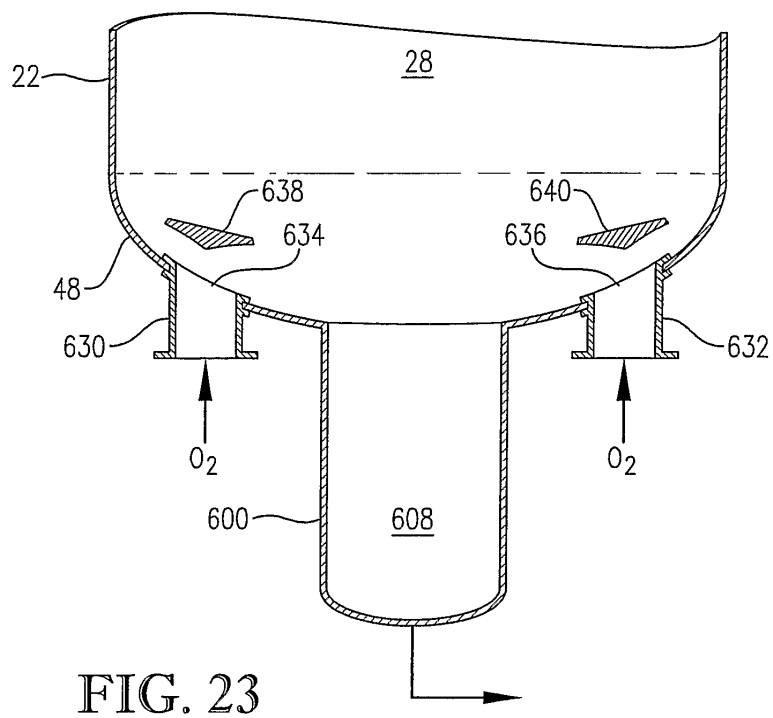
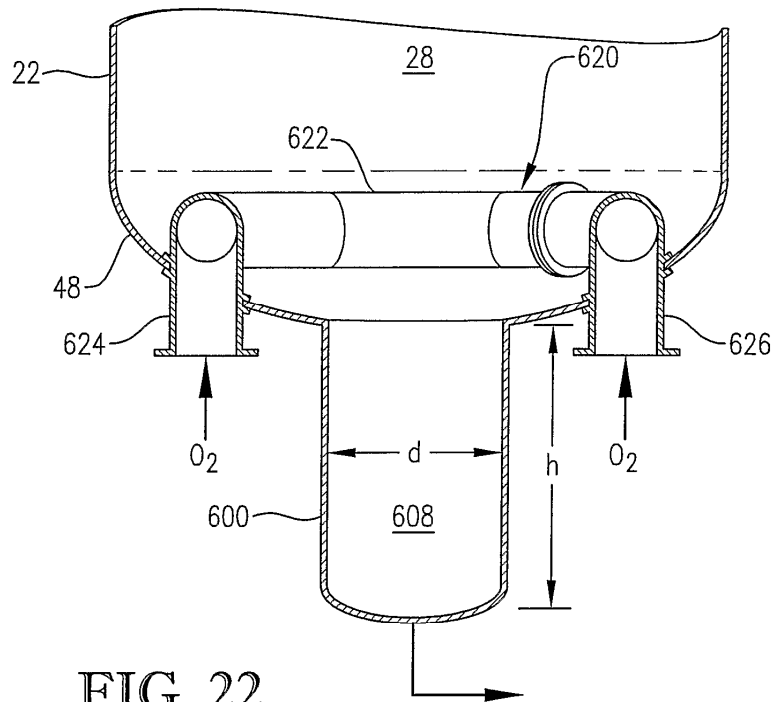


FIG. 21



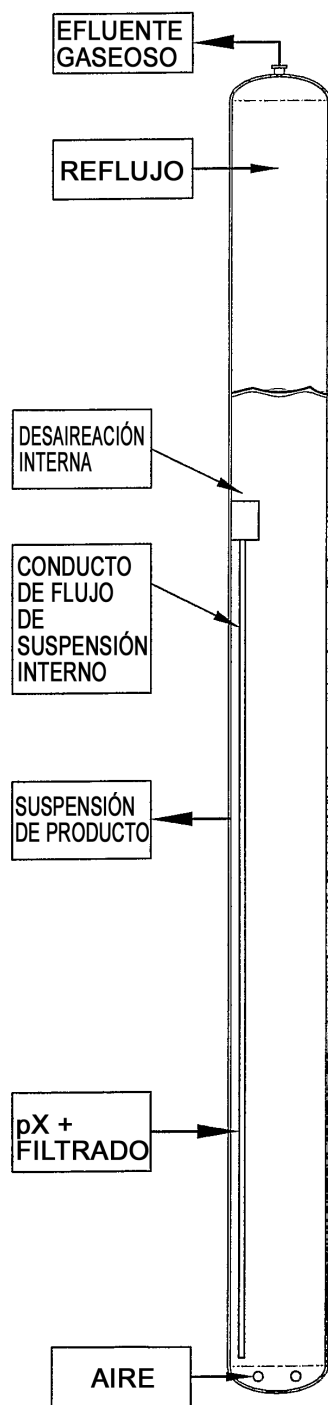


FIG. 24

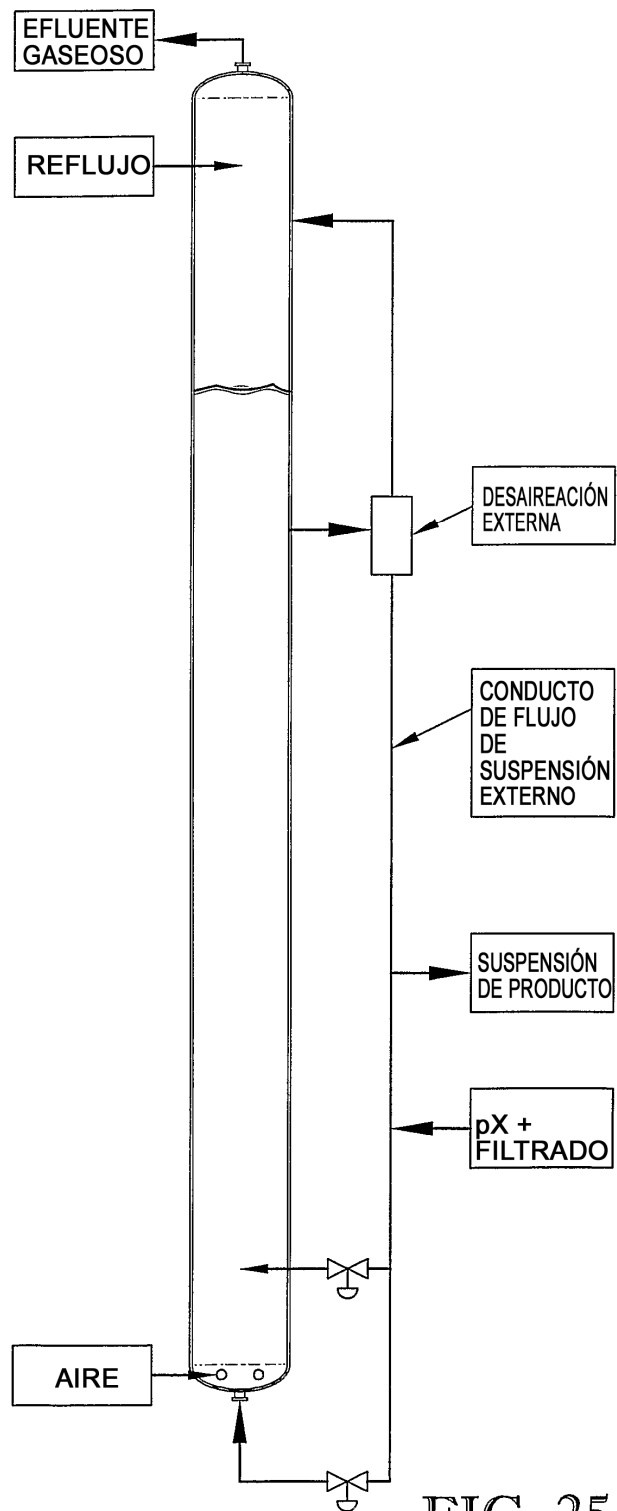


FIG. 25

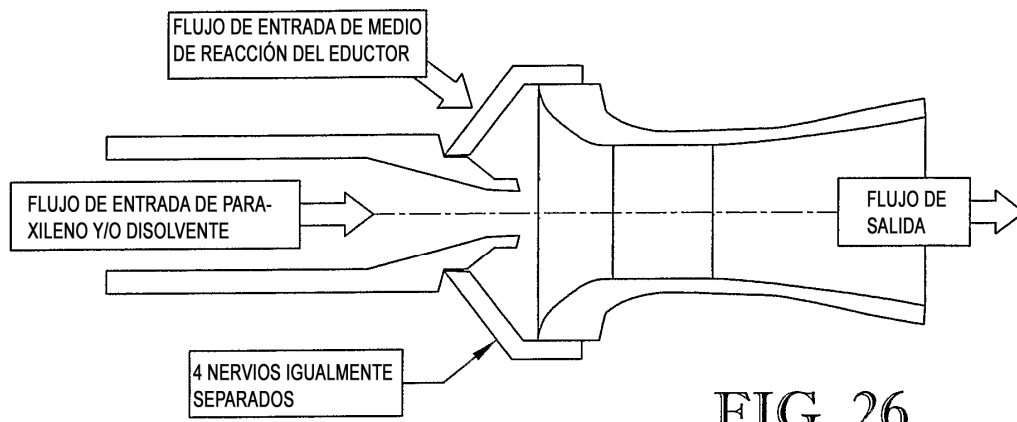


FIG. 26

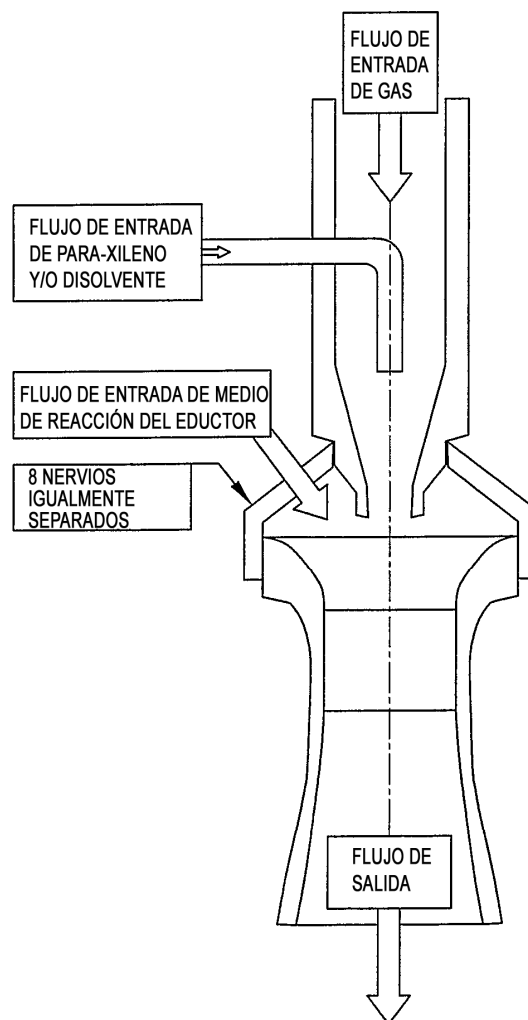


FIG. 27

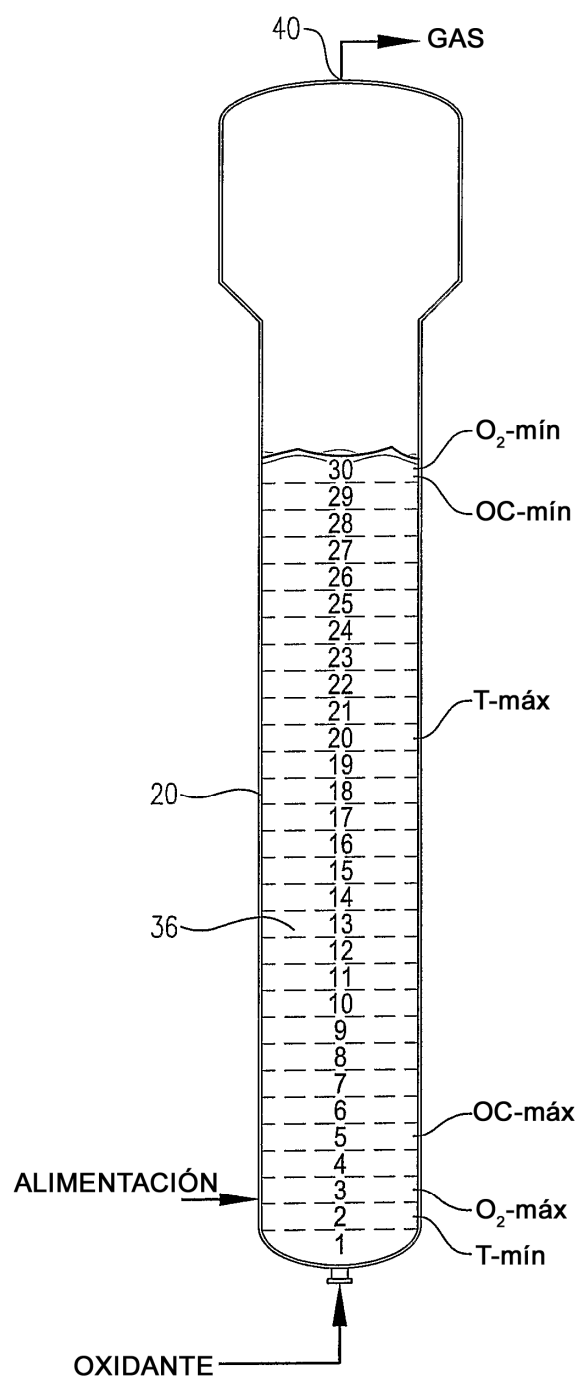


FIG. 28

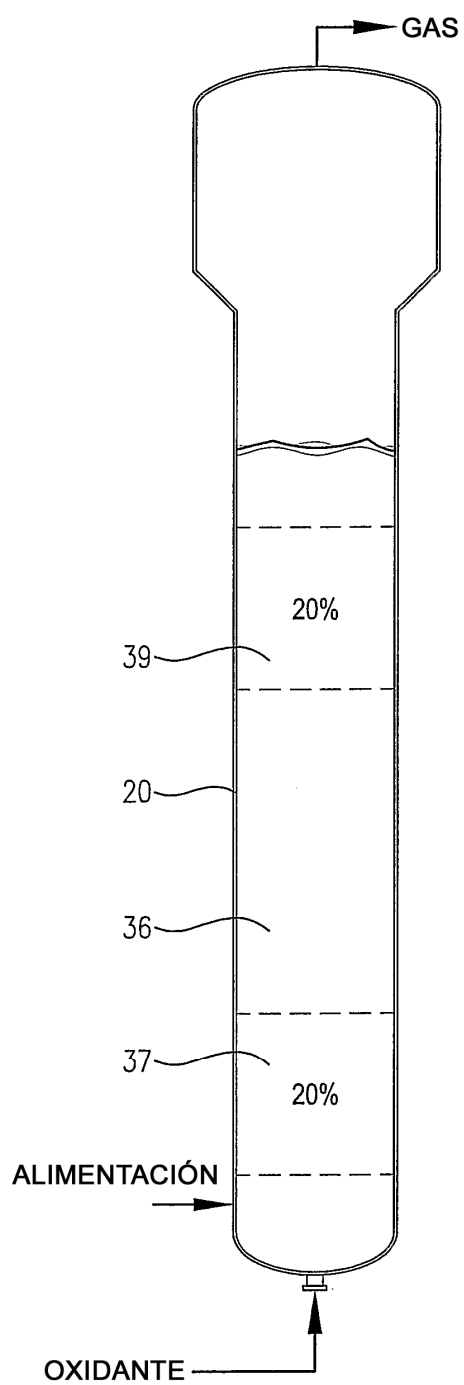


FIG. 29

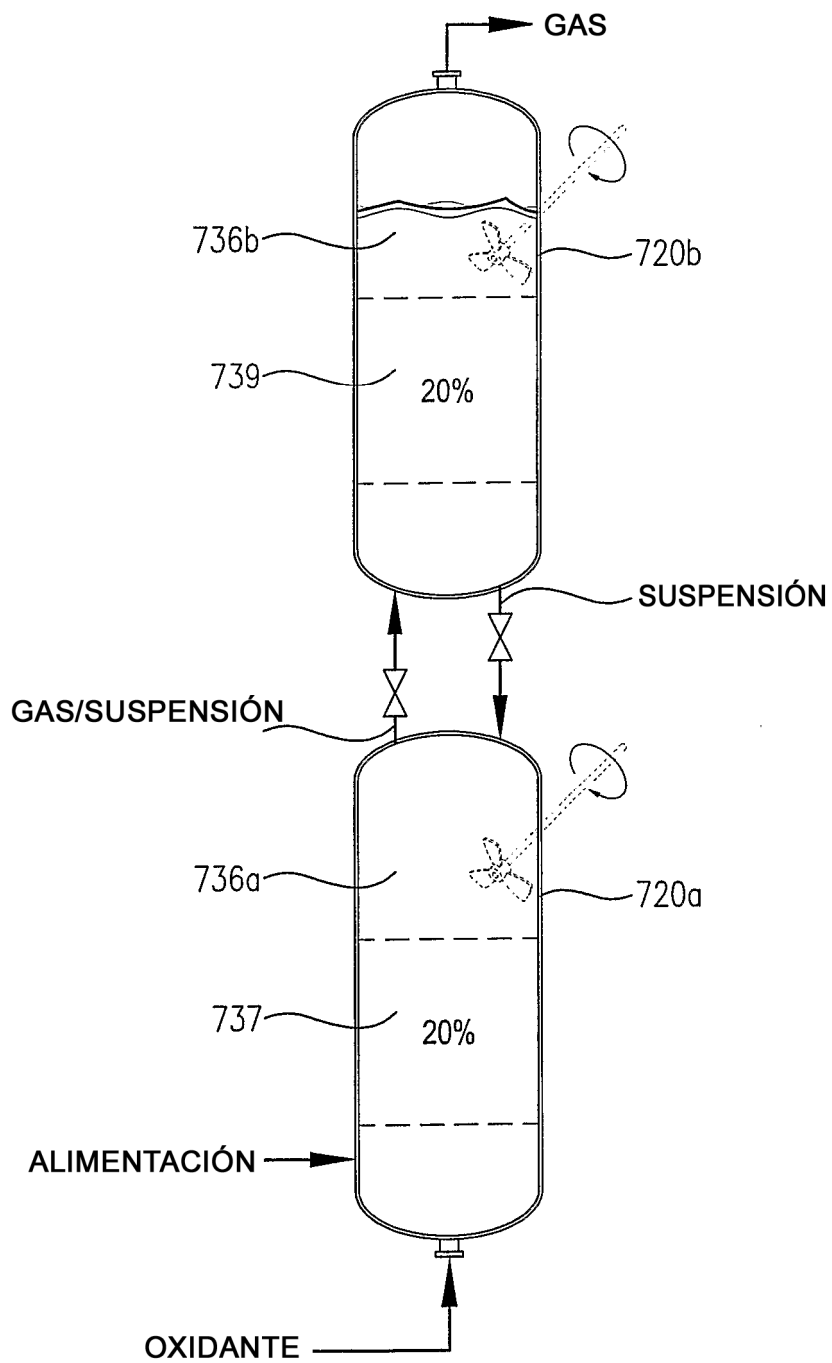


FIG. 30

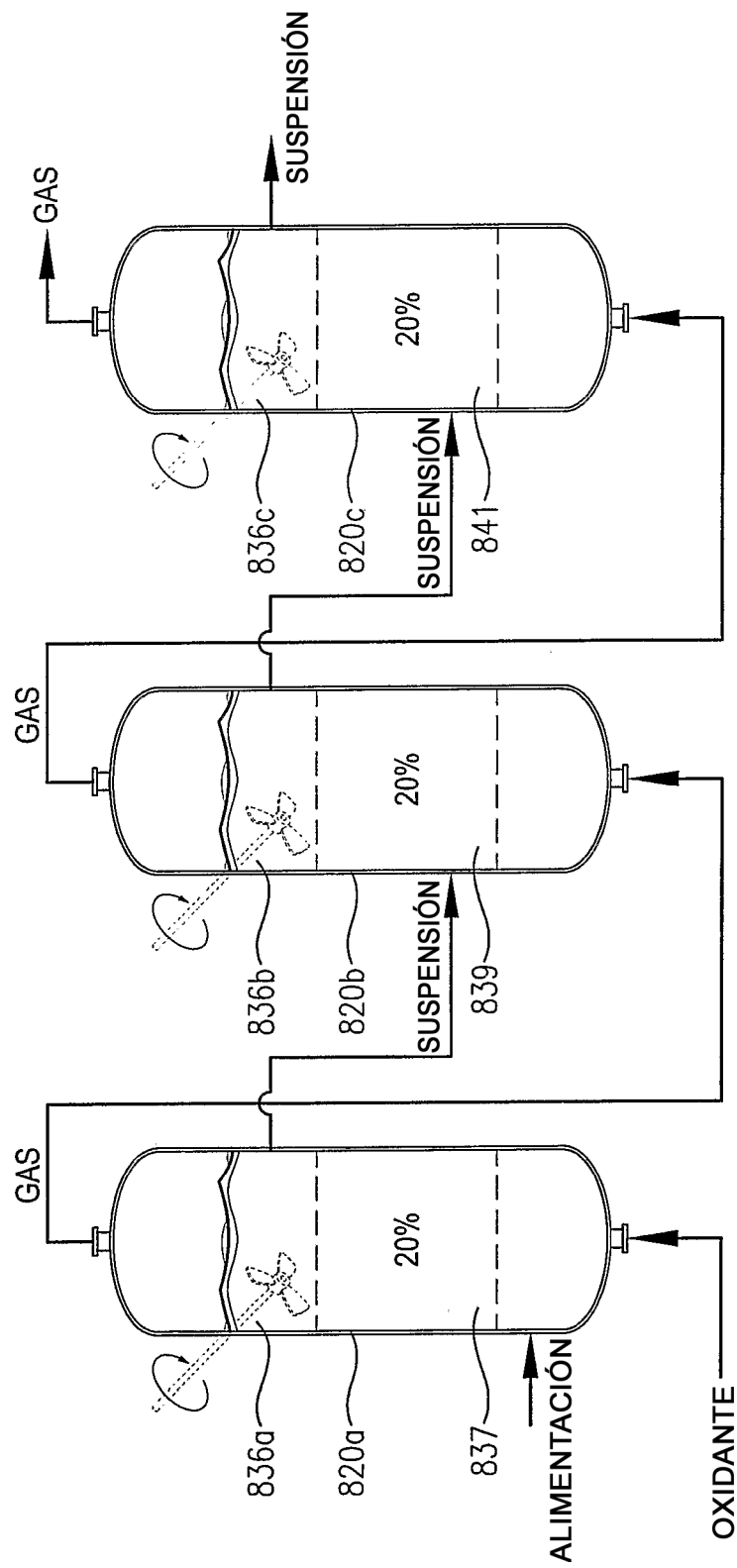


FIG. 31

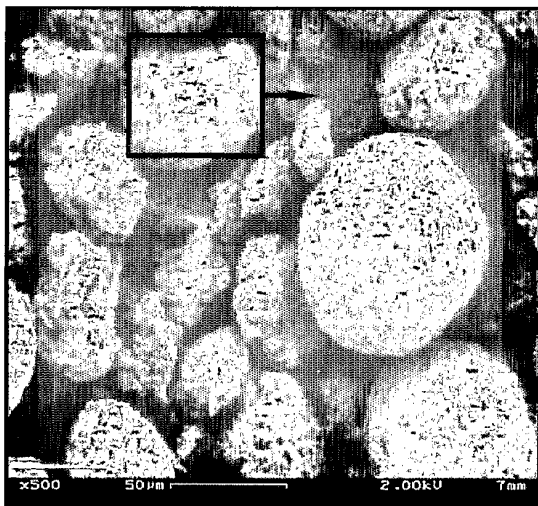


FIG. 32A

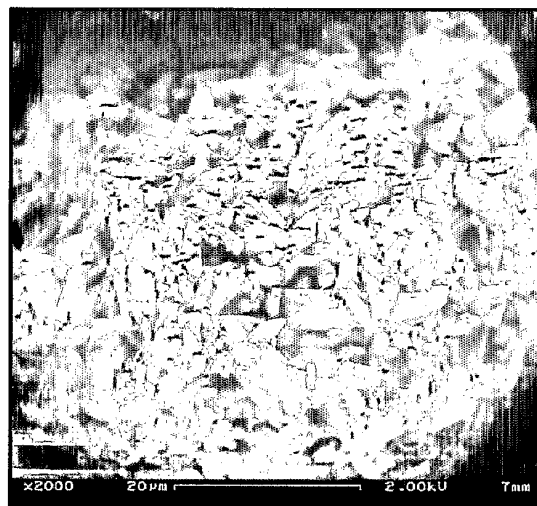


FIG. 32B

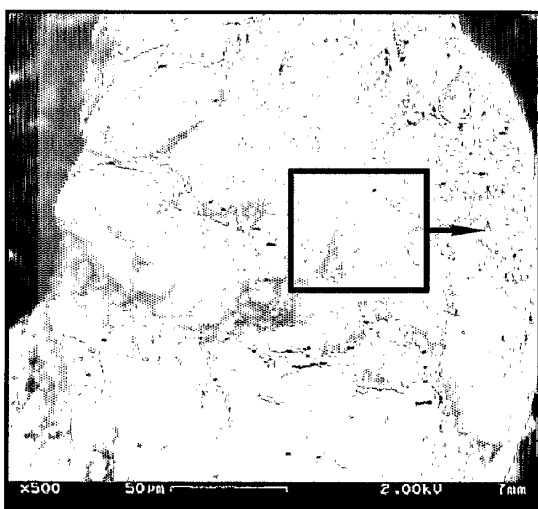


FIG. 33A

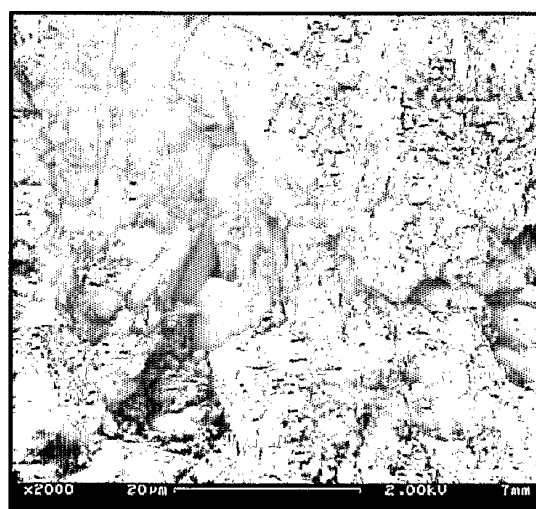


FIG. 33B

