

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 580**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/265** (2006.01)

**C07C 51/42** (2006.01)

**C07C 63/26** (2006.01)

**C07C 63/14** (2006.01)

**C07C 51/47** (2006.01)

**C07C 51/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2007 E 12007482 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2574606**

54 Título: **Sistema de producción de ácido policarboxílico que emplea soluciones madre enfriadas de digestión oxidativa como alimentación de un sistema de purga de impurezas**

30 Prioridad:

**01.03.2006 US 365929**

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

**03.04.2017**

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 Garcia, Nuevo Leon 66265 , MX**

72 Inventor/es:

**WONDERS, ALAN, GEORGE;  
SHEPPARD, RONALD, BUFORD;  
DE BOER, MARTIN y  
PARTIN, LEE REYNOLDS**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

ES 2 607 580 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Sistema de producción de ácido policarboxílico que emplea soluciones madre enfriadas de digestión oxidativa como alimentación de un sistema de purga de impurezas

5

### CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere en general a procesos en que se oxida un compuesto dialquilaromático (p.ej., para-xileno) produciendo un ácido dicarboxílico aromático bruto (p.ej., ácido tereftálico bruto) y el ácido dicarboxílico aromático bruto resultante se somete después de ello a purificación y separación para producir un ácido dicarboxílico aromático purificado (p.ej., ácido tereftálico purificado).

10

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Se han divulgado en la técnica anterior una amplia variedad de procesos para producir ácido tereftálico purificado (PTA). Son ejemplos de dicha técnica anterior el documento US 5.359.133 referente a isómeros de ácido bencenodicarboxílico altamente purificados con una etapa de cristalización y el documento US 2005/240055 referente a la oxidación en fase líquida de para-xileno usando un sistema catalizador específico que comprende bromo. Sin embargo, solo un puñado de estos procesos anteriores son ampliamente practicados comercialmente. Uno de dichos procesos comerciales emplea dos etapas de oxidación, con intercambio de solución entre las etapas de oxidación. En la primera etapa de oxidación, a la que se hace referencia en la presente memoria como "oxidación primaria", se oxida para-xileno hasta ácido tereftálico (TPA). El producto de la oxidación primaria es una suspensión bruta que contiene una solución madre líquida y partículas de ácido tereftálico bruto (CTA). Esta suspensión bruta producida en la oxidación primaria se somete a un proceso de intercambio de solución que reemplaza una porción sustancial de la solución madre original por un disolvente limpiador. La suspensión con intercambio de solución resultante se purifica entonces en la segunda etapa de oxidación, a la que se hace referencia en la presente memoria como "digestión oxidativa". La digestión oxidativa produce partículas de TPA más puro mediante un proceso que implica la disolución y reprecipitación continuas de partículas de TPA en condiciones de oxidación. Las partículas de TPA producidas por digestión oxidativa son más puras que las partículas de CTA introducidas en la digestión oxidativa por dos razones principales: (1) los intermedios de reacción (p.ej., 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) y ácido para-toluico (PTAC)), originalmente atrapados en las partículas de CPA, se oxidan adicionalmente hasta TPA durante la oxidación digestiva y (2) la disolución y reprecipitación asociadas a la digestión oxidativa reparten una porción de las impurezas aromáticas relativamente no reactivas (p.ej., ácido isoftálico (IPA)) fuera de la fase sólida y en la fase líquida. Además, de aumentar la pureza de las partículas de TPA, la digestión oxidativa tiene también la ventaja de producir partículas de TPA que son mayores que las partículas de CTA sometidas a digestión oxidativa. Estas partículas de TPA mayores producidas por digestión oxidativa facilitan un procesamiento más eficiente y efectivo posterior.

20

25

30

35

La etapa de intercambio de solución entre la oxidación primaria y la oxidación digestiva sirve para dos funciones principales: (1) retirada de impurezas aromáticas relativamente no reactivas solubles (p.ej., IPA) del CTA sólido y (2) retirada de compuestos catalíticos presentes en la fase líquida de la suspensión bruta. La retirada de las impurezas aromáticas relativamente no reactivas proporcionada por el intercambio de solución permite purificar el CTA adecuadamente sin hidrogenación, que es muy cara. La retirada de catalizador proporcionada por el intercambio de solución reduce la actividad química durante la digestión oxidativa, conduciendo a pérdidas de carbono por combustión reducidas mientras que retiene todavía la reactividad necesaria para la conversión adicional de compuestos intermedios de reacción aromáticos en TPA. La reducción de las concentraciones de catalizadores proporcionada por el intercambio de solución hace también la retirada de compuestos catalíticos más eficiente y más completa durante el subsiguiente aislamiento del producto de PTA sólido.

45

50

55

En el pasado, varias fuentes han propuesto que el PTA podría elaborarse sin emplear una etapa de intercambio de solución entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa. Sin embargo, en dichos sistemas propuestos, las concentraciones de catalizador aumentadas en la alimentación a la digestión oxidativa aumentan drásticamente las

pérdidas de carbono por combustión asociadas a la digestión oxidativa. Además, los sistemas de producción de PTA propuestos que eliminan el intercambio de solución entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa emplean típicamente una etapa de intercambio de solución posterior a la digestión oxidativa. En este tipo de sistema, la solución madre retirada posteriormente a la digestión oxidativa tiene una mayor concentración de impurezas aromáticas relativamente no reactivas (p.ej., IPA) que la solución madre anterior a la segunda etapa de oxidación. Esto es debido a que la digestión oxidativa aumenta el reparto de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en la fase líquida. En un proceso de producción continua de PTA que emplea disolvente reciclado (es decir, disolvente recuperado y purificado originario de la solución madre producida por oxidación primaria) como alimentación a la oxidación primaria, las impurezas aromáticas relativamente no reactivas que no salen con el producto de PTA sólido se acumulan en el disolvente reciclado hasta que se retiran o destruyen de otro modo. A menos que se aumente el alcance de las etapas de proceso auxiliares para la purificación de disolvente reciclado, las concentraciones de impurezas aromáticas relativamente no reactivas (p.ej., IPA) en el disolvente reciclado siguen elevándose con el tiempo, activando una cascada de consecuencias químicas y de proceso tales como, por ejemplo, un aumento indeseable de la tasa de formación de impurezas aromáticas coloreadas en la oxidación primaria y un eventual aumento del color del producto de PTA sólido. Los detalles de las etapas de proceso auxiliares para la purificación del disolvente reciclado tienen una serie de interacciones complejas con las etapas de oxidación primaria y digestión oxidativa, y pueden influir significativamente en los costes operativos y la calidad del producto. Por ejemplo, el reciclado aumentado de IPA no coloreado aumentará realmente la tasa de formación de 2,7-dicarboxofluorenona (2,7-DCF) altamente coloreada con considerables efectos adversos eventuales sobre el color del producto de PTA sólido a medida que se elevan lentamente los niveles de IPA y 2,7-DCF hasta nuevas concentraciones de estado estacionario a lo largo del proceso.

En vista de lo anterior, no se ha probado que los procesos de la técnica anterior que emplean oxidación de dos etapas sin intercambio de solución intermedia sean comercialmente viables porque, por ejemplo, (1) exhiben pérdidas de carbono por combustión aumentadas durante la digestión oxidativa, (2) no pueden usar disolvente reciclado y/o (3) si se usa disolvente reciclado, requieren sistemas de purificación adicional caros para controlar los niveles contaminantes aumentados en el disolvente reciclado.

### OBJETIVOS DE LA INVENCION

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de oxidación primaria mejorado que produzca una suspensión de producto bruto que tenga una pureza mejorada frente a los sistemas de oxidación primaria convencionales.

Es todavía otro objetivo de la presente invención proporcionar un sistema para producir ácido tereftálico purificado (PTA) que elimine la necesidad de intercambio de solución posterior a la digestión oxidativa.

Es aún otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de producción de PTA que minimice la combustión de carbono durante la digestión oxidativa, sin requerir intercambio de solución posterior a la digestión oxidativa.

Es todavía aún otro objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de producción de PTA que promueva la precipitación de impurezas aromáticas relativamente no reactivas (p.ej., IPA) posteriormente a la digestión oxidativa, de modo que las impurezas aromáticas no reactivas salgan del proceso con las partículas de PTA y no tengan que purgarse del disolvente reciclado.

Debería observarse que el alcance de la presente invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas, no está limitado a procesos o aparatos capaces de realizar todos los objetivos enumerados anteriormente. En lugar de ello, el alcance de la invención reivindicada puede englobar una variedad de sistemas que no logren todos o cualquiera de los objetivos anteriormente enumerados. Los objetivos y ventajas adicionales de la presente invención resultarán fácilmente evidentes para un especialista en la materia tras la revisión de la siguiente descripción detallada y dibujos asociados.

### RESUMEN DE LA INVENCION

Una realización de la presente invención atañe a un proceso para elaborar una composición de ácido dicarboxílico aromático partiendo de compuestos dialquilaromáticos, de acuerdo con la reivindicación 1.

### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Se describen con detalle realizaciones preferidas de la invención a continuación con referencia a las figuras dibujadas adjuntas, donde:

- 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 e inferior del reactor, respectivamente.
- La FIG. 2 es una vista lateral en sección ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas tomada a lo largo de la línea 2-2 de la FIG. 3, que ilustra particularmente la localización y configuración de un rociador de oxidante usado para introducir la corriente de oxidante en el reactor.
- 10 La FIG. 3 es una vista superior del rociador de oxidante de la FIG. 2, que ilustra particularmente que no hay aberturas de descarga de oxidante en la parte superior del rociador de oxidante.
- La FIG. 4 es una vista inferior del rociador de oxidante de la FIG. 2, que ilustra particularmente las aberturas de descarga de oxidante en la parte inferior del rociador de oxidante.
- La FIG. 5 es una vista lateral en sección del rociador de oxidante tomada a lo largo de la línea 5-5 de la FIG. 3, que ilustra particularmente la orientación de las aberturas de descarga de oxidante en la parte inferior del rociador de oxidante.
- 15 La FIG. 6 es una vista lateral ampliada de la porción inferior del reactor de columna de burbujas, que ilustra particularmente un sistema para introducir la corriente de alimentación en el reactor en múltiples localizaciones espaciadas verticalmente.
- 20 La FIG. 7 es una vista superior en sección tomada a lo largo de la línea 7-7 de la FIG. 6, que ilustra 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 en más de un cuadrante azimutal (Q1, Q2, Q3, Q4).
- La FIG. 8 es una vista superior en sección similar a la FIG. 7, pero que ilustra un medio alternativo para descargar la corriente de alimentación en el reactor usando tubos de bayoneta que tienen cada uno una pluralidad de aberturas de alimentación pequeñas.
- 25 La FIG. 9 es una vista isométrica de un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en la zona de reacción en múltiples localizaciones espaciadas verticalmente sin requerir múltiples penetraciones del recipiente, que ilustra particularmente que el sistema de distribución de la alimentación puede estar al menos parcialmente apoyado sobre el rociador de oxidante.
- 30 La FIG. 10 es una vista lateral del sistema de distribución de alimentación de penetración única y del rociador de oxidante ilustrados en la FIG. 9.
- La FIG. 11 es una vista superior en sección tomada a lo largo de la línea 11-11 de la FIG. 10 que ilustra además el sistema de distribución de alimentación de penetración única apoyado sobre el rociador de oxidante.
- La FIG. 12 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con recipientes de reacción interno y externo.
- 35 La FIG. 13 es una vista en sección ampliada del reactor de columna de burbujas de la FIG. 12 tomada a lo largo de la línea 13-13, que ilustra particularmente la orientación relativa de los recipientes de reacción interno y externo.
- La FIG. 14 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas alternativo equipado con recipientes de reacción interno y externo, que ilustra particularmente que el recipiente de reacción externo tiene un diámetro escalonado.
- 40 La FIG. 15 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con un reactor de oxidación secundaria externo que recibe una suspensión de una extracción lateral del reactor de oxidación primaria.
- La FIG. 16 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con un reactor de oxidación secundaria externo de extremos abiertos que recibe una suspensión de una abertura ampliada en el lado del reactor de oxidación primaria.
- 45 La FIG. 17 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas que contiene un medio de reacción multifásico, que ilustra particularmente que el medio de reacción está teóricamente repartido en 30 cortes horizontales de igual volumen para cuantificar ciertos gradientes en el medio de reacción.
- La FIG. 18 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas que contiene un medio de reacción multifásico, que ilustra particularmente el primer y segundo volúmenes continuos del 20 % discretos del medio de reacción que tienen concentraciones de oxígeno y/o tasa de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes.
- 50 Las FIG. 19A y 19B son vistas ampliadas de partículas de ácido tereftálico bruto (CTA) producidas de acuerdo con el presente proceso, que ilustran particularmente que cada partícula de CTA es una partícula de baja densidad y alta área superficial compuesta por una pluralidad de subpartículas de CTA unidas libremente.
- 55 La FIG. 20A y la 20B son vistas ampliadas de un CTA producido convencionalmente, que ilustran particularmente que la partícula de CTA convencional tiene un mayor tamaño de partícula, mayor densidad y menor área superficial que la partícula de CTA de la invención de las FIG. 19A y 19B.
- La FIG. 21 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso de la técnica anterior para elaborar ácido tereftálico purificado (PTA), donde el proceso de la técnica anterior emplea hidrogenación para purificar el TPA.

La FIG. 22 es un diagrama de flujo de proceso simplificado para elaborar PTA, que ilustra particularmente un sistema de purificación convencional que se usa para procesar la suspensión inicial producida por un reactor de oxidación primaria configurado y funcionando de acuerdo con una realización de la presente invención.

La FIG. 23 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso de elaboración de PTA de acuerdo con una realización, que ilustra particularmente una configuración con intercambio de solución reducida y/o eliminada entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa.

La FIG. 24 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para elaborar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra particularmente una configuración que emplea digestión oxidativa multietapa, calentamiento del medio de reacción de digestión mediante reacción química *in situ* y retirada evaporativa del disolvente durante el enfriamiento después de la digestión.

La FIG. 25 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para elaborar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra particularmente una configuración que emplea una etapa temprana de digestión oxidativa que es interna al reactor de oxidación primaria, un calentamiento de la suspensión antes de la etapa tardía de digestión oxidativa y una etapa tardía de digestión oxidativa que tiene una distribución de tiempos de residencia optimizada.

La FIG. 26 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para elaborar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra particularmente una configuración que emplea una etapa de digestión oxidativa temprana de extracción lateral, un calentamiento de la suspensión alimentada a la digestión oxidativa tardía por inyección de vapor y un sistema para tratar gases de cabeza de la oxidación primaria y la digestión oxidativa.

La FIG. 27 es una vista ampliada de partículas de TPA descargadas de un digestor oxidativo convencional, que ilustra particularmente que la estructura física de una partícula que tiene un tiempo de residencia indeseablemente bajo en el digestor (p.ej., la partícula en la esquina inferior derecha) es bastante diferente de la estructura física de las partículas apropiadamente digeridas.

La FIG. 28 es una curva de distribución de tiempos de residencia que representa la fracción de masa acumulada (CMF) frente al tiempo reducido para un reactor de flujo de pistón y para múltiples reactores continuos de tanque agitado (CSTR) conectados en serie.

La FIG. 29 es una vista ampliada de la curva de distribución de tiempos de residencia de la FIG. 28, que ilustra mejor las porciones de las curvas de distribución de tiempos de residencia a un valor temporal reducido menor de 1,0. Y

La FIG. 30 es una curva de distribución de tiempos de residencia ampliada, que ilustra particularmente los intervalos preferidos de CMF a tiempos reducidos de 0,2 y 0,5 para una configuración de reactor de digestión oxidativa de la invención.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

De acuerdo con una realización, se proporciona un sistema de oxidación primaria mejorado. Este sistema de oxidación primaria mejorado produce una suspensión inicial más pura que los sistemas de oxidación primaria convencionales. La suspensión inicial más pura producida por el sistema de oxidación primaria mejorado puede procesarse subsiguientemente usando técnicas novedosas que son la materia en cuestión de ciertas realizaciones de la presente invención.

Como se usa en la presente memoria, el término "oxidación primaria" designa oxidación de un compuesto aromático en al menos un reactor/zona de oxidación primaria para producir un ácido policarboxílico, donde al menos un 80 % de la masa del compuesto aromático introducido en el reactor/zona de oxidación primaria se oxida hasta ácido policarboxílico en el reactor/zona de oxidación primaria. Aunque el reactor/zona de oxidación primaria puede estar formado por una pluralidad de recipientes, conductos y/o etapas en un recipiente, en una realización preferida de la presente invención, se lleva a cabo la oxidación primaria en un solo recipiente de reacción.

La oxidación primaria se lleva a cabo preferiblemente en la fase líquida de un medio de reacción multifásico contenido en uno o más reactores agitados. Los reactores agitados adecuados incluyen, por ejemplo, reactores agitados con burbujas (p.ej., reactores de columna de burbujas), reactores agitados mecánicamente (p.ej., reactores continuos de tanque agitado) y reactores agitados de flujo (p.ej., reactores de chorro). En una realización de la invención, la oxidación primaria se lleva a cabo usando al menos un reactor de columna de burbujas.

Como se usa en la presente memoria, el término "reactor de columna de burbujas" denotará un reactor para facilitar reacciones químicas en un medio de reacción multifásico, donde la agitación del medio de reacción se proporciona principalmente por el movimiento ascendente de burbujas de gas a través del medio de reacción. Como se usa en la presente memoria, el término "agitación" denotará el trabajo disipado en el medio de reacción que causa flujo y/o mezclado del fluido. Como se usan en la presente memoria, los términos "mayoría", "principalmente" y

“predominantemente” significarán más de un 50 %. Como se usa en la presente memoria, el término “agitación mecánica” denotará agitación del medio de reacción causada por el movimiento físico de un elemento o elementos rígidos o flexibles 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 la presente memoria, el término “agitación de flujo” denotará agitación del medio de reacción causada por inyección a alta velocidad y/o recirculación de uno o más fluidos en el medio de reacción. Por ejemplo, la agitación de flujo puede proporcionarse por toberas, eyectores y/o educutores.

En una realización preferida, se proporciona menos de aproximadamente un 40 % de la agitación del medio de reacción en el reactor de oxidación primaria durante la oxidación por agitación mecánica y/o de flujo, más preferiblemente se proporciona menos de aproximadamente un 20 % de la agitación por agitación mecánica y/o de flujo, y lo más preferiblemente se proporciona menos de un 5 % de la agitación por agitación mecánica y/o de flujo. Preferiblemente, la cantidad de agitación mecánica y/o de flujo conferida al medio de reacción multifásico durante la oxidación es menor de aproximadamente 3 kilovatios por metro cúbico de medio de reacción, más preferiblemente menor de aproximadamente 2 kilovatios por metro cúbico y lo más preferiblemente menor de 1 kilovatio por metro cúbico.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 1, se ilustra un reactor de oxidación primaria de columna de burbujas (20) preferido que comprende una carcasa de recipiente (22) que tiene una sección de reacción (24) y una sección de desprendimiento (26). La sección de reacción (24) define una zona de reacción (28), mientras que la sección de desprendimiento (26) define una zona de desprendimiento (30). Se introduce en la zona de reacción (28) una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida a través de las entradas de alimentación (32a,b,c,d). Se introduce en la zona de reacción (28) la corriente de oxidante en fase predominantemente gaseosa a través de un rociador 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) en la zona de reacción (28). El medio de reacción multifásico (36) comprende una fase líquida y una fase gaseosa. Más preferiblemente, el medio de reacción multifásico (36) comprende un medio trifásico que tiene componentes de fase sólida, fase líquida y fase gaseosa. Los componentes de fase sólida del medio de reacción (36) precipitan preferiblemente en 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 oxidación primaria (20) incluye una salida de suspensión (38) localizada cerca de la parte inferior de la zona de reacción (28) y una salida de gas (40) localizada cerca de la parte superior de la zona de desprendimiento (30). Se extrae un efluente de suspensión que comprende componentes de fase líquida y de fase sólida del medio de reacción (36) de la zona de reacción (28) a través de la salida de suspensión (38), mientras que se extrae un efluente predominantemente gaseoso de la zona de desprendimiento (30) a través de la salida de gases (40). Se hace referencia al efluente de suspensión de la oxidación primaria en la presente memoria como “suspensión inicial”.

La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de oxidación primaria (20) a través de las entradas de alimentación (32a,b,c,d) comprende preferiblemente un compuesto aromático, un disolvente y un sistema catalítico.

El compuesto aromático presente en la corriente de alimentación en fase líquida tiene preferiblemente al menos un grupo hidrocarbilo enlazado o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido enlazado o al menos un heteroátomo enlazado o al menos una función ácido carboxílico (-COOH) enlazada. Más preferiblemente, el compuesto aromático tiene al menos un grupo hidrocarbilo enlazado o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido enlazado, comprendiendo cada grupo enlazado de 1 a 5 átomos de carbono. Todavía más preferiblemente, el compuesto aromático tiene exactamente dos grupos enlazados, comprendiendo cada grupo enlazado exactamente un átomo de carbono y consistiendo en grupos metilo y/o grupos metilo sustituidos y/o como máximo un grupo ácido carboxílico. Aún más preferiblemente, el compuesto aromático es para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, para-tolualdehído, meta-tolualdehído, tereftaldehído, isoftaldehído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico y/o acetaldehído. Lo más preferiblemente, el compuesto aromático es para-xileno.

Un “grupo hidrocarbilo”, como se define en la presente memoria, es al menos un átomo de carbono que está unido a átomos de hidrógeno u otros átomos de carbono. Un “grupo hidrocarbilo sustituido”, como se define en la presente memoria, 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 la presente memoria, son todos los átomos distintos de átomos de carbono e hidrógeno. Los compuestos aromáticos, como se definen en la presente memoria, comprenden un anillo aromático, preferiblemente que tiene al menos 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente que tiene solo átomos de carbono como parte del anillo. Los ejemplos adecuados de dichos anillos aromáticos incluyen, pero sin limitación

benceno, bifenilo, terfenilo, naftaleno y otros anillos aromáticos fusionados basados en carbono.

Si el compuesto aromático presente en la corriente de alimentación en fase líquida es un compuesto normalmente sólido (es decir, un sólido a temperatura y presión estándares), se prefiere disolver sustancialmente el compuesto aromático en el disolvente cuando se introduce en la zona de reacción (28). Se prefiere que el punto de ebullición del compuesto aromático a presión atmosférica sea de al menos 50 °C. Más preferiblemente, el punto de ebullición del compuesto aromático está en el intervalo de 80 a 400 °C y lo más preferiblemente, en el intervalo de 125 a 155 °C. La cantidad de compuesto aromático presente en la alimentación en fase líquida está preferiblemente en el intervalo de 2 a 40 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 20 % en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 6 a 15 % en peso.

Se señala ahora que el compuesto aromático 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 entremezclados en la corriente de alimentación en fase líquida o pueden alimentarse separadamente en múltiples corrientes de alimentación. Por ejemplo, puede alimentarse al reactor un compuesto aromático que comprende para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído y ácido para-toluico a través de una sola entrada o múltiples entradas separadas.

El disolvente presente en la corriente de alimentación en fase líquida comprende preferiblemente un componente ácido y un componente acuoso. El disolvente está preferiblemente presente en la corriente de alimentación en fase líquida a una concentración en el intervalo de 60 a 98 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 96 % en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 85 a 94 % en peso. El componente ácido del disolvente es preferiblemente principalmente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene 1-6 átomos de carbono, más preferiblemente 2 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, el componente ácido del disolvente es principalmente ácido acético. Preferiblemente, el componente ácido constituye al menos aproximadamente un 75 % en peso del disolvente, más preferiblemente al menos un 80 % en peso del disolvente y lo más preferiblemente de 85 a 98 % en peso del disolvente, siendo el resto principalmente agua. El disolvente introducido en el reactor de oxidación primaria 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, poliaromáticos y/o partículas suspendidas. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en el disolvente introducido en el reactor de oxidación primaria 20 sea menor de un 3 % en peso.

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

Cuando está presente cobalto en el sistema 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 300 a 6.000 partes por millón en peso (ppmp), más preferiblemente en el intervalo de 700 a 4.200 ppmp y lo más preferiblemente en el intervalo de 1.200 a 3.000 ppmp. Cuando está presente bromo en el sistema 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 300 a 5.000 ppmp, más preferiblemente en el intervalo de 600 a 4.000 ppmp y lo más preferiblemente en el intervalo de 900 a 3.000 ppmp. Cuando está presente manganeso en el sistema 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 20 a 1.000 ppmp, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 500 ppmp y lo más preferiblemente 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) proporcionado anteriormente se expresan con una base promediada en tiempo y promediada en volumen. Como se usa en la presente memoria, el término "promediado en tiempo" denotará una media de al menos 10 medidas tomadas igualmente durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Como se usa en la presente memoria, el término "promediado en volumen" denotará una media de al menos 10 medidas tomadas a espaciados tridimensionales uniformes a lo largo de un cierto volumen.

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

La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de oxidación primaria (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, poliaromáticos y/o partículas suspendidas. Cuando se emplea el reactor de oxidación primaria (20) para la producción de ácido tereftálico, meta-xileno y orto-xileno se consideran también impurezas. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en la corriente de alimentación en fase líquida introducida al reactor de oxidación primaria (20) sea menor de un 3 % en peso.

Aunque la FIG. 1 ilustra una realización donde el compuesto aromático, el disolvente y el sistema catalizador se mezclan conjuntamente y se introducen en el reactor de oxidación primaria (20) como una sola corriente de alimentación, en una realización alternativa de la presente invención, el compuesto aromático, el disolvente y el catalizador pueden introducirse separadamente en el reactor de oxidación primaria (20). Por ejemplo, es posible alimentar una corriente de para-xileno puro al reactor de oxidación primaria (20) a través de una entrada separada de la entrada o entradas de disolvente y catalizador.

La corriente de oxidante en fase predominantemente gaseosa introducida en el reactor de oxidación primaria (20) a través del rociador de oxidante (34) comprende oxígeno molecular ( $O_2$ ). Preferiblemente, la corriente de oxidante comprende en el intervalo de 5 to 40 % en moles de oxígeno molecular, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30 % en moles de oxígeno molecular y lo más preferiblemente en el intervalo de 18 a 24 % en moles de oxígeno molecular. Se prefiere que el resto de la corriente oxidante esté comprendida principalmente por un gas o gases, tales como nitrógeno, que sean inertes a la oxidación. Más preferiblemente, la corriente de oxidante consiste esencialmente en oxígeno molecular y nitrógeno. Lo más preferiblemente, la corriente de oxidante es aire seco que comprende un 21 % en moles de oxígeno molecular y un 78 a 81 % en moles de nitrógeno. En una realización alternativa de la presente invención, la corriente oxidante comprende oxígeno sustancialmente puro.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, el reactor de oxidación primaria (20) está preferiblemente equipado con un distribuidor de reflujo (42) colocado sobre una superficie superior (44) del medio de reacción (36). El distribuidor de reflujo (42) es operativo para introducir gotitas de una corriente de reflujo en fase predominantemente líquida en la zona de desprendimiento (30) mediante cualquier medio de formación de gotitas conocido en la materia. Más preferiblemente, el distribuidor de reflujo (42) produce una pulverización de gotitas dirigidas descendentemente hacia la superficie superior (44) del medio de reacción (36). Preferiblemente, esta pulverización descendente de gotitas afecta (es decir, compromete e influye en) al menos aproximadamente un 50 % del área de sección transversal horizontal máxima de la zona de desprendimiento (30). Más preferiblemente, la pulverización de gotitas afecta al menos a aproximadamente un 75 % del área de sección transversal horizontal máxima de la zona de desprendimiento (30). Lo más preferiblemente, la pulverización de gotitas afecta al menos a un 90 % del área de sección transversal horizontal máxima de la zona de desprendimiento (30). Esta pulverización de reflujo líquido descendente puede ayudar a prevenir la formación de espuma en o por encima de la superficie superior (44) del medio de reacción (36) y puede ayudar también al desprendimiento de cualquier gotita de líquido o suspensión atrapada en el gas de movimiento ascendente que fluye hacia la salida de gases (40). Además, el reflujo líquido puede servir para reducir la cantidad de partículas y compuestos potencialmente precipitantes (p.ej., ácido benzoico, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido tereftálico y sales metálicas catalíticas disueltos) que salen con el efluente gaseoso extraído de la zona de desprendimiento (30) a través de la salida de gases (40). Además, la introducción de gotitas de reflujo en la zona de desprendimiento (30) puede usarse, mediante una acción de destilación, para ajustar la composición del efluente gaseoso extraído a través de la salida de gases (40).

La corriente de reflujo líquida introducida en el reactor de oxidación primaria (20) a través del distribuidor de reflujo (42) tiene preferiblemente aproximadamente la misma composición que el componente disolvente de la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de oxidación primaria (20) a través de las entradas de alimentación (32a,b,c,d). Por tanto, se prefiere que la corriente de reflujo líquida comprenda un componente ácido y agua. El componente ácido de la corriente de reflujo es preferiblemente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene 1-6 átomos de carbono, más preferiblemente 2 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, el componente ácido de la corriente de reflujo es ácido acético. Preferiblemente, el componente



ácido constituye al menos aproximadamente un 75 % en peso de la corriente de reflujo, más preferiblemente al menos aproximadamente un 80 % en peso de la corriente de reflujo y lo más preferiblemente de 85 a 98 % en peso de la corriente de reflujo, siendo el resto agua. Debido a que la corriente de reflujo típicamente tiene sustancialmente la misma composición que el disolvente en la corriente de alimentación en fase líquida, cuando esta descripción  
5 hace referencia al "disolvente total" introducido en el reactor, dicho "disolvente total" incluirá 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 oxidación primaria (20), se prefiere introducir de forma sustancialmente continua las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo en la zona de reacción (28), mientras que  
10 las corrientes efluentes de gas y suspensión se extraen de forma sustancialmente continua de la zona de reacción (28). Como se usa en la presente memoria, el término "de forma sustancialmente continua" significará durante un periodo de al menos 10 horas interrumpido por menos de 10 minutos. Durante la oxidación, se prefiere introducir de forma sustancialmente continua el compuesto aromático (p.ej., para-xileno) en la zona de reacción (28) a una tasa de al menos 8.000 kilogramos por hora, más preferiblemente a una tasa de 15.000 a 200.000 kilogramos por hora,  
15 todavía más preferiblemente en el intervalo de 22.000 a 150.000 kilogramos por hora y lo más preferiblemente en el intervalo de 30.000 a 100.000 kilogramos por hora. Aunque se prefiere generalmente que los caudales de las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo de entrada sean sustancialmente estacionarios, se señala ahora que una realización de la presente invención contempla aplicar por pulsos la corriente de alimentación, oxidante y/o reflujo de entrada para mejorar el mezclado y la transferencia de masas. Cuando la corriente de alimentación,  
20 oxidante y/o reflujo de entrada se introduce en forma de pulsos, se prefiere que sus caudales varíen entre 0 y 500 % de los caudales de estado estacionario indicados en la presente memoria, más preferiblemente entre 30 y 200 % de los caudales en estado estacionario indicados en la presente memoria y lo más preferiblemente entre 80 y 120 % de los caudales en estado estacionario indicados en la presente memoria.

25 La tasa de reacción espaciotemporal media (STR) en el reactor de oxidación primaria (20) se define como la masa de compuesto aromático alimentada por unidad de volumen de medio de reacción (36) por unidad de tiempo (p.ej., kilogramos de para-xileno alimentados por metro cúbico por hora). En el uso convencional, la cantidad de compuesto aromático no convertido en producto se restaría típicamente de la cantidad de compuesto aromático en la corriente de alimentación antes de calcular la STR. Sin embargo, las conversiones y rendimientos son típicamente altos para  
30 muchos de los compuestos aromáticos preferidos en la presente memoria (p.ej., para-xileno) y es conveniente definir el término en la presente memoria como se afirma anteriormente. Por razones de costes de capital e inventario operativo, entre otros, se prefiere generalmente realizar la reacción con una alta STR. Sin embargo, realizar la reacción a una STR cada vez mayor puede afectar a la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. El reactor de oxidación primaria (20) es particularmente útil cuando la STR del compuesto aromático (p.ej., para-xileno) está en el  
35 intervalo de 25 kilogramos por metro cúbico por hora a 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferiblemente en el intervalo de 30 kilogramos por metro cúbico por hora a 250 kilogramos por metro cúbico por hora, todavía más preferiblemente de 35 kilogramos por metro cúbico por hora a 150 kilogramos por metro cúbico por hora y lo más preferiblemente en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

40 La STR de oxígeno en el reactor de oxidación primaria (20) se define como el peso de oxígeno molecular consumido por unidad de volumen del medio de reacción (36) por unidad de tiempo (p.ej., kilogramos de oxígeno molecular consumidos por metro cúbico por hora). Por razones de costes de capital y consumo oxidativo de disolvente, entre otras, se prefiere generalmente realizar la reacción con una alta STR de oxígeno. Sin embargo, realizar la reacción a  
45 una STR de oxígeno cada vez más alta reduce eventualmente la calidad o rendimiento de la oxidación parcial. Sin ligarse a teoría alguna, parece que esto se relaciona posiblemente con la tasa de transferencia de oxígeno molecular desde la fase gaseosa al líquido del área superficial interfásica y por ello al líquido bruto. Una STR de oxígeno demasiado alta conduce posiblemente a un contenido de oxígeno disuelto demasiado bajo en la fase líquida bruta del medio de reacción.

50 La STR de oxígeno media global se define en la presente memoria con el peso de todo el oxígeno consumido en todo el volumen de medio de reacción (36) por unidad de tiempo (p.ej., kilogramos de oxígeno molecular consumido por metro cúbico por hora). El reactor de oxidación primaria (20) es particularmente útil cuando la STR de oxígeno media global está en el intervalo de 25 kilogramos por metro cubico por hora a 400 kilogramos por metro cubico por  
55 hora, más preferiblemente en el intervalo de 30 kilogramos por metro cubico por hora a 250 kilogramos por metro cubico por hora, todavía más preferiblemente de 35 kilogramos por metro cubico por hora a 150 kilogramos por metro cubico por hora y lo más preferiblemente en el intervalo de 40 kilogramos por metro cubico por hora a 100 kilogramos por metro cubico por hora.

- Durante la oxidación en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere que la relación de caudal másico de disolvente total (tanto de las corrientes de alimentación como de reflujo) a caudal másico de compuesto aromático que entra en la zona de reacción (28) se mantenga en el intervalo de 2:1 a 50:1, más preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 40:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 7,5:1 a 25:1. Preferiblemente, la relación de caudal másico de disolvente introducido como parte de la corriente de reflujo se mantiene en el intervalo de 0,5:1 a nada de flujo de corriente de reflujo en absoluto, más preferiblemente en el intervalo de 0,5:1 a 4:1, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 2:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,25:1 a 1,5:1.
- 10 Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere introducir la corriente de oxidante en el reactor de oxidación primaria (20) en una cantidad que proporcione oxígeno molecular algo por encima de la demanda estequiométrica de oxígeno. La cantidad de oxígeno molecular en exceso requerida para los mejores resultados con un compuesto aromático particular afecta a la economía global de la oxidación en fase líquida. Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere que la relación de caudal másico de corriente de oxidante a caudal másico de compuesto aromático oxidable (p.ej., para-xileno) que entra en el reactor (20) se mantenga en el intervalo de 0,5:1 a 20:1, más preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 10:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 2:1 a 6:1.
- 15 Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo introducidas en el reactor de oxidación primaria (20) forman cooperativamente al menos una porción del medio de reacción multifásico (36). El medio de reacción (36) es preferiblemente un medio trifásico que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. Como se menciona anteriormente, la oxidación del compuesto aromático (p.ej., para-xileno) tiene lugar predominantemente en la fase líquida del medio de reacción (36). Por tanto, la fase líquida del medio de reacción (36) comprende oxígeno disuelto y el compuesto aromático. La naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación que tiene lugar en el reactor de oxidación primaria (20) causa que se evapore/vaporice una porción del disolvente (p.ej., ácido acético y agua) introducida a través de las entradas de alimentación (32a,b,c,d). Por tanto, la fase gaseosa del medio de reacción (36) en el reactor (20) está formada principalmente por disolvente vaporizado y una porción no reaccionada no disuelta de la corriente de oxidante.
- 20 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, dichas estructuras de intercambio de calor pueden ser indeseables en el reactor de la invención y proceso descritos en la presente memoria. Por tanto, se prefiere que el reactor de oxidación primaria (20) no incluya sustancialmente superficies en contacto con el medio de reacción (36) ni que exhiban un flujo térmico de tiempo promediado en tiempo mayor de 30.000 vatios por metro cuadrado. Además, se prefiere retirar menos de un 50 % del calor de reacción promediado en tiempo del medio de reacción (36) por superficies de intercambio de calor, más preferiblemente retirar menos de un 30 % del calor de reacción por superficies de intercambio de calor y lo más preferiblemente retirar menos de un 10 % del calor de reacción por superficies de intercambio de calor.
- 25 La concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción (36) es un equilibrio dinámico entre la tasa de transferencia de masa de la fase gaseosa y la tasa de consumo de reactivo en la fase líquida (es decir, no se fija simplemente por la presión parcial de oxígeno molecular en la fase gaseosa de suministro, aunque este es un factor en la tasa de suministro de oxígeno disuelto y afecta a la concentración superior limitante de oxígeno disuelto). La cantidad de oxígeno disuelto varía localmente, siendo mayor cerca de las interfases de burbujas. 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 del mezclado de gas y líquido respecto a las tasas de consumo químico. En el diseño para hacer coincidir apropiadamente el suministro y la demanda de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción (36), se prefiere mantener la concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del medio de reacción (36) por encima de 1 ppm molar, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 1.000 ppm molar, todavía más preferiblemente en el intervalo de 8 a 500 ppm molar y lo más preferiblemente en el intervalo de 12 a 120 ppm molar.
- 30 La reacción de oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) es preferiblemente una reacción de precipitación que genera sólidos. Más preferiblemente, la oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) causa que al menos un 10 % en peso del compuesto aromático (p.ej., para-xileno) introducido en la zona de reacción (28) forme el compuesto ácido policarboxílico sólido (p.ej., partículas de ácido tereftálico bruto) en el medio de reacción (36). Todavía más preferiblemente, la oxidación en fase líquida causa que al menos un 50 % en peso del compuesto aromático forme el compuesto ácido policarboxílico sólido en el medio

- de reacción (36). Lo más preferiblemente, la oxidación en fase líquida causa que al menos un 90 % en peso del compuesto aromático forme el ácido policarboxílico sólido en el medio de reacción (36). Se prefiere que la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) sea mayor de un 3 % en peso con base promediada en tiempo y promediada en volumen. Más preferiblemente, la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) se mantiene en el intervalo de 5 a 40 % en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo de 10 a 35 % en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30 % en peso. Se prefiere que esté presente en el medio de reacción (36) una porción sustancial del producto ácido policarboxílico (p.ej., ácido tereftálico) producido en el reactor de oxidación primaria (20) como sólidos, en contraposición al resto disuelto en la fase líquida del medio de reacción (36). La cantidad de producto ácido policarboxílico en fase sólida presente en el medio de reacción (36) es preferiblemente al menos un 25 % en peso del producto ácido policarboxílico total (fases sólida y líquida) en el medio de reacción (36), más preferiblemente al menos un 75 % en peso del producto ácido policarboxílico total en el medio de reacción (36) y lo más preferiblemente al menos un 95 % en peso del producto ácido policarboxílico 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 la operación en estado sustancialmente estacionario de la oxidación primaria (20) durante un periodo sustancialmente continuo de tiempo, no a la operación de arranque, cierre o subóptima del reactor de oxidación primaria (20). La cantidad de sólidos en el medio de reacción (36) se determina mediante un procedimiento gravimétrico. En este procedimiento gravimétrico, se extrae una porción representativa de suspensión del medio de reacción y se pesa. En condiciones que mantienen efectivamente el reparto sólido-líquido global presente en el medio de reacción, se retira el líquido libre de la porción de sólidos por sedimentación o filtración, efectivamente sin pérdida de sólidos precipitados y con menos de un 10 % de la masa líquida inicial restante en la porción de sólidos. El líquido restante en los sólidos se evapora hasta sequedad, efectivamente sin sublimación de sólidos. Se pesa la porción restante de los sólidos. La relación en peso de la porción de sólidos a peso de la porción original de suspensión es la fracción de sólidos, expresada típicamente como un porcentaje.
- 25 La reacción de precipitación llevada a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) puede causar incrustación (es decir, acumulación de sólidos) sobre la superficie de ciertas estructuras rígidas que están en contacto con el medio de reacción (36). Por tanto, en una realización, se prefiere que el reactor de oxidación primaria (20) no incluya sustancialmente ninguna estructura interna de intercambio de calor, agitación o deflexión en la zona de reacción (28), porque dichas estructuras tendrían tendencia a la incrustación. Si están presentes estructuras internas en la zona de reacción (28) es deseable evitar estructuras internas que tengan superficies externas que incluyan una cantidad significativa de área superficial plana orientada hacia arriba, porque dichas superficies planas orientadas hacia arriba tendrían una alta tendencia a la incrustación. Por tanto, si está presente cualquier estructura interna en la zona de reacción (28), se prefiere que menos de un 20 % del área superficial externa expuesta orientada hacia arriba de dichas estructuras internas esté formada por superficies sustancialmente planas inclinadas menos de 15 ° de la horizontal. Se hace referencia a las estructuras internas con este tipo de configuración en la presente memoria como que tienen una configuración "sin incrustación".

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, la configuración física del reactor de oxidación primaria (20) ayuda a proporcionar una oxidación optimizada del compuesto aromático (p.ej., para-xileno) con una generación mínima de impurezas. Se prefiere que la sección de reacción alargada (24) de la carcasa de recipiente (22) incluya un cuerpo principal sustancialmente cilíndrico (46) y una cabeza inferior (48). El extremo superior de la zona de reacción (28) se define por un plano horizontal (50) que se extiende a través de la parte superior del cuerpo principal cilíndrico (46). El extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) se define por la menor superficie interna de la cabeza inferior (48). Típicamente, el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) está localizado próximo a la abertura de la salida de suspensión (38). Por tanto, la zona de reacción alargada (28) definida en el reactor de oxidación primaria (20) tiene una longitud máxima "L" medida desde el extremo superior (50) al extremo inferior (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 preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 metros, más preferiblemente en el intervalo de 25 a 50 metros. La zona de reacción (28) tiene un diámetro máximo (anchura) "D" que es típicamente igual al diámetro interno máximo del cuerpo principal cilíndrico 46. El diámetro máximo "D" de la zona de reacción 28 está preferiblemente en el intervalo de 1 a 12 metros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 metros, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3,1 a 9 metros y lo más preferiblemente en el intervalo de 4 a 8 metros. En una realización preferida, la zona de reacción (28) tiene una relación de longitud a diámetro "L:D" en el intervalo de 6:1 a 30:1. Todavía más preferiblemente, la zona de reacción (28) tiene una relación de L:D en el intervalo de 8:1 a 20:1. Lo más preferiblemente, la zona de reacción (28) tiene una relación de L:D en el intervalo de 9:1 a 15:1.

Como se discute anteriormente, la zona de reacción (28) del reactor de oxidación primaria (20) recibe un medio de

reacción multifásico (36). El medio de reacción (36) tiene un extremo inferior 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 la zona de reacción (28) en una localización vertical donde los contenidos de la zona de reacción (28) pasan de un estado continuo en fase gaseosa a un estado continuo en fase líquida. La superficie superior (44) está preferiblemente colocada en la localización vertical donde la retención de gas promediada en tiempo local de un corte horizontal fino de los contenidos de la zona de reacción (28) es de 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 típicamente igual al diámetro máximo "D" del cuerpo principal cilíndrico (46). Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere mantener a H de aproximadamente un 60 a aproximadamente un 120 % de L, más preferiblemente de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 110 % de L y lo más preferiblemente de 85 a 100 % de L. En una realización preferida, el medio de reacción (36) tiene una relación de alto-ancho "H:W" mayor de aproximadamente 3:1. Más preferiblemente, el medio de reacción (36) tiene una relación de H:W de 7:1 a 25:1. Todavía más preferiblemente, el medio de reacción (36) tiene una relación de H:W en el intervalo de 8:1 a 20:1. Lo más preferiblemente, el medio de reacción (36) tiene una relación de H:W en el intervalo de 9:1 a 15:1. En una realización de la invención,  $L=H$  y  $D=W$ , de modo que las diversas dimensiones o relaciones proporcionadas en la presente memoria para L y D se aplican también a H y W, y viceversa.

Las relaciones L:D y H:W relativamente altas proporcionadas de acuerdo con una realización pueden contribuir a varias ventajas importantes del sistema de la invención. Como se discute con más detalle a continuación, se ha descubierto que las relaciones altas de L:D y H:W, así como ciertos otros rasgos discutidos a continuación, pueden promover gradientes verticales beneficiosos en las concentraciones de oxígeno molecular y/o compuesto aromático (p.ej., para-xileno) en el medio de reacción (36). Al contrario que los conocimientos convencionales, que favorecerían un medio de reacción bien mezclado con concentraciones relativamente uniformes a lo largo, se ha descubierto que el escalonamiento vertical de las concentraciones de oxígeno y/o compuesto aromático facilita una reacción de oxidación más efectiva y económica. Minimizar las concentraciones de oxígeno y compuesto aromático cerca de la parte superior del medio de reacción (36) puede ayudar a evitar la pérdida de oxígeno no reaccionado y compuesto aromático no reaccionado a través de la salida de gases superior (40). Sin embargo, si las concentraciones de compuesto aromático y oxígeno no reaccionado son bajas a lo largo del medio de reacción (36), entonces la tasa y/o selectividad de la oxidación se reducen. Por tanto, se prefiere que las concentraciones de oxígeno molecular y/o compuesto aromático sean significativamente mayores cerca de la parte inferior del medio de reacción (36) que cerca de la parte superior del medio de reacción (36).

Además, las altas relaciones L:D y H:W causan que la presión en la parte inferior del medio de reacción (36) sea sustancialmente mayor que la presión en la parte superior del medio de reacción (36). Este gradiente de presión vertical es el resultado de la altura y densidad del medio de reacción (36). Es una ventaja de este gradiente de presión vertical que la presión elevada en la parte inferior del recipiente impulse más solubilidad de oxígeno y transferencia de masa que las conseguibles de otro modo a temperaturas y presiones de cabeza comparables en reactores superficiales. Por tanto, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo a menores temperaturas que las que se requerirían en un recipiente más superficial. Cuando se usa el reactor de oxidación primaria (20) para la oxidación parcial de para-xileno hasta ácido tereftálico bruto (CTA), la capacidad de funcionar a menores temperaturas de reacción con las mismas o mejores tasas de transferencia de masa de oxígeno tiene una serie de ventajas. Por ejemplo, la oxidación a baja temperatura de para-xileno reduce la cantidad de disolvente quemado durante la reacción. Como se discute con más detalle a continuación, la oxidación a baja temperatura favorece también la formación de partículas de CTA pequeñas, de alta área superficial, unidas débilmente y fácilmente disueltas, que pueden someterse a técnicas de purificación más económicas que las partículas de CTA grandes de baja área superficial y densas producidas por procesos de oxidación a alta temperatura convencionales.

Durante la oxidación primaria en el reactor (20), se prefiere mantener la temperatura del medio de reacción (36) promediada en tiempo y promediada en volumen en el intervalo de 125 a 200 °C, más preferiblemente en el intervalo de 140 a 180 °C y lo más preferiblemente en el intervalo de 150 a 170 °C. La presión de cabeza por encima del medio de reacción 36 se mantiene preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 bar manométrico (barg), más preferiblemente en el intervalo de 2 a 12 barg y lo más preferiblemente en el intervalo de 4 a 8 barg. Preferiblemente, la diferencia de presión entre la parte superior del medio de reacción (36) y la parte inferior del medio de reacción (36) está en el intervalo de 0,4 a 5 bar, más preferiblemente la diferencia de presión está en el intervalo de 0,7 a 3 bar y lo más preferiblemente la diferencia de presión es de 1 a 2 bar. Aunque se prefiere generalmente mantener la presión de cabeza por encima del medio de reacción (36) a un valor relativamente constante, una realización de la

presente invención contempla aplicar pulsos de presión de cabeza para facilitar un mezclado y/o transferencia de masas mejorado en el medio de reacción (36). Cuando se aplican pulsos de presión de cabeza, se prefiere que los pulsos de presión estén en el intervalo entre 60 a 140 % de la presión de cabeza del estado estacionario enumerada en la presente memoria, más preferiblemente entre 85 y 115 % de la presión de cabeza del estado estacionario enumerada en la presente memoria y lo más preferiblemente entre 95 y 105 % de la presión de cabeza del estado estacionario enumerada en la presente memoria.

Es una ventaja adicional de la alta relación de L:D de la zona de reacción (28) que puede contribuir a un aumento de la velocidad superficial media del medio de reacción 36. El término "velocidad superficial" y "velocidad gaseosa superficial", como se usa en la presente memoria con referencia al medio de reacción (36), denotará el caudal volumétrico de la fase gaseosa del medio de reacción (36) a una elevación en el reactor dividido entre el área de sección transversal horizontal del reactor a esa elevación. La velocidad superficial aumentada proporcionada por la alta relación de L:D de la zona de reacción (28) puede promover el mezclado local y aumentar la retención de gas del medio de reacción (36). Las velocidades superficiales promediadas en tiempo del medio de reacción (36) a la altura de un cuarto, media altura y/o tres cuartos de altura del medio de reacción (36) son preferiblemente mayores de aproximadamente 0,3 metros por segundo, más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 5 metros por segundo, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 4 metros por segundo y lo más preferiblemente en el intervalo de 1 a 3 metros por segundo.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, la sección de desprendimiento (26) del reactor de oxidación primaria (20) es simplemente una porción ampliada de la carcasa de recipiente (22) localizada inmediatamente por encima de la sección de reacción (24). La sección de desprendimiento (26) reduce la velocidad de la fase gaseosa de flujo ascendente en el reactor de oxidación primaria (20) a medida que la fase gaseosa sube por encima de la superficie superior (44) del medio de reacción (36) y se acerca a la salida de gases (40). Esta reducción de la velocidad ascendente de la fase gaseosa ayuda a facilitar la retirada de líquidos y/o sólidos atrapados en la fase gaseosa de flujo ascendente y reduce así la pérdida indeseable de ciertos componentes presentes en la fase líquida del medio de reacción (36).

La sección de desprendimiento (26) incluye preferiblemente una pared de transición generalmente frustocónica (54), una pared lateral ancha generalmente cilíndrica (56) y una cabeza superior (58). El extremo inferior estrecho de la pared de transición (54) se acopla con 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 con la parte inferior de la pared lateral ancha (56). Se prefiere que la pared de transición (54) se extienda hacia arriba y hacia afuera desde su extremo inferior estrecho a un ángulo en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 grados de la vertical, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 grados de la vertical y lo más preferiblemente en el intervalo de 15 a 45 grados de la vertical. La pared lateral ancha (56) tiene un diámetro máximo "X" que es generalmente mayor que el diámetro máximo "D" de la sección de reacción (24), aunque cuando la porción superior de la sección de reacción (24) tiene un diámetro menor que el diámetro máximo global de la sección de reacción (24), entonces X puede ser realmente menor que D. En una realización preferida de la presente invención, la relación de diámetro de la pared lateral ancha (56) a 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 preferiblemente en el intervalo de 1,1:1 a 2:1. La cabeza superior (58) está acoplada con la parte superior de la pared lateral ancha (56). La cabeza superior (58) es preferiblemente un miembro de cabeza generalmente elíptico que define una abertura central que permite escapar al gas de la zona de desprendimiento (30) a través de la salida de gases (40). Como alternativa, la cabeza superior 58 puede ser de cualquier forma, incluyendo cónica. La zona de desprendimiento 30 tiene una altura máxima "Y" medida desde la parte superior (50) de la zona de reacción (28) a la porción más alta de la zona de desprendimiento (30). La relación de longitud de la zona de reacción (28) a altura de la zona de desprendimiento (30). "L:Y" está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 24:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 20:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 4:1 a 16:1.

Haciendo referencia ahora a las FIG. 1-5, se discutirá con más detalle la localización y configuración del rociador de oxidante (34). Las FIG. 2 y 3 muestran que el rociador de oxidante (34) puede incluir un miembro de anillo (60) 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 girar entonces descendientemente como se muestra en la FIG. 2. Como alternativa, un conducto de entrada de oxidante puede entrar en el recipiente por debajo del miembro de anillo (60) o aproximadamente en el mismo plano horizontal que el miembro de anillo (60). Cada conducto de entrada de oxidante (64a,b) incluye un primer extremo acoplado con una entrada de oxidante (66a,b) respectiva formada en la carcasa de recipiente (22) y un segundo extremo acoplado

fluidamente con el miembro de anillo (60). El miembro de anillo (60) está preferiblemente formado por conductos, más preferiblemente por una pluralidad de secciones de conductos rectos y lo más preferiblemente una pluralidad de secciones de tubería rectas acopladas rígidamente entre sí formando un anillo poligonal tubular. Preferiblemente, el miembro de anillo (60) está formado por al menos 3 secciones de tubería rectas, más preferiblemente de 6 a 10 secciones de tubería y lo más preferiblemente 8 secciones de tubería. Por consiguiente, cuando el miembro de anillo (60) está formado por 8 secciones de tubería, tiene generalmente configuración octogonal. Se prefiere que las secciones de tubería que constituyen los conductos de entrada de oxidante (64a,b) y el miembro de anillo (60) tengan un diámetro nominal mayor de aproximadamente 0,1 metros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 metros y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 1 metros.

10 Como se ilustra quizás mejor en la FIG. 3, se prefiere no formar sustancialmente aberturas en la porción superior del anillo rociador (60).

Como se ilustra quizás mejor en las FIG. 4 y 5, la porción inferior del anillo rociador de oxidante (60) presenta una pluralidad de aberturas de oxidante (68). Las aberturas de oxidante (68) están preferiblemente configuradas de tal modo que al menos aproximadamente un 1 % del área abierta total definida por las aberturas de oxidante (68) esté localizada por debajo de la línea central (64) (FIG. 5) del miembro de anillo (60), mientras que la línea central (64) está localizada a la elevación del centroide volumétrico del miembro de anillo (60). Más preferiblemente, al menos aproximadamente un 5 % del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está localizada por debajo de la línea central (64), estando al menos aproximadamente un 2 % del área abierta total definida por las aberturas (68) que descargan la corriente de oxidante en dirección generalmente descendente dentro de aproximadamente 30 ° de la vertical. Todavía más preferiblemente, al menos aproximadamente un 20 % del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está localizada por debajo de la línea central (64), estando al menos aproximadamente un 10 % del área abierta total definida por las aberturas (68) que descargan la corriente de oxidante en dirección generalmente descendente dentro de aproximadamente 30 ° de la vertical. Lo más preferiblemente, al menos aproximadamente un 75 % del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está localizada por debajo de la línea central (64), estando al menos aproximadamente un 40 % del área abierta total definida por las aberturas (68) que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente dentro de 30 ° de la vertical. La fracción del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) que están localizadas por encima de la línea central (64) es preferiblemente menor de aproximadamente un 75 %, más preferiblemente menor de aproximadamente un 50 %, todavía más preferiblemente menor de aproximadamente un 25 % y lo más preferiblemente menor de un 5 %.

Como se ilustra en las FIG. 4 y 5, las aberturas de oxidante (68) incluyen aberturas descendentes (68a) y aberturas sesgadas (68b). Las aberturas descendentes (68a) se configuran para descargar la corriente de oxidante generalmente descendentemente a un ángulo dentro de aproximadamente 30 ° de la vertical, más preferiblemente dentro de aproximadamente 15 ° de la vertical y lo más preferiblemente dentro de 5 ° de la vertical. Haciendo referencia ahora de nuevo a la FIG. 5, las aberturas sesgadas (68b) se configuran para descargar la corriente de oxidante generalmente hacia fuera y descendentemente a un ángulo "A" que está en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 ° de la vertical, más preferiblemente el ángulo A está en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 ° de la vertical y lo más preferiblemente el ángulo A está en el intervalo de 40 a 50 ° de la vertical.

Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas de oxidante (68) tengan aproximadamente el mismo diámetro. El diámetro de las aberturas de oxidante (68) está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 milímetros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 120 milímetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 8 a 60 milímetros. El número total de aberturas de oxidante (68) en el miembro de anillo (60) se selecciona para satisfacer los criterios de baja caída de presión detallados a continuación. Preferiblemente, el número total de aberturas de oxidante (68) formadas en el miembro de anillo (60) es de al menos aproximadamente 10, más preferiblemente el número total de aberturas de oxidante (68) está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 y lo más preferiblemente el número total de aberturas de oxidante (68) está en el intervalo de 40 a 100.

Aunque las FIG. 1-5 ilustran una configuración muy específica para el rociador de oxidante (34), se señala ahora que pueden emplearse una variedad de configuraciones de rociador de oxidante para conseguir las ventajas descritas en la presente memoria. Por ejemplo, un rociador de oxidante no tiene que tener necesariamente la configuración de miembro de anillo octogonal ilustrada en las FIG. 1-5. En lugar de ello, es posible formar un rociador de oxidante con cualquier configuración del conducto o conductos de flujo que emplee una pluralidad de aberturas espaciadas para descargar la corriente de oxidante. El tamaño, número y dirección de descarga de las aberturas de oxidante en el conducto de flujo están preferiblemente dentro de los intervalos afirmados anteriormente. Además, el rociador de

oxidante se configura preferiblemente para proporcionar la distribución azimutal y radial del oxígeno molecular descrita anteriormente.

Independientemente de la configuración específica del rociador de oxidante (34), se prefiere configurar físicamente y  
 5 hace funcionar el rociador de oxidante de manera que se minimice la caída de presión asociada a la descarga de la corriente de oxidante del conducto o conductos de flujo a través de las aberturas de oxidante y a la zona de reacción. Dicha caída de presión se calcula como la presión estática promediada en tiempo de la corriente de oxidante dentro del conducto de flujo en las entradas de oxidante (66a,b) del rociador de oxidante menos la presión estática promediada en tiempo en la zona de reacción a la elevación donde la mitad de la corriente de oxidante se  
 10 introduce por encima de esa localización vertical y la mitad de la corriente de oxidante se introduce por debajo de esa localización vertical. En una realización preferida de la presente invención, la caída de presión promediada en tiempo asociada a la descarga de la corriente de oxidante del rociador de oxidante es menor de aproximadamente 0,3 megapascuales (MPa), más preferiblemente menor de aproximadamente 0,2 MPa, todavía más preferiblemente menor de aproximadamente 0,1 MPa y lo más preferiblemente menor de 0,05 MPa.

15 Opcionalmente, puede proporcionarse un aclarado continuo o intermitente del rociador de oxidante (34) con un líquido (p.ej., ácido acético, agua y/o para-xileno) para prevenir la incrustación del rociador de oxidante con sólidos. Cuando se emplea dicho aclarado líquido, se prefiere pasar una cantidad efectiva del líquido (es decir, no solo la cantidad mínima de gotitas líquidas que podrían estar naturalmente presentes en la corriente de oxidante) a través  
 20 del rociador de oxidante y fuera de las aberturas de oxidante durante al menos un periodo de más de un minuto cada día. Cuando se descarga continua o periódicamente un líquido del rociador de oxidante (34), se prefiere que la relación de caudal másico promediado en tiempo del líquido a través del rociador de oxidante a caudal másico del oxígeno molecular a través del rociador 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  
 25 de 0,2:1 a 1:1.

En muchos reactores de columna de burbujas convencionales que contienen un medio de reacción multifásico, sustancialmente todo el medio de reacción localizado por debajo del rociador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción) tiene un valor muy bajo de retención de gas. Como es  
 30 conocido en la materia, "retención de gas" es simplemente la fracción de volumen de un medio multifásico que está en estado gaseoso. Puede hacerse referencia también a las zonas de baja retención de gas en un medio como zonas "no aireadas". En muchos reactores de columna de burbujas de suspensión convencionales, se localiza una porción significativa del volumen total del medio de reacción por debajo del rociador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción). Por tanto, una porción significativa del medio de  
 35 reacción presente en la parte inferior de los reactores de columna de burbujas convencionales está no aireada.

Se ha descubierto que minimizar la cantidad de zonas no aireadas en un medio de reacción sometido a oxidación en un reactor de columna de burbujas puede minimizar la generación de ciertos tipos de impurezas indeseables. Las zonas no aireadas de un medio de reacción contienen relativamente pocas burbujas oxidantes. Este bajo volumen  
 40 de burbujas oxidantes reduce la cantidad de oxígeno molecular disponible para disolución en la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, la fase líquida en una zona no aireada del medio de reacción tiene una concentración relativamente baja de oxígeno molecular. Estas zonas no aireadas privadas de oxígeno del medio de reacción tienen tendencia a promover reacciones secundarias indeseadas, en lugar de la reacción de oxidación deseada. Por ejemplo, cuando se oxida parcialmente para-xileno para formar ácido tereftálico, una disponibilidad de oxígeno  
 45 insuficiente en la fase líquida del medio de reacción puede causar la formación de cantidades indeseablemente altas de ácido benzoico y anillos aromáticos acoplados, en particular incluyendo moléculas coloreadas altamente indeseables tales como fluorenonas y antraquinonas.

De acuerdo con una realización, se lleva a cabo la oxidación en fase líquida en un reactor de columna de burbujas configurado y funcionando de tal manera que se minimice la fracción de volumen del medio de reacción con bajos  
 50 valores de retención de gas. Esta minimización de las zonas no aireadas puede cuantificarse repartiendo teóricamente todo el volumen del medio de reacción en 2.000 cortes horizontales discretos de volumen uniforme. Con la excepción de los cortes horizontales más alto y más bajo, cada corte horizontal es un volumen discreto limitado por sus lados por la pared lateral del reactor y limitado por su parte superior e inferior por planos  
 55 horizontales imaginarios. El corte horizontal más alto está limitado por su parte inferior por un plano horizontal imaginario y por su parte superior por la superficie superior del medio de reacción. El corte horizontal más bajo está limitado en su parte superior por un plano horizontal imaginario y en su parte inferior por el extremo inferior del recipiente. Una vez se ha repartido teóricamente el medio de reacción en 2.000 cortes horizontales discretos de igual volumen, puede determinarse la retención de gas promediada en tiempo y promediada en volumen de cada corte

horizontal. Cuando se emplea este procedimiento de cuantificación de la cantidad de zonas no aireadas, se prefiere que el número de cortes horizontales que tienen una retención de gas promediada en tiempo y promediada en volumen menor de 0,1 sea menor de 30, más preferiblemente menor de 15, todavía más preferiblemente menor de 6, aún más preferiblemente menor de 4 y lo más preferiblemente menor de 2. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tienen una retención de gas menor de 0,2 sea menor de 80, más preferiblemente menor de 40, todavía más preferiblemente menor de 20, aún más preferiblemente menor de 12 y lo más preferiblemente menor de 5. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tienen una retención de gas menor de 0,3 sea menor de 120, más preferiblemente menor de 80, todavía más preferiblemente menor de 40, aún más preferiblemente menor de 20 y lo más preferiblemente menor de 15.

10

Haciendo referencia de nuevo a las FIG. 1 y 2, se ha descubierto que colocar el rociador de oxidante (34) más abajo en la zona de reacción (28) proporciona varias ventajas, incluyendo la reducción de la cantidad de zonas no aireadas 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 introducir la mayoría (es decir, >50 % en peso) de la corriente de oxidante 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 preferiblemente, se introduce la mayoría de la corriente de oxidante en la zona de reacción (28) dentro de aproximadamente 0,02H, 0,018L y/o 0,2D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Lo más preferiblemente, se introduce la mayoría de la corriente de oxidante 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).

20

En la realización ilustrada en la FIG. 2, la distancia vertical "Y<sub>1</sub>" entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante superiores (68) del rociador de oxidante (34) es menor de aproximadamente 0,25H, 0,022L y/o 0,25D, de modo que sustancialmente toda la corriente de oxidante entra 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 preferiblemente, Y<sub>1</sub> es menor de aproximadamente 0,02H, 0,018L y/o 0,2D. Lo más preferiblemente, Y<sub>1</sub> es menor de 0,015H, 0,013L y/o 0,15D, pero mayor de 0,005H, 0,004L y/o 0,06D. La FIG. 2 ilustra una línea tangente (72) en la localización donde el borde inferior del cuerpo principal cilíndrico (46) de la carcasa de recipiente (22) se une con el borde superior de la cabeza inferior elíptica (48) de la carcasa de recipiente (22). Como alternativa, la cabeza inferior (48) puede ser de cualquier forma, incluyendo cónica, y la línea tangente se sigue definiendo como el borde inferior del cuerpo principal cilíndrico (46). La distancia vertical "Y<sub>2</sub>" entre la línea tangente (72) y la parte superior del rociador de oxidante (34) es preferiblemente de al menos aproximadamente 0,0012H, 0,001L y/o 0,01D; más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,005H, 0,004L y/o 0,05D y lo más preferiblemente de al menos 0,01H, 0,008L y/o 0,1D. La distancia vertical "Y<sub>3</sub>" entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante inferiores (70) del rociador de oxidante (34) es preferiblemente menor de aproximadamente 0,015H, 0,013L y/o 0,15D; más preferiblemente, menor de aproximadamente 0,012H, 0,01L y/o 0,1D y lo más preferiblemente menor de 0,01H, 0,008L y/o 0,075D, pero mayor de 0,003H, 0,002L y/o 0,025D.

Además de las ventajas proporcionadas por la minimización de las zonas no aireadas (es decir, zonas con baja retención de gas) en el medio de reacción (36), se ha descubierto que la oxidación puede mejorarse maximizando la retención de gas de todo el medio de reacción (36). El medio de reacción (36) tiene preferiblemente una retención de gas promediada en tiempo y promediada en volumen en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,55 a 0,70. Varios atributos físicos y operativos del reactor de oxidación primaria (20) contribuyen a la alta retención de gas discutida anteriormente. Por ejemplo, para un tamaño de reactor y flujo de corriente de oxidante dados, la alta relación de L:D de la zona de reacción (28) procura un menor diámetro que aumenta la velocidad superficial en el medio de reacción (36) lo que, a su vez, aumenta la retención de gas. Adicionalmente, el diámetro real de una columna de burbujas y la relación de L:D son conocidos por influir en la retención de gas media incluso para una velocidad superficial constante dada. Además, la minimización de las zonas no aireadas, particularmente en la parte inferior de la zona de reacción (28), contribuye a un valor de retención de gas aumentado. Además, la presión de cabeza y configuración mecánica del reactor de columna de burbujas puede afectar a la estabilidad operativa a las altas velocidades superficiales y valores de retención de gas divulgados en la presente memoria.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, se ha descubierto que puede proporcionarse una distribución mejorada del compuesto aromático (p.ej., para-xileno) en el medio de reacción (36) introduciendo la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) en múltiples localizaciones espaciadas verticalmente. Preferiblemente, la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la zona de reacción (28) a través de al menos 3 aberturas de alimentación, más preferiblemente al menos 4 aberturas de alimentación. Como se usa en la presente memoria,



el término “aberturas de alimentación” denotará aberturas donde se descarga la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) para mezclar con el medio de reacción (36). Se prefiere que al menos 2 de las aberturas de alimentación estén espaciadas verticalmente entre sí en al menos aproximadamente 0,5D, más preferiblemente al menos aproximadamente 1,5D y lo más preferiblemente al menos 3D. Sin embargo, se prefiere que la abertura de alimentación más alta esté verticalmente espaciada de la abertura de oxidación más baja en no más de aproximadamente 0,75H, 0,65L y/u 8D; más preferiblemente no más de aproximadamente 0,5H, 0,4L y/o 5D y lo más preferiblemente no más de 0,4H, 0,35L y/o 4D.

Aunque es deseable introducir la corriente de alimentación en fase líquida en múltiples localizaciones verticales, se ha descubierto también que se proporciona una distribución mejorada del compuesto aromático en el medio de reacción (36) si la mayoría de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Preferiblemente, se introduce al menos aproximadamente un 75 % en peso de la corriente de alimentación en fase líquida en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Lo más preferiblemente, se introduce al menos un 90 % en peso de la corriente de alimentación en fase líquida en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Además, se prefiere introducir al menos aproximadamente un 30 % en peso de la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) dentro de aproximadamente 1,5D de la localización vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). Esta localización vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción (28) está típicamente en la parte inferior del rociador de oxidante; sin embargo, se contemplan una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción (28) por una realización preferida de la presente invención. Preferiblemente, se introduce al menos aproximadamente un 50 % en peso de la alimentación en fase líquida dentro de aproximadamente 2,5D de la localización vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). Preferiblemente, se introduce al menos aproximadamente un 75 % en peso de la corriente de alimentación en fase líquida dentro de aproximadamente 5D de la localización vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción (28).

Cada abertura de alimentación define un área abierta a través de la cual se descarga la alimentación. Se prefiere que al menos aproximadamente un 30 % del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación esté localizada dentro de aproximadamente 1,5D de la localización vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 50 % del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está localizada dentro de aproximadamente 2,5D de la localización vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 75 % del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está localizada dentro de aproximadamente 5D de la localización vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción (28).

Haciendo 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 alineadas verticalmente a lo largo de un lado de la cubierta de recipiente (22). Estas aberturas de alimentación tienen preferiblemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. El reactor de oxidación primaria (20) está preferiblemente equipado con un sistema para controlar el caudal de la corriente de alimentación en fase líquida fuera de cada abertura de alimentación. Dicho sistema de control de flujo incluye preferiblemente una válvula de control de flujo (74a,b,c,d) para cada entrada de alimentación respectiva (32a,b,c,d). Además, se prefiere que el reactor de oxidación primaria (20) esté equipado con un sistema de control de flujo que deje introducir al menos una porción de la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada de al menos aproximadamente 2 metros por segundo, más preferiblemente al menos aproximadamente 5 metros por segundo, todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 6 metros por segundo y lo más preferiblemente en el intervalo de 8 a 20 metros por segundo. Como se usa en la presente memoria, el término “velocidad superficial de entrada” denota el caudal volumétrico promediado en tiempo de la corriente de alimentación fuera de la abertura de alimentación dividido entre el área de la abertura de alimentación. Preferiblemente, se introduce al menos aproximadamente un 50 % en peso de la corriente de alimentación en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada. Lo más preferiblemente, se introduce sustancialmente toda la corriente de alimentación en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada.

Haciendo referencia ahora a las FIG. 6 y 7, se ilustra un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28). En esta realización, se introduce la corriente de

alimentación en la zona de reacción (28) a cuatro diferentes elevaciones. Cada elevación está equipada con un sistema de distribución de alimentación respectivo (76a,b,c,d). Cada sistema de distribución de alimentación (76) incluye un conducto de alimentación principal (78) y un colector (80). Cada colector (80) está dotado de al menos dos salidas (82,84) acopladas con los conductos de inserción respectivos (86,88), que se extienden por la zona de reacción (28) de la carcasa de recipiente (22). Cada conducto de inserción (86,88) presenta una abertura de alimentación respectiva (87,89) para descargar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). Las aberturas de alimentación (87,89) tienen preferiblemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. Se prefiere que las aberturas de alimentación (87,89) de cada sistema de distribución de alimentación (76a,b,c,d) estén diametralmente opuestas para introducir la corriente de alimentación en la zona de reacción (28) en direcciones opuestas. Además, se prefiere que las aberturas de alimentación diametralmente opuestas (86,88) de los sistemas de distribución de alimentación adyacentes (76) estén orientadas a 90 ° de rotación entre sí. En el funcionamiento, se carga la corriente de alimentación en fase líquida con el conducto de alimentación principal (78) y subsiguientemente entra en el colector (80). El colector (80) distribuye la corriente de alimentación uniformemente para la introducción simultánea en lados opuestos del reactor (20) a través de las aberturas de alimentación (87,89).

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

Las FIG. 9-11 ilustran un sistema de distribución de alimentación alternativo (100). El sistema de distribución de alimentación (100) introduce la corriente de alimentación en fase líquida en una pluralidad de localizaciones espaciadas verticalmente y espaciadas lateralmente sin requerir múltiples penetraciones de la pared lateral del reactor de oxidación primaria (20). El sistema de introducción de alimentación (100) incluye generalmente un solo conducto de entrada (102), una cabeza (104), una pluralidad de tubos de distribución verticales (106), un mecanismo de apoyo lateral (108) y un mecanismo de apoyo vertical (110). El conducto de entrada (102) penetra en la pared lateral del cuerpo principal (46) de la carcasa de recipiente (22). El conducto de entrada (102) está acoplado fluidamente con la cabeza (104). La cabeza (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 espaciadas verticalmente (112a,b,c,d) para descargar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). El mecanismo de apoyo lateral (108) está acoplado con cada tubo de distribución (106) e inhibe el movimiento lateral relativo de los tubos de distribución (106). El mecanismo de apoyo vertical (110) está preferiblemente acoplado con el mecanismo de apoyo lateral (108) y con la parte superior del rociador de oxidante (34). El mecanismo de apoyo 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 de menos de aproximadamente 50 milímetros, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 milímetros y lo más preferiblemente de 4 a 15 milímetros. El espaciado vertical de las aberturas de alimentación (112) del sistema de distribución de alimentación (100) ilustrado en las FIG. 9-11 puede ser sustancialmente el mismo que se describe anteriormente con referencia al sistema de distribución de alimentación de la FIG. 1. Opcionalmente, las aberturas de alimentación pueden ser boquillas alargadas en lugar de simples orificios. Opcionalmente, pueden encontrarse uno o más aparatos de deflexión fuera del conducto de flujo y en la ruta de los fluidos que salen del mismo al medio de reacción. Opcionalmente, puede dimensionarse una abertura cerca de la parte inferior de un conducto de flujo para purgar los sólidos de dentro de un sistema de distribución de alimentación en fase líquida, continua o intermitentemente. Opcionalmente, pueden usarse dispositivos mecánicos tales como ensamblajes de charnela, válvulas de retención, válvulas de exceso de flujo, válvulas motorizadas y similares para evitar el acceso de sólidos durante problemas operativos o para descargar los sólidos acumulados del sistema de distribución de alimentación en fase líquida.

Se ha descubierto que los patrones de flujo del medio de reacción en muchos reactores de columna de burbujas pueden permitir una distribución azimutal desigual del compuesto aromático en el medio de reacción, especialmente cuando se introduce el compuesto aromático principalmente a lo largo de un lado del medio de reacción. Como se usa en la presente memoria, el término "azimutal" denotará un ángulo o espaciado alrededor del eje vertical de alargamiento de la zona de reacción. Como se usa en la presente memoria, "vertical" significará dentro de 45 ° de la vertical. En una realización, la corriente de alimentación que contiene el compuesto aromático (p.ej., para-xileno) se

introduce en la zona de reacción a través de una pluralidad de aberturas de alimentación espaciadas azimutalmente. Estas aberturas de alimentación espaciadas azimutalmente pueden ayudar a evitar regiones de concentraciones de compuesto aromático excesivamente altas y excesivamente bajas en el medio de reacción. Los diversos sistemas de introducción de alimentación ilustrados en las FIG. 6-11 son ejemplos de sistemas que proporcionan un espaciado  
5 azimutal apropiado de las aberturas de alimentación.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 7, para cuantificar la introducción espaciada azimutalmente de la corriente de alimentación en fase líquida en el medio de reacción, el medio de reacción puede repartirse teóricamente en cuatro cuadrantes azimutales verticales "Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>" de aproximadamente igual volumen. Estos cuadrantes  
10 azimutales "Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>" se definen por un par de planos verticales perpendiculares intersecantes imaginarios "P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>" que se extienden más allá de la dimensión vertical máxima y la dimensión radial máxima del medio de reacción. Cuando el medio de reacción está contenido en un recipiente cilíndrico, la línea de intersección de los planos verticales intersecantes imaginarios P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> será aproximadamente coincidente con la línea central vertical del cilindro, y cada cuadrante azimutal Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub> será generalmente un volumen vertical en forma de cuña que tiene  
15 una altura igual a la altura del medio de reacción. Se prefiere descargar una porción sustancial del compuesto aromático en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación localizadas en al menos dos cuadrantes azimutales diferentes.

En una realización preferida de la presente invención, se descarga no más de aproximadamente un 80 % en peso  
20 del compuesto aromático en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar localizadas en un solo cuadrante azimutal. Más preferiblemente, se descarga no más de aproximadamente un 60 % en peso del compuesto aromático en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar localizadas en un solo cuadrante azimutal. Lo más preferiblemente, se descarga no más de un 40 % en peso del compuesto aromático en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar localizadas  
25 en un solo cuadrante azimutal. Estos parámetros para la distribución azimutal del compuesto aromático se miden cuando los cuadrantes azimutales se orientan azimutalmente, de tal modo que se descargue la cantidad máxima posible de compuesto aromático en uno de los cuadrantes azimutales. Por ejemplo, si se descarga toda la corriente de alimentación en el medio de reacción a través de dos aberturas de alimentación que están espaciadas azimutalmente entre sí en 89 °, con fines de determinar la distribución azimutal en cuatro cuadrantes azimutales, se  
30 descarga el 100 % en peso de la corriente de alimentación en el medio de reacción en un solo cuadrante azimutal, porque los cuadrantes azimutales pueden orientarse azimutalmente de tal manera que ambas aberturas de alimentación estén localizadas en un solo cuadrante azimutal.

Además de las ventajas asociadas al espaciado azimutal apropiado de las aberturas de alimentación, se ha  
35 descubierto también que el espaciado radial apropiado de las aberturas de alimentación en un reactor de columna de burbujas puede ser también importante. Se prefiere descargar una porción sustancial del compuesto aromático introducido en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que estén radialmente espaciadas hacia adentro de la pared lateral del recipiente. Por tanto, en una realización de la presente invención, entra una porción sustancial del compuesto aromático en la zona de reacción a través de aberturas de alimentación localizadas en una  
40 "zona de alimentación radial preferida" que está espaciada hacia dentro de las paredes laterales verticales que definen la zona de reacción.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 7, la zona de alimentación radial preferida "FZ" puede tomar la forma de un cilindro vertical teórico centrado en la zona de reacción (28) y que tiene un diámetro externo "D<sub>o</sub>" de 0,9D, donde "D"  
45 es el diámetro de la zona de reacción (28). Por tanto, se define una corona circular externa "OA" que tiene un grosor de 0,05D entre la zona de alimentación radial FZ preferida y el interior de la pared lateral que define la zona de reacción (28). Se prefiere introducir poco o nada del compuesto aromático en la zona de reacción (28) a través de aberturas localizadas en esta corona circular externa OA.

50 En otra realización, se prefiere introducir poco o nada del compuesto aromático en el centro de la zona de reacción (28). Por tanto, como se ilustra en la FIG. 8, la zona de alimentación radial preferida FZ puede tomar la forma de una corona circular vertical teórica centrada en la zona de reacción (28), que tiene un diámetro externo D<sub>o</sub> de 0,9D y que tiene un diámetro interno D<sub>i</sub> de 0,2D. Por tanto, en esta realización, se "recorta" un cilindro interno IC que tiene un diámetro de 0,2D del centro de la zona de alimentación radial preferida FZ. Se prefiere introducir poco o nada de  
55 compuesto aromático en la zona de reacción (28) a través de las aberturas de alimentación localizadas en este cilindro interno IC.

En una realización preferida, se introduce una porción sustancial del compuesto aromático en el medio de reacción (36) a través de 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 preferiblemente, se descarga al menos aproximadamente un 25 % en peso del compuesto aromático en el medio de reacción (36) a través de aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida. Todavía más preferiblemente, se descarga al menos aproximadamente un 50 % en peso del compuesto aromático en el medio de reacción (36) a través de aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida. Lo más preferiblemente, se descarga al menos un 75 % en peso del compuesto aromático en el medio de reacción (36) a través de aberturas de alimentación localizadas en la zona de alimentación radial preferida
- 10 Aunque los cuadrantes azimutales teóricos y zona de alimentación radial preferida teórica ilustrados en las FIG. 7 y 8 se describen con referencia a la distribución de la corriente de alimentación en fase líquida, se ha descubierto que la distribución azimutal y radial apropiada de la corriente de oxidante en fase gaseosa puede proporcionar también ciertas ventajas. Por tanto, en una realización de la presente invención, la descripción de la distribución azimutal y radial de la corriente de alimentación en fase líquida proporcionada anteriormente se aplica también a la manera en
- 15 que se introduce la corriente de oxidante en fase gaseosa en el medio de reacción (36).

Haciendo referencia ahora a las FIG. 12 y 13, se ilustra un reactor de oxidación de columna de burbujas alternativo (200) que tiene una configuración de reactor en reactor. El reactor de oxidación (200) incluye un reactor externo (202) y un reactor interno (204), estando el reactor interno (204) al menos parcialmente dispuesto en el reactor externo (202). En una realización preferida, ambos reactores externo e interno (202) y (204) son reactores de columna de burbujas. Preferiblemente, el reactor externo 202 incluye un recipiente de reacción externo (206) y un rociador de oxidante externo (208), mientras que el reactor interno (204) incluye un recipiente de reacción interno (210) y un rociador de oxidante interno (212).

- 25 Aunque las FIG. 12 y 13 ilustran el recipiente de reacción interno (210) como dispuesto totalmente en el recipiente de reacción externo (206), es posible que el recipiente de reacción interno (210) esté solo parcialmente dispuesto en el recipiente de reacción externo (206). Sin embargo, se prefiere que al menos aproximadamente un 50, 90, 95 o 100 % de la altura del recipiente de reacción interno (210) esté localizado en el recipiente de reacción externo (206). Además, se prefiere que una porción de cada recipiente de reacción esté elevada por encima de una porción del otro
- 30 recipiente de reacción en al menos aproximadamente 0,01, 0,2, 1 o 2 veces el diámetro máximo del recipiente de reacción externo.

En una realización preferida, los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210) incluyen cada uno una pared lateral vertical que tiene una configuración generalmente cilíndrica. Preferiblemente, las paredes laterales verticales de los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210) son sustancialmente concéntricas y definen una corona circular entre ellas. El recipiente de reacción interno (210) está apoyado verticalmente en el recipiente de reacción interno (206), preferiblemente sobre todo por apoyos verticales entre las porciones inferiores de los recipientes respectivos. Además, el recipiente de reacción interno (210) puede estar apoyado por el recipiente de reacción externo (206) mediante una pluralidad de miembros de apoyo laterales (214) que se extienden entre la pared lateral

35 vertical de los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210). Preferiblemente, dichos miembros de apoyo laterales (214) tienen una configuración de no incrustación con una superficie plana orientada hacia arriba mínima, como se define anteriormente.

Aunque se prefiere que la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210) sea sustancialmente cilíndrica, es posible que ciertas porciones de la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210) sean cóncavas con respecto a una porción adyacente de la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, cualquier porción de la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210) que sea cóncava con respecto a una porción adyacente de la segunda zona de reacción (218) da cuenta de menos de aproximadamente un 25, 10, 5 o 0,1 % del área superficial total de la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210). Preferiblemente, la

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

- 55 El recipiente de reacción externo (206) define en el mismo una primera zona de reacción (216), mientras que el recipiente de reacción interno (210) define en el mismo una segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210) se alinean verticalmente de tal modo que el centroide volumétrico de la segunda zona de reacción (218) esté desplazado horizontalmente del centroide volumétrico de la primera zona de reacción (216) en menos de aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1 o 0,01 veces el diámetro horizontal

- máximo de la primera zona de reacción (216). Preferiblemente, la relación de área de sección transversal horizontal máxima de la primera zona de reacción (216) a la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,75:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,5:1, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,05:1 a 0,3:1. Preferiblemente, la relación de área de sección transversal horizontal de la segunda zona de reacción (218) a área de sección transversal horizontal de la corona circular definida entre los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210) es de al menos aproximadamente 0,02:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 2:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:1, donde el área de sección transversal se mide a  $\frac{1}{4}$  de altura,  $\frac{1}{2}$  altura y/o  $\frac{3}{4}$  de altura de la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 50, 70, 90 o 100 % del volumen de la segunda zona de reacción (218) está localizado en el recipiente de reacción externo (206). Preferiblemente, la relación de volumen de la primera zona de reacción (216) a volumen de la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1, y lo más preferiblemente en el intervalo de 8:1 a 30:1. Preferiblemente, la primera zona de reacción (216) tiene una relación de altura vertical máxima a diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1, más preferiblemente de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 20:1, y lo más preferiblemente en el intervalo de 9:1 a 15:1. Preferiblemente, la segunda zona de reacción (218) tiene una relación de altura vertical máxima a diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 100:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, y lo más preferiblemente en el intervalo de 3:1 a 30:1. Preferiblemente, el diámetro horizontal máximo de la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 metros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 metros y lo más preferiblemente en el intervalo de 1 a 3 metros. Preferiblemente, la altura vertical máxima de la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 metros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 metros y lo más preferiblemente en el intervalo de 10 a 30 metros. Preferiblemente, la relación de diámetro horizontal máximo de la segunda zona de reacción (218) a diámetro horizontal máximo de la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,8:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,6:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,2:1 a 0,5:1. Preferiblemente, la relación de altura vertical máxima de la segunda zona de reacción (218) a altura vertical máxima de la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 1:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,3:1 a 0,8:1. Cualquier parámetro (p.ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificado en la presente memoria para el recipiente de reacción externo (206) y accesorios se considera que se aplica también a la primera zona de reacción (216) definida por el recipiente de reacción externo (206), y viceversa. Además, cualquier parámetro especificado en la presente memoria para el recipiente de reacción interno (210) y accesorios se considera que se aplica también a la segunda zona de reacción (218) definida por el recipiente de reacción interno (210), y viceversa.
- 40 Durante el funcionamiento del reactor de oxidación (200), se somete en primer lugar un medio de reacción multifásico (220) a oxidación en una primera zona de reacción (216) y se somete entonces a oxidación en una segunda zona de reacción (218). Por tanto, durante el funcionamiento normal, una primera porción del medio de reacción (220a) se localiza en la primera zona de reacción (216), mientras que una segunda porción del medio de reacción (220b) se localiza en la segunda zona de reacción (218). Después de procesarse en la segunda zona de reacción (218), se extrae una fase en suspensión (concretamente, fases líquida y sólida) del medio de reacción (220b) de la segunda zona de reacción (218) y se descarga del reactor de oxidación (200) a través de la salida de suspensión (222) para procesamiento posterior subsiguiente.

- El reactor interno (204) comprende preferiblemente al menos una abertura de gas interna que permite descargar oxígeno molecular adicional en la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, se define una pluralidad de aberturas de gas internas por el rociador de oxidante interno (212). Las divulgaciones de rociador de oxidante (34) de las FIG. 1-5 se aplican también al rociador de oxidante interno (212) para tamaños y configuraciones de conducto, dimensionamiento y configuración de abertura, caída de presión operativa y aclarado líquido. Con gran diferencia, es preferible localizar el rociador de oxidante (212) relativamente más alto para usar la porción inferior del recipiente de reacción interno (210) como zona de desgasificación. Por ejemplo, las realizaciones divulgadas en la presente memoria para la oxidación de para-xileno para formar TPA proporcionan una tasa de reacción espaciotemporal disminuida en gran medida cerca de la parte inferior de la segunda zona de reacción (218), y esto mitiga los efectos de la desgasificación sobre la formación de impurezas. El recipiente de reacción interno (210) tiene una altura máxima "H". Se prefiere que al menos aproximadamente un 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total

definida por todas las aberturas de gas internas esté espaciada al menos  $0,05H_i$ ,  $0,1H_i$  o  $0,25H_i$  de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Se prefiere también que al menos aproximadamente un 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas esté espaciada menos de aproximadamente  $0,5H_i$ ,  $0,25H_i$  o  $0,1H_i$  por encima de la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas está espaciada al menos aproximadamente 1, 5 o 10 metros de la parte superior del recipiente de reacción interno (210) y al menos aproximadamente 0,5, 1 o 2 metros de la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). Se prefiere que al menos aproximadamente un 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas se comunique directamente con la segunda zona de reacción (218) y no se comunique directamente con la primera zona de reacción (216). Como se usa en la presente memoria, "área abierta" denota el área superficial mínima (plana o no plana) que bloquearía una abertura.

En general, la manera en que se introducen las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo en el reactor externo (202) y la manera en que funciona el reactor externo (202) son sustancialmente las mismas que las descritas anteriormente con referencia al reactor de oxidación primaria (20) de las FIG. 1-11. Sin embargo, es una diferencia entre el reactor externo (202) (FIG. 12 y 13) y el reactor de oxidación primaria (20) (FIG. 1-11) que el reactor externo (202) no incluye una salida que permita descargar directamente la fase de suspensión del medio de reacción (220a) del recipiente de reacción externo (206) para procesamiento posterior. En lugar de ello, el reactor de oxidación (200) requiere que la fase en suspensión del medio de reacción (220a) pase primero a través del reactor interno (204) antes de descargarse del reactor de oxidación (200). Como se menciona anteriormente, en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204), se somete el medio de reacción (220b) a oxidación adicional para ayudar a purificar las fases líquida y/o sólida del medio de reacción (220b).

En un proceso donde se alimenta para-xileno a la zona de reacción (216), la fase líquida del medio de reacción (220a) que sale de la primera zona de reacción (216) y entra en la segunda zona de reacción (218) contiene típicamente al menos algo de ácido para-toluico. Se prefiere que una porción sustancial del ácido para-toluico que entra en la segunda zona de reacción (218) se oxide en la segunda zona de reacción (218). Por tanto, se prefiere que la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) sea menor que la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) es menor de aproximadamente un 50, 10 o 5 % de la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218) es al menos de aproximadamente 250 ppmp, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 6.000 ppmp y lo más preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 4.000 ppmp. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) es menor de aproximadamente 1.000, 250 o 50 ppmp.

El recipiente de reacción interno (210) está equipado con al menos una abertura directa que permite al medio de reacción (220a/b) pasar directamente entre la zona de reacción (216) y la segunda zona de reacción (218). Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas directas en el recipiente de reacción interno (210) estén localizadas cerca de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 50, 75, 90 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas directas está espaciada menos de aproximadamente  $0,5H_i$ ,  $0,25H_i$  o  $0,1H_i$  de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Preferiblemente, menos de aproximadamente un 50, 25, 10 o 1 % del área abierta total definida por las aberturas directas en el recipiente de reacción interno (210) está espaciada más de aproximadamente  $0,5H_i$ ,  $0,25H_i$  o  $0,1H_i$  de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Lo más preferiblemente, la abertura directa definida por el recipiente de reacción interno (210) es una única abertura superior (224) localizada en el extremo superior del recipiente de reacción interno (210). La relación de área abierta de la abertura superior (224) a área de sección transversal horizontal máxima de la segunda zona de reacción (218) es preferiblemente de al menos aproximadamente 0,1:1, 0,2:1 o 0,5:1.

Durante el funcionamiento normal del reactor de oxidación (200), el medio de reacción (220) pasa de la primera zona de reacción (216) a través de la abertura o aberturas directas (p.ej., abertura superior (224)) al recipiente de reacción interno (210) y a la segunda zona de reacción (218). En la segunda zona de reacción (218), la fase en suspensión del medio de reacción (220b) transita en dirección generalmente descendente a través de la segunda zona de reacción (218), mientras que la fase gaseosa del medio de reacción (220b) transita en dirección generalmente

- ascendente. Preferiblemente, el recipiente de reacción interno (210) define al menos una abertura de descarga que permite que la fase en suspensión salga de la segunda zona de reacción (218). La fase en suspensión que sale de la abertura de descarga del recipiente de reacción interno (210) sale entonces del reactor de oxidación (200) a través de la salida de suspensión (222). Preferiblemente, la abertura de descarga está localizada en o cerca de la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 50, 75, 90 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de descarga en el recipiente de reacción interno (210) está localizada dentro de aproximadamente 0,5H<sub>i</sub>, 0,25H<sub>i</sub> o 0,1H<sub>i</sub> de la parte inferior del recipiente de reacción interno (210).
- 10 Como el medio de reacción (220b) se procesa en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204), se prefiere que la retención de gas del medio de reacción (220b) disminuya a medida que la fase en suspensión del medio de reacción (220b) fluye descendientemente a través de la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, la relación de retención de gas promediada en tiempo de medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218) a medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) es de al menos
- 15 aproximadamente 2:1, 10:1 o 25:1. Preferiblemente, la retención de gas promediada en tiempo de medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,55 a 0,7. Preferiblemente, la retención de gas promediada en tiempo de medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) es menor de aproximadamente 0,1, 0,05, o
- 20 0,02. Preferiblemente, la relación de retención de gas promediada en tiempo de medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) a medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) es mayor de aproximadamente 1:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 5:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,5:1 a 4:1, donde los valores de retención de gas se miden a cualquier altura de la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218), a cualquier correspondiente altura de la primera y segunda
- 25 zonas de reacción (216) y (218), a  $\frac{1}{4}$  de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a  $\frac{1}{2}$  altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a  $\frac{3}{4}$  de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a valores promedio de todas las alturas de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218). Preferiblemente, la retención de gas promediada en tiempo de la porción de medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,55 a 0,70, donde la retención de gas se mide a cualquier altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{4}$  de altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{2}$  altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{3}{4}$  de altura de la primera zona de reacción (216) y/o es un promedio de todas las alturas de la primera zona de reacción (216). Preferiblemente, la retención de gas promediada en tiempo de la porción del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,3, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,08 a 0,2, donde la retención de gas se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{4}$  de altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{2}$  altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{3}{4}$  de altura de la segunda zona de reacción (218) y/o es un promedio de todas las alturas de la segunda zona de reacción (218).
- 40 La temperatura del medio de reacción (220) es preferiblemente aproximadamente la misma en la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218). Preferiblemente, dicha temperatura está en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C y lo más preferiblemente en el intervalo de 150 a 170 °C. Sin embargo, se forman preferiblemente diferencias de
- 45 temperatura en la primera zona de reacción (216) que son las mismas que se divulgan en la presente memoria con referencia a la FIG. 28. Preferiblemente, existen también diferencias de temperatura de las mismas magnitudes en la segunda zona de reacción (218) y también entre la primera zona de reacción (216) y la segunda zona de reacción (218). Estos gradientes de temperatura adicionales se relacionan con la reacción química que aparece en la segunda zona de reacción (218), la introducción de oxidante adicional en la segunda zona de reacción (218) y las
- 50 presiones estáticas existentes en la segunda zona de reacción (218) en comparación con aquellas en la primera zona de reacción (216). Como se divulga anteriormente, la retención de burbujas es preferiblemente mayor en la primera zona de reacción (216) que en la segunda zona de reacción (218). Por tanto, a elevaciones menores de la abertura superior (224), la presión estática en la zona de reacción 216 es mayor que en la segunda zona de reacción (218). La magnitud de esta diferencia de presión depende de la magnitud de la densidad del líquido o suspensión y
- 55 de la diferencia en la retención de burbujas entre las dos zonas de reacción. La magnitud de esta diferencia de presión aumenta a elevaciones muy por debajo de la abertura superior (224).

En una realización, se introduce directamente una porción del compuesto aromático (p.ej., para-xileno) alimentado al reactor de oxidación (200) en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204). Sin embargo, se prefiere

introducir al menos aproximadamente un 90, 95, 99 o 100 % en moles del compuesto aromático total alimentado al reactor de oxidación (200) en la primera zona de reacción (216) (en lugar de la segunda zona de reacción (218)). Preferiblemente, la relación molar de cantidad de compuesto aromático introducida en la primera zona de reacción (216) a cantidad de compuesto aromático introducida en la segunda zona de reacción (218) es de al menos 5 aproximadamente 2:1, 4:1 o 8:1.

Aunque las FIG. 12 y 13 representan una configuración donde se introduce una porción del oxígeno molecular total alimentado al reactor de oxidación (200) en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204) a través del rociador de oxidante interno (212), se prefiere introducir la mayoría del oxígeno molecular total alimentado al reactor de oxidación (200) en la primera zona de reacción (216), introduciendo el resto en la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 70, 90, 95 o 98 % en moles del oxígeno molecular total alimentado al reactor de oxidación (200) se introduce en la primera zona de reacción (216). Preferiblemente, la relación molar de cantidad de oxígeno molecular introducida en la primera zona de reacción (216) a cantidad de oxígeno molecular introducida en la segunda zona de reacción (218) es de al menos aproximadamente 2:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 200:1, lo más preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 100:1. Aunque es posible alimentar directamente algo del disolvente y/o compuesto aromático (p.ej., para-xileno) a la segunda zona de reacción (218), se prefiere alimentar directamente a la segunda zona de reacción (218) menos de aproximadamente un 10, 5 o 1 % en peso de la cantidad total de disolvente y/o compuesto aromático alimentado al reactor de oxidación (200).

El volumen, tiempo de residencia y tasa espaciotemporal del medio (220a) en la primera zona de reacción (216) del recipiente de reacción externo (206) preferiblemente son sustancialmente mayores que el volumen, tiempo de residencia y tasa espaciotemporal del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) del recipiente de reacción interno (210). Por lo tanto, la mayoría del compuesto aromático (p.ej., para-xileno) alimentado al reactor de oxidación (200) se oxida preferiblemente en la primera zona de reacción (216). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 80, 90 o 95 % en peso de todo el compuesto aromático que se oxida en el reactor de oxidación (200) se oxida en la primera zona de reacción (216). Se prefiere que la velocidad superficial de gas promediada en tiempo del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) sea de al menos aproximadamente 0,2, 0,4, 0,8 o 1 metros por segundo, donde la velocidad superficial de gas se mide a cualquier altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{4}$  de altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{2}$  de altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{3}{4}$  de altura de la primera zona de reacción (216) y/o es un promedio de todas las alturas de la primera zona de reacción (216).

Aunque el medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) puede tener la misma velocidad superficial de gas que el medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216), se prefiere que la velocidad superficial de gas promediada en tiempo del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) sea menor que la velocidad superficial de gas promediada en tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218). Esta velocidad superficial de gas reducida en la segunda zona de reacción (218) se hace posible, por ejemplo, por la demanda reducida de oxígeno molecular en la segunda zona de reacción (218) en comparación con la primera zona de reacción (216). Preferiblemente, la relación de velocidad superficial de gas promediada en tiempo del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) a medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) es de al menos aproximadamente 1,25:1, 2:1 o 5:1, donde las velocidades superficiales de gas se miden a cualquier altura de la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218), a cualquier correspondiente altura de la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218), a  $\frac{1}{4}$  de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a  $\frac{1}{2}$  altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a  $\frac{3}{4}$  de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218) y/o son valores promedio de todas las alturas de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218). Preferiblemente, la velocidad superficial de gas promediada en tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) es menor de aproximadamente 0,2, 0,1 o 0,06 metros por segundo, donde la velocidad superficial de gas se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{4}$  de altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{2}$  altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{3}{4}$  de altura de la segunda zona de reacción (218) y/o es un promedio de todas las alturas de la segunda zona de reacción (218). Con estas velocidades superficiales de gas menores, puede hacerse que el flujo descendente de la fase en suspensión del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) se mueva direccionalmente hacia el flujo de pistón. Por ejemplo, durante la oxidación de para-xileno para formar TPA, el gradiente vertical relativo de concentración en fase líquida de ácido para-toluico puede ser mucho mayor en la segunda zona de reacción (218) que en la primera zona de reacción (216). Esto es a pesar de que la segunda zona de reacción (218) es una columna de burbujas que tiene mezclado axial de las composiciones líquida y en suspensión. La velocidad superficial promediada en tiempo de la fase en suspensión (sólido + líquido) y de la fase líquida del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218)



son preferiblemente menores de aproximadamente 0,2, 0,1 o 0,06 metros por segundo, donde la velocidad superficial se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción 218, a  $\frac{1}{4}$  de altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{2}$  altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{3}{4}$  de altura de la segunda zona de reacción (218) y/o es un promedio de todas las alturas de la segunda zona de reacción (218).

5

En una realización, el reactor de oxidación (200) funciona de una manera que permite la sedimentación de sólidos en el reactor interno (204). Si se desea sedimentación de sólidos, se prefiere que la velocidad superficial de gas promediada en tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) sea menor de aproximadamente 0,05, 0,03 o 0,01 metros por segundo. Además, si se desea sedimentación de sólidos, se prefiere que la velocidad superficial promediada en tiempo y promediada en volumen de las fases en suspensión y líquida del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) sea menor de aproximadamente 0,01, 0,005 o 0,001 metros por segundo.

Aunque es posible recircular de vuelta directamente a la zona de reacción (216) parte de la fase en suspensión que sale del reactor interno (204) sin procesamiento adicional posterior, se prefiere minimizar la recirculación directa del medio de reacción (220b) de las elevaciones menores de la segunda zona de reacción (218) a la primera zona de reacción (216). Preferiblemente, la masa de medio de reacción (220b) (fases sólida, líquida y gaseosa) que sale del 25 % inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218) y se recircula de vuelta directamente a la primera zona de reacción (216) sin procesamiento adicional posterior es menor de 10, 1 o 0,1 veces la masa (fases sólida, líquida y gaseosa) de medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) y después de ello se somete a procesamiento posterior. Preferiblemente, la masa de medio de reacción (220b) que sale del 50 % inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218) y se recircula de vuelta directamente a la primera zona de reacción (216) sin procesamiento adicional posterior es menor de 20, 2 o 0,2 veces la masa de medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) y después de ello se somete a procesamiento posterior. Preferiblemente, menos de aproximadamente un 50, 75 o 90 % en peso de la fase líquida de medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) a través de las aberturas en el 90, 60, 50 o 5 % inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218) se introduce en la primera zona de reacción (216) al cabo de 60, 20, 5 o 1 minutos después de salir de la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, la fase líquida del medio de reacción (220b) localizada en la segunda zona de reacción (218) tiene un tiempo de residencia promediado en masa en la segunda zona de reacción (218) de al menos aproximadamente 1 minuto, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 minutos y lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 minutos. Preferiblemente, menos de aproximadamente un 50, 75 o 90 % en peso de la fase líquida del medio de reacción (220a/b) introducido en la segunda zona de reacción (218) entra en la segunda zona de reacción (218) en el 90, 60 o 30 % inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218). Preferiblemente, menos de aproximadamente un 50, 75 o 90 % en peso de la fase líquida total del medio de reacción (220a/b) introducido como corriente de alimentación en fase líquida en la primera zona de reacción (216) entra en la primera zona de reacción (216) al cabo de 60, 20, 5 o 1 minutos después de extraerse de la segunda zona de reacción (218) a través de la salida de suspensión (222). Preferiblemente, al menos aproximadamente un 75, 90, 95 o 99 % en peso de la fase líquida del medio de reacción (220b) extraído de la segunda zona de reacción (218) sale de la segunda zona de reacción (218) a través de las aberturas en el 90, 60, 30 o 5 % inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218).

El diseño de reactor en reactor del reactor de oxidación (200) puede variar de muchos modos. Por ejemplo, el recipiente de reacción interno (210) puede tener una mayor altura que el recipiente de reacción externo (206) si el recipiente de reacción interno (210) se extiende por debajo del extremo inferior del recipiente de reacción externo (206). Los recipientes de reacción externos e internos (206) y (210) pueden ser cilíndricos, como se ilustra, o pueden tener otra forma. Los recipientes de reacción externos e internos (206) y (210) no tienen que ser axisimétricos, axialmente verticales ni concéntricos. La fase gaseosa que sale del reactor interno (204) puede encauzarse fuera del reactor de oxidación (200) sin entremezclarse con el medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216). Sin embargo, por seguridad antiincendios, es deseable limitar los volúmenes de bolsas de gas atrapado a menos de aproximadamente 10, 2 o 1 metros cúbicos. Además, la fase en suspensión que sale del reactor interno (204) no tiene que salir a través de una sola abertura de suspensión en la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). La fase en suspensión puede salir del reactor de oxidación (200) a través de una abertura lateral en una pared lateral a presión del reactor externo (202).

Haciendo referencia ahora a la FIG. 14, se ilustra un reactor de oxidación (300) que tiene una configuración de reactor en reactor y de diámetro escalonado. El reactor de oxidación primaria (300) comprende un reactor externo (302) y un reactor interno (304). El reactor externo (302) incluye un recipiente de reacción externo (306) que tiene una sección inferior ancha (306a) y una sección superior estrecha (306b). Preferiblemente, el diámetro de la sección superior estrecha (306b) es menor que el diámetro de la sección inferior ancha (306a). Con la excepción de la

configuración de diámetro escalonado del recipiente de reacción externo, el reactor de oxidación (300) de la FIG. 14 se configura y funciona sustancialmente de la misma manera que el reactor de oxidación (200) de las FIG. 12 y 13, descrito anteriormente.

5 Haciendo referencia ahora a la FIG. 15, se ilustra un sistema reactor (400) que comprende un reactor de oxidación primaria (402) y un reactor de oxidación secundaria (404). El reactor de oxidación primaria (402) se configura y funciona sustancialmente de la misma manera que el reactor externo (202) de las FIG. 12 y 13. El reactor de oxidación secundaria (404) se configura y funciona preferiblemente sustancialmente de la misma manera que el reactor interno (204) de las FIG. 12 y 13. Sin embargo, la diferencia principal entre el sistema reactor (400) de la FIG.  
10 15 y el reactor de oxidación (200) de las FIG. 12 y 13 es que el reactor de oxidación secundaria (404) del sistema reactor (400) está localizado fuera del reactor de oxidación primaria (402). En el sistema de reacción (400) de la FIG. 15, se emplea un conducto de entrada (405) para transferir una porción del medio de reacción (420) del reactor de oxidación primaria (402) al reactor de oxidación secundaria (404). Además, se usa un conducto de salida (407) para transferir los gases de cabeza de la parte superior del reactor de oxidación secundaria (404) al reactor de oxidación  
15 primaria (402).

Durante el funcionamiento normal del sistema de reacción (400), el medio de reacción multifásico (420) experimenta en primera lugar oxidación en una zona de reacción primaria (416) del reactor de oxidación primaria (402). Se extrae entonces el medio de reacción (420a) de la zona de reacción primaria (416) y se transfiere a una zona de reacción  
20 secundaria (418) a través del conducto (405). En la zona de reacción secundaria (418), se someten las fases líquida y/o sólida del medio de reacción (420b) a oxidación adicional. Se prefiere extraer al menos aproximadamente un 50, 75, 95 o 99 % en peso de las fases líquida y/o sólida de la zona de reacción primaria (416) para procesar en la zona de reacción secundaria (416). Los gases de cabeza salen por una salida de gases superior del reactor de oxidación secundaria (404) y se vuelven a transferir al reactor de oxidación primaria (402) a través del conducto (407). La fase  
25 en suspensión del medio de reacción (420b) sale de una salida de suspensión inferior (422) del reactor de oxidación secundaria (404) y se somete después de ello a procesamiento adicional más posterior.

El conducto de entrada (405) puede enlazar con el reactor de oxidación primaria (402) a cualquier altura. Aunque no se muestra en la FIG. 15, el medio de reacción (420) puede bombearse mecánicamente a la zona de reacción  
30 secundaria (418) si se desea. Sin embargo, es más preferible usar el desnivel (gravedad) para transferir el medio de reacción (420) de la zona de reacción primaria (416) a través del conducto de entrada (405) y a la zona de reacción secundaria (418). Por consiguiente, es preferible conectar el conducto de entrada (405) por un extremo con el 50, 30, 20 o 10 % superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción primaria (416). Preferiblemente, se enlaza el otro extremo del conducto de entrada 405 con el 30, 20, 10 o 5 % superior de la altura y/o volumen total de  
35 la zona de reacción secundaria (418). Preferiblemente, el conducto de entrada (405) es horizontal y/o inclinado descendentemente desde el reactor de oxidación primaria (402) hacia el reactor de oxidación secundaria (404). El conducto de salida (407) puede enlazarse con cualquier elevación del reactor de oxidación secundaria (404), pero es preferible conectar el conducto de salida (407) con el reactor de oxidación secundaria (404) por encima de la elevación de enlazamiento del conducto de entrada (405). Más preferiblemente, el conducto de salida (407) enlaza  
40 con la parte superior del reactor de oxidación secundaria (404). El conducto de salida (407) enlaza preferiblemente con el reactor de oxidación primaria (402) por encima de la elevación de enlazamiento del conducto de entrada (405). Más preferiblemente, el conducto de salida (407) enlaza con el 30, 20, 10 o 5 % superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción primaria (416). Preferiblemente, el conducto de salida (407) es horizontal y/o inclinado ascendentemente desde el reactor de oxidación secundaria (404) hacia el reactor de oxidación primaria  
45 (402). Aunque no se muestra en la FIG. 15, el conducto de salida (407) puede enlazarse también directamente con el conducto de salida de gases que extrae el efluente gaseoso de la parte superior del reactor de oxidación primaria (402). La extensión superior de la zona de reacción secundaria (416) puede estar por encima o por debajo de la extensión superior de la zona de reacción primaria (416) está dentro de 10 metros por encima, 50 metros por debajo, 2 metros por debajo a 40 metros  
50 por debajo o de 5 metros por debajo a 30 metros por debajo de la extensión superior de la zona de reacción secundaria (418). La salida de suspensión inferior (422) puede salir de cualquier elevación del reactor de oxidación secundaria (404), pero es preferible que la salida de suspensión inferior (422) esté conectada con el reactor de oxidación secundaria (404) por debajo de la elevación de enlazamiento del conducto de entrada (405). El punto de enlazamiento de la salida de suspensión inferior (422) está más preferiblemente ampliamente separado en elevación  
55 del punto de enlazamiento del conducto de entrada (405), con los dos enlazamientos separados por al menos aproximadamente un 50, 70, 90 o 95 % de la altura de la zona de reacción secundaria (418). Lo más preferiblemente, la salida de suspensión inferior (422) enlaza con la parte inferior del reactor de oxidación secundaria (404) como se muestra en la FIG. 15. La extensión inferior de la zona de reacción secundaria (418) puede estar elevada por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona de reacción primaria (416). Más preferiblemente,

la extensión inferior de la zona de reacción primaria (416) está elevada en aproximadamente 40, 20, 5 o 2 metros por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona de reacción secundaria (418).

Los parámetros (p.ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificados en la presente memoria para el reactor de oxidación primaria (402) y accesorios se considera que se aplican también a la zona de reacción primaria (416) definida por el reactor de oxidación primaria (402), y viceversa. Cualquier parámetro especificado en la presente memoria para el reactor de oxidación secundaria (404) y accesorios se considera que se aplica también a la zona de reacción secundaria (418) definida por el reactor de oxidación secundaria (404), y viceversa.

10

Como se menciona anteriormente, se prefiere que el reactor de oxidación secundaria (404) esté localizado fuera del reactor de oxidación primaria (402). Preferiblemente, el reactor de oxidación secundaria (404) está localizado a lo largo del reactor de oxidación primaria (402) (concretamente, al menos una porción de los reactores de oxidación primaria y secundaria (402) y (404) comparten una elevación común). La zona de reacción primaria (416) del reactor de oxidación primaria (402) tiene un diámetro máximo " $D_p$ ". El centroide volumétrico de la zona de reacción secundaria (418) está preferiblemente espaciada horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción primaria (416) en al menos aproximadamente  $0,5D_p$ ,  $0,75D_p$  o  $1,0D_p$  y en menos de aproximadamente  $30D_p$ ,  $10D_p$  o  $3D_p$ .

Haciendo referencia ahora a la FIG. 16, se ilustra un sistema reactor (500) que comprende un reactor de oxidación primaria (502) y un reactor de oxidación secundaria (504). El reactor de oxidación primaria define en el mismo una zona de oxidación primaria (516), mientras que el reactor de oxidación secundaria (504) define en el mismo una zona de oxidación secundaria (518). Cada zona de reacción (516) y (518) recibe una porción del medio de reacción (520).

25

La configuración y funcionamiento del sistema reactor (500) (FIG. 16) son preferiblemente sustancialmente iguales a la configuración del sistema reactor (400) (FIG. 15). Sin embargo, en el sistema reactor (500), la pared lateral vertical del reactor de oxidación primaria (502) define al menos una abertura ampliada (505) que permite la transferencia de medio de reacción (520) de la zona de reacción primaria (516) a la zona de reacción secundaria (518), mientras que permite simultáneamente la transferencia de la fase gaseosa desprendida de la zona de reacción secundaria (518) a la zona de reacción primaria (516). Preferiblemente, el área abierta de la abertura ampliada (505) dividida entre el área de sección transversal horizontal máxima de la porción vertical de la zona de reacción secundaria (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 2, de 0,02 a 0,5, o de 0,04 a 0,2. La zona de reacción primaria (516) del reactor de oxidación primaria 502 tiene una altura máxima " $H_p$ ". Se prefiere que el centro del área de la abertura ampliada (505) esté verticalmente espaciada al menos aproximadamente  $0,1H_p$ ,  $0,2H_p$  o  $0,3H_p$  de la parte superior y/o inferior de la zona de reacción primaria (516).

Haciendo referencia ahora a la FIG. 17, para cuantificar los gradientes de concentración de reactante existentes en el medio de reacción primario durante la oxidación en el reactor de oxidación primaria, todo el volumen del medio de reacción primario puede repartirse teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen. La FIG. 17 ilustra el concepto de dividir el medio de reacción primario en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen. Con la excepción de los cortes horizontales más alto y más bajo, cada corte horizontal es un volumen discreto limitado en su parte superior e inferior por planos horizontales imaginarios y limitado en sus lados por la pared del reactor. El corte horizontal más alto está limitado en su parte inferior por un plano horizontal imaginario y en su parte superior por la superficie superior del medio de reacción primario. El corte horizontal más bajo está limitado en su parte superior por un plano horizontal imaginario y en su parte inferior por la parte inferior de la carcasa del recipiente. Una vez se ha repartido teóricamente el medio de reacción primario en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, puede determinarse entonces la concentración promediada en tiempo y promediada en volumen de cada corte horizontal. El corte horizontal individual que tiene la concentración máxima de los 30 cortes horizontales puede identificarse como el "corte horizontal de C-máx". El corte horizontal individual localizado por encima del corte horizontal de C-máx y que tiene la concentración mínima de todos los cortes horizontales localizados por encima del corte horizontal de C-máx puede identificarse como el "corte horizontal de C-mín". Puede calcularse entonces el gradiente de concentración vertical como la relación de concentración en el corte horizontal de C-máx a concentración en el corte horizontal de C-mín.

55

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de oxígeno, cuando se reparte teóricamente el medio de reacción primario en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se identifica un corte horizontal de  $O_2$ -máx que tiene la concentración de oxígeno máxima de todos los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal de  $O_2$ -mín que tiene la concentración de oxígeno mínima de los cortes horizontales localizados por encima

del corte horizontal de O<sub>2</sub>-máx. Se miden las concentraciones de oxígeno de los cortes horizontales en la fase gaseosa del medio de reacción primario en base húmeda molar promediada en tiempo y promediada en volumen. Se prefiere que la relación de concentración de oxígeno del corte horizontal de O<sub>2</sub>-máx a concentración de oxígeno del corte horizontal de O<sub>2</sub>-mín esté en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 4:1 a 10:1.

Típicamente, el corte horizontal de O<sub>2</sub>-máx estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción primario, mientras que el corte horizontal de O<sub>2</sub>-mín estará localizado cerca de la parte superior del medio de reacción primario. Preferiblemente, el corte horizontal de O<sub>2</sub>-mín es uno de los 5 cortes horizontales superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferiblemente, el corte horizontal de O<sub>2</sub>-mín es el superior de los 30 cortes horizontales discretos, como se ilustra en la FIG. 17. Preferiblemente, el corte horizontal de O<sub>2</sub>-máx es uno de los 10 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferiblemente, el corte horizontal de O<sub>2</sub>-máx es uno de los 5 cortes horizontales superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 26 ilustra el corte horizontal de O<sub>2</sub>-máx como el tercer corte horizontal desde la parte inferior del reactor. Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de O<sub>2</sub>-mín y O<sub>2</sub>-máx sea de al menos aproximadamente 2W, más preferiblemente al menos aproximadamente 4W y lo más preferiblemente al menos 6W. Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de O<sub>2</sub>-mín y O<sub>2</sub>-máx sea de al menos aproximadamente 0,2H, más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,4H, y lo más preferiblemente de al menos 0,6H

La concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, del corte horizontal de O<sub>2</sub>-mín está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,5 % en moles. La concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, del corte horizontal de O<sub>2</sub>-máx está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 6 a 12 % en moles. La concentración de oxígeno promediada en tiempo, en base seca, en el efluente gaseoso descargado del reactor a través de la salida de gases está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 9 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5 % en moles.

Debido a que la concentración de oxígeno declina tan notablemente hacia la parte superior del medio de reacción primario, es deseable que la demanda de oxígeno se reduzca en la parte superior del medio de reacción primario. Esta demanda de oxígeno reducida cerca de la parte superior del medio de reacción primario puede lograrse creando un gradiente vertical de concentración del compuesto aromático (p.ej., para-xileno), donde la concentración mínima de compuesto aromático está localizada cerca de la parte superior del medio de reacción primario.

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de compuesto aromático (p.ej., para-xileno), cuando el medio de reacción primario se reparte teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se identifica un corte horizontal de AR-máx que tiene la concentración de compuesto aromático máximo de los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal de AR-mín que tiene la concentración de compuesto aromático mínima de los cortes horizontales localizados por encima del corte horizontal de AR-máx. Se miden las concentraciones de compuesto aromático de los cortes horizontales en la fase líquida basándose en la fracción de masa promediada en tiempo y promediada en volumen. Se prefiere que la relación de concentración de compuesto aromático del corte horizontal de AR-máx a concentración de compuesto aromático del corte horizontal de AR-mín sea mayor de aproximadamente 5:1, más preferiblemente mayor de aproximadamente 10:1, todavía aún más preferiblemente mayor de aproximadamente 20:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 40:1 a 1000:1.

Típicamente, el corte horizontal de AR-máx estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción primario, mientras que el corte horizontal de AR-mín estará localizado cerca de la parte superior del medio de reacción primario. Preferiblemente, el corte horizontal de AR-mín es uno de los 5 cortes horizontales superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferiblemente, el corte horizontal de AR-mín es el superior de los 30 cortes horizontales discretos, como se ilustra en la FIG. 17. Preferiblemente, el corte horizontal de AR-máx es uno de los 10 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferiblemente, el corte horizontal de AR-máx es uno de los 5 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 26 ilustra el corte horizontal de AR-máx como el 5º corte horizontal desde la parte inferior del reactor. Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales AR-mín y AR-máx sea de al menos

aproximadamente 2W, donde "W" es la anchura máxima del medio de reacción primario. Más preferiblemente, el espaciado vertical entre los cortes horizontales de AR-mín y AR-máx es de al menos aproximadamente 4W, y lo más preferiblemente de al menos 6W. Dada una altura "H" del medio de reacción primario, se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de AR-mín y AR-máx sea de al menos aproximadamente 0,2H, más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,4H y lo más preferiblemente de al menos 0,6H.

La concentración de compuesto aromático promediada en tiempo y promediada en volumen (p.ej., para-xileno) en la fase líquida del corte horizontal de AR-mín es preferiblemente menor de aproximadamente 5.000 ppmp, más preferiblemente menor de aproximadamente 2.000 ppmp, todavía más preferiblemente menor de aproximadamente 400 ppmp y lo más preferiblemente en el intervalo de 1 ppmp a 100 ppmp. La concentración de compuesto aromático promediada en tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del corte horizontal de AR-máx está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 100 ppmp a aproximadamente 10.000 ppmp, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 200 ppmp a aproximadamente 5.000 ppmp y lo más preferiblemente en el intervalo de 500 ppmp a 3.000 ppmp.

Aunque se prefiere que el reactor de oxidación primaria proporcione gradientes verticales de concentración de compuesto aromático, se prefiere también minimizar el porcentaje en volumen del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp. Preferiblemente, el porcentaje promediado en tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida superior a 1.000 ppmp es menor de aproximadamente 9 %, más preferiblemente menor de aproximadamente 6 % y lo más preferiblemente menor de 3 %. Preferiblemente, el porcentaje en volumen promediado en tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 2.500 ppmp es menor de aproximadamente 1,5 %, más preferiblemente menor de aproximadamente 1 % y lo más preferiblemente menor de 0,5 %. Preferiblemente, el porcentaje en volumen promediado en tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida superior a 10.000 ppmp es menor de aproximadamente 0,3 %, más preferiblemente menor de aproximadamente 0,1 % y lo más preferiblemente menor de 0,03 %. Preferiblemente, el porcentaje en volumen promediado en tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida superior a 25.000 ppmp es menor de aproximadamente 0,03 %, más preferiblemente menor de aproximadamente 0,015 % y lo más preferiblemente menor de aproximadamente 0,007 %. Los inventores señalan que el volumen del medio de reacción primario que tiene niveles elevados de compuesto aromático no tiene que encontrarse en un solo volumen contiguo. Muchas veces, los patrones de flujo caótico en un recipiente de reacción de oxidación primaria producen simultáneamente dos o más porciones continuas pero segregadas de medio de reacción primaria que tiene niveles elevados de compuesto aromático. En cada momento usado en el promedio temporal, se suman conjuntamente todos dichos volúmenes continuos pero segregados mayores del 0,0001 % en volumen del medio de reacción primario total para determinar el volumen que tiene niveles elevados de concentración de compuesto aromático en la fase líquida.

Además de los gradientes de concentración de oxígeno y compuesto aromático discutidos anteriormente, se prefiere que exista un gradiente de temperatura en el medio de reacción primario. Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 17, este gradiente de temperatura puede cuantificarse de manera similar a los gradientes de concentración repartiendo teóricamente el medio de reacción primario en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen y midiendo la temperatura promediada en tiempo y promediada en volumen de cada corte. El corte horizontal con la menor temperatura de los 15 cortes horizontales inferiores puede identificarse entonces como el corte horizontal de T-mín, y el corte horizontal localizado por encima del corte horizontal de T-mín y que tiene la temperatura máxima de todos los cortes por encima del corte horizontal de T-mín puede identificarse entonces como el "corte horizontal de T-máx". Se prefiere que la temperatura del corte horizontal de T-máx sea al menos aproximadamente 1 °C mayor que la temperatura del corte horizontal de T-mín. Más preferiblemente, la temperatura del corte horizontal de T-máx está en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 12 °C mayor que la temperatura del corte horizontal de T-mín. Lo más preferiblemente, la temperatura del corte horizontal de T-máx está en el intervalo de 2 a 8 °C mayor que la temperatura del corte horizontal de T-mín. La temperatura del corte horizontal de T-máx está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C, y lo más preferiblemente en el intervalo de 150 a 170 °C.

Típicamente, el corte horizontal de T-máx estará localizado cerca del centro del medio de reacción primario, mientras que el corte horizontal de T-mín estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción primario. Preferiblemente, el corte horizontal de T-mín es uno de los 10 cortes horizontales inferiores de los 15 cortes horizontales inferiores. Lo más preferiblemente, el corte horizontal de T-mín es uno de los 5 cortes horizontales inferiores de los 15 cortes horizontales inferiores. Por ejemplo, la FIG. 17 ilustra el corte horizontal de T-mín como el

segundo corte horizontal desde la parte inferior del reactor. Preferiblemente, el corte horizontal de T-máx es uno de los 20 cortes horizontales medianos de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferiblemente, el corte horizontal de T-mín es uno de los 14 cortes horizontales medianos de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 17 ilustra el corte horizontal de T-máx como el vigésimo corte horizontal desde la parte inferior del reactor (concretamente, uno de los 10 cortes horizontales medianos). Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales T-mín y T-máx sea de al menos aproximadamente  $2W$ , más preferiblemente al menos aproximadamente  $4W$  y lo más preferiblemente al menos  $6W$ . Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de T-mín y T-máx sea de al menos aproximadamente  $0,2H$ , más preferiblemente al menos aproximadamente  $0,4H$  y lo más preferiblemente al menos  $0,6H$ .

Como se discute anteriormente, cuando existe un gradiente vertical de temperatura en el medio de reacción primario, puede ser ventajoso extraer el medio de reacción primario en una localización elevada donde la temperatura del medio de reacción primario sea máxima, especialmente cuando el producto extraído se someta a procesamiento adicional posterior a altas temperaturas. Por tanto, cuando se extrae el medio de reacción primario (36) de la zona de reacción a través de una o más salidas elevadas, como se ilustra en las FIG. 15 y 16, se prefiere que la salida o salidas elevadas estén localizadas cerca del corte horizontal de T-máx. Preferiblemente, la salida elevada está localizada dentro de 10 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx, más preferiblemente dentro de 5 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx y lo más preferiblemente dentro de 2 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx.

Se señala ahora que muchos de los rasgos descritos en la presente memoria pueden emplearse en sistemas de reactor de oxidación múltiple, no solo sistemas que emplean un solo reactor de oxidación primaria. Además, ciertos rasgos de la invención descritos en la presente memoria pueden emplearse en reactores de oxidación agitados mecánicamente y/o agitados por flujo, no solo reactores agitador por burbujas (concretamente, reactores de columna de burbujas). Por ejemplo, los inventores han descubierto ciertas ventajas asociadas a una concentración y/o tasa de consumo de oxígeno escalonada/variable a lo largo del medio de reacción primario. Las ventajas alcanzadas por el escalonamiento de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción primario pueden alcanzarse si el volumen total del medio de reacción está contenido en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además, las ventajas alcanzadas por el escalonamiento de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción primario pueden alcanzarse si el recipiente o recipientes de reacción son agitados mecánicamente, agitados por flujo y/o agitados por burbujas.

Un modo de cuantificar el grado de escalonamiento de la concentración y/o tasa de consumo de oxígeno en un medio de reacción primario es comparar dos o más volúmenes continuos del 20 % distintos del medio de reacción primario. Estos volúmenes continuos del 20 % no tienen que definirse por ninguna forma particular. Sin embargo, cada volumen continuo del 20 % debe estar formado por un volumen contiguo del medio de reacción primario (es decir, cada volumen es "continuo") y los volúmenes continuos del 20 % no debe superponerse entre sí (es decir, los volúmenes son "distintos"). Estos volúmenes continuos del 20 % distintos pueden localizarse en el mismo reactor o en múltiples reactores.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 18, se ilustra el reactor de columna de burbujas de oxidación primaria que contiene un medio de reacción primario que incluye un primer volumen continuo del 20 % distinto (37) y un segundo volumen continuo del 20 % distinto (39). El escalonamiento de la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción primario puede cuantificarse haciendo referencia al volumen continuo del 20 % de medio de reacción primario que tiene la fracción molar de oxígeno más abundante en la fase gaseosa y haciendo referencia al volumen continuo del 20 % del medio de reacción primario que tiene la fracción molar de oxígeno más agotada en la fase gaseosa. En la fase gaseosa del volumen continuo del 20 % distinto del medio de reacción primario que contiene la máxima concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 18 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 14 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 % en moles. En la fase gaseosa del volumen continuo del 20 % distinto del medio de reacción primario que contiene la concentración mínima de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 4 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,9 a 3 % en moles. Además, la relación de concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen, en fase húmeda, en el volumen continuo del 20 % de medio de reacción primario más abundante en comparación con el volumen continuo del 20 % de medio de reacción primario más agotado está preferiblemente en el intervalo de

aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 3:1 a 9:1.

5 El escalonamiento de la tasa de consumo de oxígeno en el medio de reacción primario puede cuantificarse en términos de STR de oxígeno, inicialmente descrita anteriormente. La STR de oxígeno se describió anteriormente en sentido global (es decir, desde la perspectiva de la STR de oxígeno promedio del medio de reacción primario completo); sin embargo, la STR de oxígeno puede considerarse también en sentido local (concretamente, una porción del medio de reacción primario) para cuantificar el escalonamiento de la tasa de consumo de oxígeno a lo largo del medio de reacción primario.

10

Los inventores han descubierto que es muy útil causar que varíe la STR de oxígeno a lo largo del medio de reacción primario en sintonía general con los gradientes deseables divulgados en la presente memoria respecto a la presión en el medio de reacción primario y a la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción primario. Por tanto, es preferible que la relación de STR de oxígeno de un primer volumen continuo del 20 % distinto del medio de reacción primario en comparación con la STR de oxígeno de un segundo volumen continuo del 20 % distinto del medio de reacción esté en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 3:1 a 9:1. En una realización, el “primer volumen continuo del 20 % distinto” está localizado más cerca que el “segundo volumen continuo del 20 % distinto” de la localización donde se introduce inicialmente el oxígeno molecular en el medio de reacción primario. Estos grandes gradientes de STR de oxígeno son deseables si el medio de reacción primario de oxidación parcial está contenido en un reactor de oxidación de columna de burbujas o en cualquier otro tipo de recipiente de reacción en que se creen gradientes de presión y/o de fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción primario (p.ej., en un recipiente agitado mecánicamente que tiene múltiples zonas de agitación dispuestas verticalmente conseguidas usando múltiples impulsores que tienen un fuerte flujo radial, posiblemente aumentado por ensamblajes de deflectores generalmente horizontales, elevándose un flujo de oxidante generalmente ascendentemente desde una alimentación cercana a la porción inferior del recipiente de reacción, a pesar de que puede ocurrir una considerable retromezcla del flujo oxidante en cada zona de agitación dispuesta verticalmente y que puede aparecer cierta retromezcla de flujo oxidante entre las zonas de agitación dispuestas verticalmente adyacentes). Es decir, cuando existe un gradiente de presión y/o de fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción primario, los inventores han descubierto que se deseable crear un gradiente similar en la demanda química de oxígeno disuelto con los medios divulgados en la presente memoria.

35 Es un medio preferido de causar que varíe la STR de oxígeno local controlar las localizaciones de alimentación del compuesto aromático y controlar el mezclado de la fase líquida del medio de reacción primario para controlar los gradientes de concentración de compuesto aromático de acuerdo con otras divulgaciones de la presente invención. Otros medios útiles de causar que varíe la STR de oxígeno local incluyen causar la variación de la actividad de reacción causando una variación de la temperatura local y cambiando la mezcla local de componentes catalizadores y disolventes (p.ej., introduciendo un gas adicional para causar enfriamiento evaporativo en una porción particular del medio de reacción primario y añadiendo una corriente de disolvente que contiene una mayor cantidad de agua para disminuir la actividad en una porción particular del medio de reacción primario).

45 Cuando el reactor de oxidación tiene una configuración de reactor en reactor, como se describe anteriormente con respecto a las FIG. 12-14, se prefiere aplicar los gradientes de concentración, gradientes de temperatura y gradientes de STR de oxígeno descritos en la presente memoria con referencia a las FIG. 17-18 a la porción del medio de reacción localizada dentro del reactor externo y fuera del reactor interno (p.ej., el medio de reacción (220a) en la FIG. 12).

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, se controlan la pureza de la porción de disolvente de la alimentación de oxidación primaria (concretamente, la “alimentación de disolvente”) y la pureza de la porción de compuesto aromático de la alimentación de oxidación primaria (concretamente, la “alimentación de compuesto aromático”) dentro de ciertos intervalos especificados a continuación. Junto con otras realizaciones de la presente invención, esto posibilita controlar la pureza de la fase líquida y, si está presente, la fase sólida y la fase en suspensión combinadas (concretamente, sólido más líquido) del medio de reacción de oxidación primaria en ciertos intervalos preferidos, resumidos a continuación.

55 Con respecto a la alimentación de disolvente, es conocido oxidar un compuesto o compuestos aromáticos en un reactor/zona de oxidación primaria produciendo un ácido policarboxílico, donde la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción es una mezcla de ácido acético de pureza analítica y agua, como se emplea a

menudo a escala de laboratorio y escala piloto. Igualmente, es conocido realizar una oxidación primaria donde el disolvente (es decir, líquido inicial) que deja el medio de reacción se separa del ácido policarboxílico producido (es decir, sólido inicial) y se recicla entonces de vuelta al reactor/zona de oxidación primaria como disolvente de alimentación, principalmente por razones de coste de fabricación. Este reciclado de disolvente causa que se acumulen ciertas impurezas de alimentación y subproductos de proceso con el tiempo en el disolvente reciclado. Son conocidos diversos medios en la materia para ayudar a purificar disolvente reciclado antes de la reintroducción en el medio de reacción. Generalmente, un alto grado de purificación del disolvente reciclado conduce a un coste de fabricación significativamente mayor que un menor grado de purificación por medios similares. Una realización de la presente invención se refiere a la comprensión y definición de los intervalos preferidos de un gran número de impurezas en la alimentación de disolvente, muchas de las cuales se creían hasta ahora mayormente benignas, para encontrar un equilibrio óptimo entre el coste de fabricación global y la pureza de producto global.

“Alimentación de disolvente reciclado” se define en la presente memoria como la alimentación de disolvente que era parte anteriormente de un medio de reacción sometido a oxidación primaria en una zona/reactor de oxidación primaria y que salió de la zona/reactor de oxidación primaria como parte del producto de suspensión inicial. Por ejemplo, la alimentación de disolvente reciclado a un medio de reacción de oxidación parcial para oxidar para-xileno formando TPA es disolvente que originalmente formaba parte del medio de reacción de oxidación parcial, se retiró del medio de reacción como fase líquida de una suspensión de TPA, se separó de la mayoría de masa sólida de TPA y se devolvió entonces al medio de reacción de oxidación parcial. Como se describe anteriormente, dicha alimentación de disolvente reciclado tiende a acumular todo tipo de impurezas indeseables a menos que se proporcionen etapas de proceso auxiliares específicas para purificación de disolvente, con considerables costes de capital y operativos. Por razones económicas, es preferible que al menos un 20 % en peso de la alimentación de disolvente al medio de reacción primario de la presente invención sea disolvente reciclado, más preferiblemente al menos aproximadamente un 40 % en peso, todavía más preferiblemente al menos aproximadamente un 80 % en peso y lo más preferiblemente al menos un 90 % en peso. Por razones de inventario de disolvente y de tiempo de funcionamiento de una unidad de fabricación, es preferible que las porciones de disolvente reciclado pasen a través de medio de reacción primario al menos una vez por día de funcionamiento, más preferiblemente al menos una vez al día durante al menos 7 días consecutivos de funcionamiento y lo más preferiblemente al menos una vez al día durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento.

Los inventores han descubierto que, por razones de actividad de reacción y por consideración de las impurezas metálicas dejadas en el producto ácido policarboxílico, las concentraciones de metales multivalentes seleccionados en la alimentación de disolvente reciclado están preferiblemente en los intervalos especificados inmediatamente en continuación. La concentración de hierro en el disolvente reciclado está preferiblemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y lo más preferiblemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de níquel en el disolvente reciclado está preferiblemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y lo más preferiblemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de cromo en el disolvente reciclado está preferiblemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y lo más preferiblemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de molibdeno en el disolvente reciclado está preferiblemente por debajo de aproximadamente 75 ppmp, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp y lo más preferiblemente entre 0 y 4 ppmp. La concentración de titanio en el disolvente reciclado está preferiblemente por debajo de aproximadamente 75 ppmp, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp y lo más preferiblemente entre 0 y 4 ppmp. La concentración de cobre en el disolvente reciclado está preferiblemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 4 ppmp y lo más preferiblemente entre 0 y 1 ppmp. Otras impurezas metálicas están también presentes típicamente en el disolvente reciclado, variando generalmente a menores niveles en proporción a uno o más de los metales anteriormente enumerados. Controlar los metales anteriormente enumerados en los intervalos preferidos mantendrá las demás impurezas metálicas a niveles adecuados.

Estos metales pueden surgir como impurezas en cualquiera de las alimentaciones de proceso entrantes (p.ej., en el compuesto aromático, disolvente, oxidante y catalizador entrantes). Como alternativa, los metales pueden surgir como productos de corrosión de cualquiera de las unidades de proceso en contacto con el medio de reacción y/o en contacto con el disolvente reciclado. Los medios para controlar los metales en los intervalos de concentración divulgados incluyen la especificación y monitorización apropiadas de la pureza de diversas alimentaciones y el uso apropiado de materiales de construcción incluyendo, pero sin limitación, muchas purezas comerciales de titanio y aceros inoxidables, incluyendo aquellas purezas conocidas como aceros inoxidables dúplex y aceros inoxidables ricos en molibdeno.



Los inventores han descubierto también los intervalos preferidos para compuestos aromáticos seleccionados en la alimentación de disolvente reciclado. Estos incluyen tanto compuestos aromáticos precipitados como disueltos en el disolvente reciclado.

- 5 Sorprendentemente, incluso el producto precipitado (p.ej., TPA) de una oxidación parcial de para-xileno es un contaminante que gestionar en el disolvente reciclado. Debido a que hay sorprendentemente intervalos preferidos para los niveles de sólidos en el medio de reacción primario, cualquier producto precipitado en la alimentación de disolvente resta directamente de la cantidad de compuesto aromático que puede alimentarse conjuntamente. Además, se ha descubierto que alimentar sólidos de TPA precipitados al disolvente reciclado a niveles elevados
- 10 afecta adversamente al carácter de las partículas formadas en un medio de oxidación precipitante, conduciendo a un carácter indeseado en las operaciones más posteriores (p.ej., filtración de producto, lavado de disolvente, digestión oxidativa de producto bruto, disolución de producto bruto para procesamiento adicional y demás). Otra característica indeseable de los sólidos precipitados en la alimentación de disolvente reciclado es que estos a menudo contienen niveles muy altos de impurezas precipitadas en comparación con las concentraciones de impurezas en el grueso de
- 15 los sólidos en las suspensiones de TPA de las que se obtiene gran parte del disolvente reciclado. Posiblemente, los niveles elevados de impurezas observados en los sólidos suspendidos en disolvente reciclado puedan relacionarse con los tiempos de nucleación para la precipitación de ciertas impurezas del disolvente reciclado y/o con el enfriamiento del disolvente reciclado, tanto intencionado como debido a pérdidas ambientales. Por ejemplo, se han observado concentraciones de 2,6-dicarboxifluorenona altamente coloreada e indeseable a niveles mucho más altos
- 20 en los sólidos presentes en disolvente reciclado a 80 °C que los observados en sólidos de TPA separados del disolvente reciclado a 160 °C. De forma similar, se han observado concentraciones de ácido isoftálico a niveles mucho mayores en los sólidos presentes en disolvente reciclado en comparación con los niveles observados en sólidos de TPA del medio de reacción primario. Exactamente, parece variar cómo se comportan impurezas precipitadas específicas arrastradas con disolvente reciclado cuando se reintroduce en el medio de reacción
- 25 primario. Esto depende quizás de la solubilidad relativa de la impureza en la fase líquida del medio de reacción primario, quizás de cómo se deposita la impureza precipitada en los sólidos precipitados y quizás de la tasa local de precipitación de TPA donde el sólido reentra por primera vez en el medio de reacción primario. Por tanto, los inventores han encontrado útil controlar el nivel de ciertas impurezas en el disolvente reciclado, como se divulga a continuación, independientemente de si estas impurezas están presentes en el disolvente reciclado en forma
- 30 disuelta o son partículas arrastradas en el mismo.

La cantidad de sólidos precipitados presente en disolvente reciclado se determina mediante un procedimiento gravimétrico como sigue. Se extrae una muestra representativa del suministro de disolvente al medio de reacción primario mientras el disolvente fluye por un conducto hacia el medio de reacción primario.

35 útil aproximadamente 100 gramos capturados en un envase de vidrio que tiene aproximadamente 250 mililitros de volumen interno. Antes de liberar a presión atmosférica, pero mientras fluye continuamente hacia el envase de muestra, se enfría el disolvente reciclado a menos de 100 °C; este enfriamiento es para limitar la evaporación de disolvente durante el corto intervalo antes de cerrarse por sellado en el envase de vidrio. Después de capturar la muestra a presión atmosférica, se cierra por sellado el envase de vidrio inmediatamente. Se permite entonces enfriar

40 la muestra a aproximadamente 20 °C rodeada por aire a aproximadamente 20 °C y sin convección forzada. Después de alcanzar aproximadamente 20 °C, se mantiene la muestra en estas condiciones durante al menos aproximadamente 2 horas. Se agita entonces vigorosamente el envase sellado hasta que se obtiene una distribución visiblemente uniforme de sólidos. Inmediatamente después de ello, se añade una barra agitadora magnética al envase de muestra y se hace girar a suficiente velocidad para mantener una distribución efectivamente uniforme de

45 sólidos. Se extrae una alícuota de 10 mililitros del líquido mezclado con sólidos suspendidos con pipeta y se pesa. Se separa entonces el grueso de la fase líquida de esta alícuota por filtración a vacío, todavía a aproximadamente 20 °C, y efectivamente sin pérdida de sólidos. Se secan entonces los sólidos húmedos filtrados de esta alícuota, efectivamente sin sublimación de sólidos, y se pesan estos sólidos secados. La relación de peso de sólidos secados a peso de la alícuota original de suspensión es la fracción de sólidos, expresada típicamente como un porcentaje y a

50 la que se hace referencia en la presente memoria como la cantidad de "sólidos precipitados a 20 °C" en la alimentación de disolvente.

Los inventores han descubierto que los compuestos aromáticos disueltos en la fase líquida del medio de reacción y que comprenden ácidos carboxílicos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (p.ej., ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido ftálico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo) son componentes sorprendentemente nocivos.

55 Aunque estos componentes reducen mucho su actividad química en el medio de reacción en cuestión en comparación con los compuestos aromáticos que tienen grupos hidrocarbilo no aromáticos, los inventores han descubierto que estos compuestos experimentan no obstante numerosas reacciones perjudiciales. Por tanto, es ventajoso controlar el contenido de estos compuestos en intervalos preferidos en la fase líquida del medio de

reacción. Esto conduce a intervalos preferidos de compuestos seleccionados en la alimentación de disolvente reciclado y también a intervalos preferidos de precursores seleccionados en la alimentación de compuesto aromático oxidable.

5 Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico (TPA), los inventores han descubierto que la impureza 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF) altamente coloreada e indeseable es virtualmente indetectable en la extracción de medio de reacción y producto cuando los compuestos aromáticos meta-sustituidos están a muy bajos niveles en el medio de reacción. Los inventores han descubierto que cuando está presente la impureza ácido isoftálico a niveles crecientes en la alimentación de disolvente, la formación de 2,7-DCF se eleva en  
10 proporción casi directa. Los inventores han descubierto también que cuando está presente la impureza meta-xileno en la alimentación de para-xileno, la formación de 2,7-DCF se eleva de nuevo casi en proporción directa. Además, incluso si la alimentación de disolvente y la alimentación de compuesto aromático están desprovistas de compuestos aromáticos meta-sustituidos, los inventores han descubierto que se forma algo de ácido isoftálico durante la oxidación parcial típica de para-xileno muy puro, particularmente cuando está presente ácido benzoico en la fase  
15 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, acumularse con el tiempo en las unidades comerciales que emplean disolvente reciclado. Por tanto, la cantidad de ácido isoftálico en la alimentación de disolvente, la cantidad de meta-xileno en la alimentación de compuesto aromático y la tasa de autocreación de ácido isoftálico en el medio de reacción se consideran todas apropiadamente en equilibrio entre sí y en equilibrio con cualquier reacción que  
20 consuma ácido isoftálico. Se ha descubierto que el ácido isoftálico experimenta reacciones de consumo adicionales además de la formación de 2,7-DCF, como se divulgan a continuación. Además, los inventores han descubierto que hay otros problemas a considerar cuando se fijan los intervalos apropiados de especies aromáticas meta-sustituidas en la oxidación parcial de para-xileno a TPA. Otras impurezas altamente coloreadas e indeseables, tales como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), parecen relacionarse en gran medida con las especies aromáticas para-sustituidas  
25 disueltas que están siempre presentes con la alimentación de para-xileno a una oxidación en fase líquida. Por tanto, la supresión de 2,7-DCF es la mejor considerada en perspectiva con el nivel de las demás impurezas coloreadas que se producen.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que se  
30 eleva la formación de ácido trimelítico a medida que se elevan los niveles de ácido isoftálico y ácido ftálico en el medio de reacción. El ácido trimelítico es un ácido carboxílico trifuncional que conduce a la ramificación de cadenas poliméricas durante la producción de PET a partir de TPA. En muchas aplicaciones de PET, los niveles de ramificación deben controlarse a bajos niveles y por ello el ácido trimelítico debe controlarse a bajos niveles en TPA purificado. Además de conducir a ácido trimelítico, la presencia de especies meta-sustituidas y orto-sustituidas en el  
35 medio de reacción da lugar también a otros ácidos tricarbóxicos (p.ej., 1,3,5-tricarboxibenceno). Además, la presencia aumentada de ácidos tricarbóxicos en el medio de reacción aumenta la cantidad de formación de ácido tetracarboxílico (p.ej., 1,2,4,5-tetracarboxibenceno). Controlar 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 reciclado, en la alimentación de  
40 compuesto aromático y en el medio de reacción.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que los niveles aumentados en la fase líquida del medio de reacción de varios ácidos carboxílicos aromáticos disueltos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos conducen directamente a una producción aumentada de monóxido de  
45 carbono y dióxido de carbono. Esta producción aumentada de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento tanto de oxidante como de compuesto aromático, el último puesto que muchos de los ácidos carboxílicos aromáticos coproducidos, que por un lado pueden considerarse como impurezas, por otro lado tienen también valor comercial. Por tanto, la retirada apropiada de los ácidos carboxílicos relativamente solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos del disolvente reciclado tiene un valor económico en la prevención de  
50 la pérdida de rendimiento de compuesto aromático oxidable y de oxidante, además de suprimir la generación de impurezas altamente indeseables 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 tricarbóxico  
55 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 la descarboxilación o descarbonilación de una especie aromática para-sustituida. Afortunadamente, el 2,5,4'-tricarboxibifenilo se produce típicamente a menos niveles que el ácido trimelítico y habitualmente no conduce a dificultades significativamente aumentadas con la ramificación de moléculas poliméricas durante la producción de PET. Sin embargo, los

inventores han descubierto que los niveles elevados de 2,5,4'-tricarboxibifenilo en un medio de reacción que comprende la oxidación de alquilaromáticos de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, conducen a niveles aumentados de 2,6-DCF altamente coloreado e indeseable. El 2,6-DCF aumentado se crea posiblemente a partir del cierre de anillo de 2,5,4'-tricarboxibifenilo con pérdida de una molécula de agua, aunque el mecanismo de reacción exacto no es conocido con certeza. Si se permite acumular en el disolvente reciclado demasiado 2,5,4'-tricarboxibifenilo, que es más soluble en disolvente que comprende ácido acético y agua que el TPA, las tasas de conversión en 2,6-DCF pueden volverse inaceptablemente altas.

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 (p.ej., ácido isoftálico) conducen generalmente a una supresión moderada de la actividad química del medio de reacción cuando están presentes 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 a menudo no ideal (es decir, no en equilibrio) con respecto a las concentraciones relativas de diferentes especies químicas en la fase sólida y en la fase líquida. Quizás, esto es debido a que la tasa de precipitación es muy rápida a las tasas de reacción espaciotemporal preferidas en la presente memoria, conduciendo a una coprecipitación no ideal de impurezas, o incluso a oclusión. Por tanto, cuando se desea limitar la concentración de ciertas impurezas (p.ej., ácido trimelítico y 2,6-DCF) en el TPA bruto debido a la configuración de las operaciones unitarias posteriores, es preferible controlar su concentración en la alimentación de disolvente así como su tasa de generación en el medio de reacción.

Por ejemplo, los inventores han descubierto que los compuestos de benzofenona (p.ej., 4,4'-dicarboxibenzofenona y 2,5,4'-tricarboxibenzofenona) elaborados durante la oxidación parcial de para-xileno tienen efectos indeseables en un medio de reacción de PET, aunque los compuestos de benzofenona no sean tan altamente coloreados en TPA *per se* como las fluorenonas y antraquinonas. Por consiguiente, es deseable limitar la presencia de benzofenonas y seleccionar los precursores en el disolvente reciclado y en la alimentación de compuesto aromático. Además, los inventores han descubierto que la presencia de niveles elevados de ácido benzoico, admitidos en el disolvente reciclado o formados en el medio de reacción, conducen a tasas elevadas de producción de 4,4'-dicarboxibenzofenona.

En la revisión, los inventores han descubierto y cuantificado suficientemente un sorprendente conjunto 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. Resumiendo solo el caso único de ácido benzoico, los inventores han descubierto que los niveles aumentados de ácido benzoico en el medio de reacción de ciertas realizaciones conducen a una producción aumentada en gran medida del ácido 9-fluorenon-2-carboxílico altamente coloreado e indeseable, a niveles aumentados en gran medida de 4,4'-dicarboxibifenilo, a niveles aumentados de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a una supresión moderada de la actividad química de la oxidación pretendida de para-xileno y a niveles aumentados de óxidos de carbono y las pérdidas de rendimiento acompañantes. Los inventores han descubierto que los niveles aumentados de ácido benzoico en el medio de reacción conducen también a una producción aumentada de ácido isoftálico y ácido ftálico, cuyos niveles se controlan deseablemente en intervalos bajos de acuerdo con aspectos similares de la actual invención. El número e importancia de las reacciones que implican ácido benzoico son quizás aún más sorprendentes, puesto que algunos inventores recientes contemplan el uso de ácido benzoico en lugar de ácido acético como componente primario del disolvente (véase, p.ej., la patente de EE.UU. n° 6.562.997). Adicionalmente, los presentes inventores han observado que el ácido benzoico se autogenera durante la oxidación de para-xileno a tasas que son bastante altas respecto a su formación a partir de impurezas, tales como tolueno y etilbenceno, encontradas comúnmente en la alimentación de compuesto aromático que comprende para-xileno de pureza comercial.

Por otro lado, los inventores han descubierto poco valor para la regulación adicional de la composición de disolvente reciclado con respecto a la presencia de compuesto aromático oxidable y con respecto a los intermedios de reacción aromáticos que retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos y son también relativamente solubles en el disolvente reciclado. En general, estos compuestos se alimentan a o se crean en el medio de reacción primario a tasas sustancialmente mayores que su presencia en el disolvente reciclado; y la tasa de consumo de estos compuestos en el medio de reacción primario es suficientemente alta, al retener uno o más grupos hidrocarbilo no aromáticos, para limitar apropiadamente su acumulación en disolvente reciclado. Por ejemplo, durante la oxidación parcial de para-xileno en un medio de reacción multifásico, el para-xileno se evapora en una medida limitada junto con grandes cantidades de disolvente. Cuando este disolvente evaporado sale del reactor como parte del gas de descarga y se condensa para recuperación como disolvente reciclado, una porción sustancial del para-xileno evaporado se

condensa también en el mismo. No es necesario limitar la concentración de este para-xileno en el disolvente reciclado. Por ejemplo, si se separa el disolvente de los sólidos tras la salida en suspensión de un medio de reacción de oxidación de para-xileno, este disolvente recuperado contendrá una concentración similar de ácido para-toluico disuelto que la presente en el punto de retirada del medio de reacción. Aunque puede ser importante limitar la concentración continua de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción, véase a continuación, no es necesario regular separadamente el ácido para-toluico en esta porción de disolvente reciclado debido a su solubilidad relativamente buena y a su bajo caudal másico respecto a la creación de ácido para-toluico en el medio de reacción. De forma similar, los inventores han descubierto pocas razones para limitar las concentraciones en disolvente reciclado de compuestos aromáticos con sustituyentes metilo (p.ej., ácidos toluicos), aldehídos aromáticos (p.ej., tereftaldehído), compuestos aromáticos con sustituyentes hidroximetilo (p.ej., ácido 4-hidroximetilbenzoico) y compuestos aromáticos bromados que retienen al menos un grupo hidrocarbilo no aromático (p.ej., ácido alfa-bromo-para-toluico) por debajo de aquellas encontradas inherentemente en la fase líquida que sale del medio de reacción que aparece en la oxidación parcial de xileno de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención. Sorprendentemente, los inventores han descubierto también que no es tampoco necesario regular en el disolvente reciclado la concentración de fenoles seleccionados producidos intrínsecamente durante la oxidación parcial de xileno, porque estos compuestos se crean y se destruyen en el medio de reacción primario a tasas mucho mayores que su presencia en el disolvente reciclado. 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 coalimenta a tasas de más de 2 gramos de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 kilogramo de para-xileno, mucho más que la presencia natural en el disolvente reciclado, a pesar de reseñarse por otros como un veneno significativo en un medio de reacción similar (véase, p.ej., W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) pág. 81).

Por tanto, hay numerosas reacciones y numerosas consideraciones en la fijación de los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la alimentación de disolvente como se divulga ahora. Estos descubrimientos se afirman en términos de composición promedio en peso agregado de todas las corrientes de disolvente que se alimentan al medio de reacción primario durante el transcurso de un periodo de tiempo fijado, preferiblemente un día, más preferiblemente una hora y lo más preferiblemente un minuto. Por ejemplo, si una alimentación de disolvente fluye de forma sustancialmente continua con una composición de 40 ppmp de ácido isoftálico a un caudal de 7 kilogramos por minuto, una segunda alimentación de disolvente fluye de forma sustancialmente continua con una composición de 2.000 ppmp 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 primario, entonces la composición promedio en peso agregado de la alimentación de disolvente se calcula como  $(40 * 7 + 2.000 * 10) / (7 + 10) = 1.193$  ppmp de ácido isoftálico. Es notable que el peso de cualquier alimentación de compuesto aromático o de cualquier alimentación de oxidante, que se entremezclan quizás con la alimentación de disolvente antes de entrar en el medio de reacción primario, no se consideran en el cálculo de la composición promedio en peso agregado de la alimentación de disolvente.

La Tabla 1 siguiente enumera los valores preferidos de ciertos componentes de la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción primario. Los componentes de alimentación de disolvente enumerados en la Tabla 1 son como sigue: 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-fluorenon-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenon-4-carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totales incluyendo otras fluorenonas no enumeradas individualmente (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 siguiente proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en alimentación de disolvente para oxidación primaria de acuerdo con una realización.

**TABLA 1- Componentes de la alimentación de disolvente introducida en la oxidación primaria**

Identificación de componente	Cant. preferida (ppmp)	Cant. 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 están también típicamente presentes en el disolvente reciclado, variando generalmente a niveles aún menores y/o en proporción a uno o más de los compuestos aromáticos divulgados. Los procedimientos de control de los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrán típicamente las demás impurezas aromáticas a niveles adecuados.

10 Cuando se usa bromo en el medio de reacción, es conocido que existen un gran número de formas iónicas y orgánicas de bromo en equilibrio dinámico. Estas diversas formas de bromo tienen diferentes características de estabilidad una vez dejan el medio de reacción y pasan a través de diversas operaciones unitarias referentes al disolvente reciclado. Por ejemplo, el ácido alfa-bromo-para-toluico puede persistir como tal en algunas condiciones o puede hidrolizarse rápidamente en otras condiciones, formando ácido 4-hidroximetilbenzoico y bromuro de hidrógeno. En la presente invención, es preferible que al menos aproximadamente un 40 % en peso, más preferiblemente que al menos aproximadamente un 60 % en peso y lo más preferiblemente que al menos aproximadamente un 80 % en peso de la masa total de bromo presente en la alimentación de disolvente agregado al medio de reacción primario esté en una o más de las siguientes formas químicas: bromo iónico, ácido alfa-bromo-para-toluico y ácido bromoacético.

20 Aunque la importancia y el valor de controlar la pureza promedio en peso agregado de la alimentación de disolvente dentro de los límites divulgados deseados de la presente invención no se había descubierto y/o divulgado hasta ahora, los medios adecuados para controlar la pureza de la alimentación de disolvente pueden montarse a partir de diversos procedimientos ya conocidos en la materia. En primer lugar, cualquier disolvente evaporado del medio de reacción primario es típicamente de pureza adecuada a condición de que no se arrastren líquido o sólidos del medio de reacción primario con el disolvente evaporado. La alimentación de gotitas de disolvente a reflujo al espacio de desprendimiento de gas de descarga por encima del medio de reacción primario, como se divulga en la presente memoria, limita apropiadamente dicho arrastre, y puede condensarse a partir de dicho gas de descarga un disolvente reciclado de pureza adecuada con respecto al compuesto aromático. En segundo lugar, la purificación más difícil y costosa de la alimentación de disolvente reciclado se refiere típicamente al disolvente tomado del medio de reacción primaria en forma líquida y al disolvente que se pone en contacto subsiguientemente con las fases líquida y/o sólida del medio de reacción extraído del recipiente de reacción primaria (p.ej., disolvente reciclado obtenido de un filtro en que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado obtenido de una centrifuga en que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado tomado de una operación de cristalización y demás). Sin embargo, son también conocidos medios en la materia para efectuar la purificación necesaria de estas corrientes de disolvente reciclado usando una o más divulgaciones anteriores. Con respecto a controlar que los sólidos precipitados en disolvente reciclado estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control adecuados incluyen, pero sin limitación, sedimentación gravimétrica, filtración mecánica usando tela filtrante en filtros de cinta rotatoria y filtros de tambor rotatorio, filtración mecánica usando medio de filtrado estacionario en recipientes a presión, hidrociclones y centrifugas. Con respecto a controlar que la especie aromática disuelta en disolvente reciclado esté dentro de los intervalos especificados, los medios de control incluyen, pero sin limitación, aquellos

divulgados en la patente de EE.UU. nº 4.939.297 y la solicitud de patente de EE.UU. nº de pub. 2005-0038288. Sin embargo, ninguna de estas invenciones anteriores ha descubierto ni divulgado los niveles preferidos de pureza en la alimentación de disolvente agregado como se divulga en la presente memoria. En lugar de ello, estas invenciones anteriores proporcionaban meramente medios para purificar corrientes seleccionadas y parciales de disolvente reciclado sin deducir los presentes valores óptimos inventivos de la composición de alimentación de disolvente promedio en peso agregado al medio de reacción primario.

Volviendo ahora a la pureza de la alimentación de compuesto aromático, es conocido que están presentes ciertos niveles de ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico y son tolerables a bajos niveles en TPA purificado usado para la producción de polímero. Además, es conocido que estas especies son relativamente más solubles en muchos disolventes y pueden retirarse ventajosamente de TPA purificado mediante procesos de cristalización. Sin embargo, a partir de una realización de la invención divulgada en la presente memoria, es ahora conocido que el control del nivel de varias especies aromáticas relativamente solubles, incluyendo en particular ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico, en la fase líquida del medio de reacción de oxidación primaria es sorprendentemente importante para controlar el nivel de compuestos aromáticos policíclicos y coloreados creados en el medio de reacción, para controlar los compuestos con más de 2 funciones ácido carboxílico por molécula, para controlar la actividad de reacción en el medio de reacción de oxidación parcial y para controlar las pérdidas de rendimiento de oxidante y de compuesto aromático.

Es conocido en la materia que ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico se forman en el medio de reacción como sigue. La impureza de alimentación meta-xileno se oxida con buena conversión y rendimiento hasta IPA. La impureza de alimentación orto-xileno se oxida con buena conversión y rendimiento hasta ácido ftálico. Las impurezas de alimentación etilbenceno y tolueno se oxidan con buena conversión y rendimiento hasta ácido benzoico. Sin embargo, los inventores han observado que se forman también cantidades significativas de ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico en un medio de reacción que comprende para-xileno por medios distintos de la oxidación de meta-xileno orto-xileno, etilbenceno y tolueno. Estas otras rutas químicas intrínsecas incluyen posiblemente descarboxilación, descarboxilación, la reorganización de estados de 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 aromático, son relevantes muchos factores. 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 (p.ej., en un medio de reacción para la oxidación parcial de para-xileno, tolueno y etilbenceno encontrados típicamente en para-xileno de pureza comercial, conducen a ácido benzoico, y este ácido benzoico se retira en gran medida de la mayoría de TPA comerciales). Cuando el producto de oxidación parcial de una impureza de alimentación participa en reacciones adicionales, se vuelven apropiados factores distintos de la simple pérdida de rendimiento y retirada cuando se considera en cuánto coste de purificación de alimentación incurrir (p.ej., en un medio de reacción para la oxidación parcial de para-xileno, el etilbenceno conduce a ácido benzoico y el ácido benzoico conduce subsiguientemente a ácido 9-fluorenon-2-carboxílico altamente coloreado, a ácido isoftálico, a ácido ftálico y a óxidos de carbono aumentados, entre otros). Cuando el medio de reacción autogenera cantidades adicionales de una impureza mediante mecanismos químicos no relacionados directamente con las impurezas de alimentación, el análisis se vuelve todavía más complejo (p.ej., en un medio de reacción para la oxidación parcial de para-xileno, se autogenera también ácido benzoico a partir del para-xileno mismo). Además, el procesamiento posterior del producto ácido policarboxílico bruto puede afectar a las consideraciones de pureza de alimentación preferida. Por ejemplo, el coste de retirar hasta niveles adecuados una impureza directa (ácido benzoico) y las impurezas subsiguientes (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenon-2-carboxílico, *et al.*) puede ser el mismo, puede ser diferente entre sí y puede ser diferente de los requisitos de retirada de una impureza en gran medida no relacionada (p.ej., el producto de oxidación incompleta 4-CBA en la oxidación de para-xileno a TPA).

Se prefieren los siguientes intervalos de pureza de alimentación divulgados para para-xileno cuando se alimenta para-xileno con disolvente y oxidante a un medio de reacción para oxidación parcial para producir TPA. Estos intervalos son más preferidos en el proceso de producción de TPA que tiene etapas postoxidación para retirar del medio de reacción impurezas distintas de oxidante y disolvente (p.ej., metales catalizadores). Estos intervalos son todavía más preferidos en procesos de producción de TPA que retiran el 4-CBA adicional del CTA (p.ej., mediante conversión de CTA en tereftalato de dimetilo más impurezas de éster y la subsiguiente separación del éster metílico de 4-CBA por destilación, mediante procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA, mediante procedimientos de hidrogenación para convertir 4-CBA en ácido para-toluico, que se separa entonces mediante procedimientos de cristalización parcial). Estos intervalos son los más preferidos en procesos de producción de TPA que retiran el 4-CBA adicional de CTA mediante procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA.

Usando el nuevo conocimiento de los intervalos preferidos de compuestos aromáticos de reciclaje y de las cantidades relativas de compuestos aromáticos formadas directamente a partir de la oxidación de impurezas de alimentación en comparación con otras rutas químicas intrínsecas, se han descubierto intervalos mejorados de impurezas para para-xileno impuro alimentado a un proceso de oxidación parcial para la producción de TPA. La Tabla 2 siguiente proporciona los valores preferidos para la cantidad de meta-xileno, orto-xileno y etilbenceno + tolueno en la alimentación de para-xileno expresados en partes por millón en peso de para-xileno.

**TABLA 2 - Componentes de la alimentación de para-xileno impuro a oxidación primaria**

Identificación de componente	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
meta-xileno	20 - 800	50 - 600	3100 - 400
orto-xileno	310 - 300	20 - 200	30 - 100
etilbenceno + tolueno*	2 - 00	50 - 500	100 - 300
total	50 - 900	100 - 800	200 - 700
* La especificación para etilbenceno + tolueno está cada una separadamente y sumada			

10

Los especialistas en la materia reconocerán ahora que las impurezas anteriores en para-xileno impuro pueden tener su mayor efecto sobre el medio de reacción después de acumularse sus productos de oxidación parcial en el disolvente reciclado. Por ejemplo, alimentar la cantidad superior del intervalo más preferido de meta-xileno, 400 ppmp, producirá inmediatamente aproximadamente 200 ppmp de ácido isoftálico en la fase líquida del medio de reacción cuando funcione con aproximadamente 33 % en peso de sólidos en el medio de reacción. Esto se compara con una entrada de la cantidad superior del intervalo más preferido de ácido isoftálico en el disolvente reciclado de 400 ppmp que, después de permitir que una evaporación de disolvente típica enfríe el medio de reacción, asciende a aproximadamente 1.200 ppmp de ácido isoftálico en la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, es la acumulación de productos de oxidación parcial con el tiempo en el disolvente reciclado lo que representa el mayor impacto 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 de impurezas en la alimentación de para-xileno impuro durante al menos la mitad de cada día de funcionamiento de cualquier medio de reacción de oxidación parcial en una unidad de fabricación particular, más preferiblemente durante al menos  $\frac{3}{4}$  de cada día durante al menos 7 días consecutivos de funcionamiento y lo más preferiblemente cuando los promedios de masa ponderada de la composición de alimentación de para-xileno impuro estén dentro de los intervalos preferidos durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento.

Los medios para obtener para-xileno impuro de pureza preferida son ya conocidos en la materia e incluyen, pero sin limitación, procedimientos de destilación, cristalización parcial a temperaturas subambientales y procedimientos de tamizado molecular usando adsorción de tamaño de poro selectivo. Sin embargo, los intervalos preferidos de pureza especificados en la presente memoria son, en su extremo superior, más demandantes y caros que los practicados característicamente por suministradores comerciales de para-xileno; y sin embargo en su extremo inferior, los intervalos preferidos evitan una purificación abiertamente costosa de para-xileno para alimentación a un medio de reacción de oxidación parcial mediante el descubrimiento y divulgación de que los efectos combinados de autogeneración de impurezas a partir de para-xileno mismo y de reacciones de consumo de impurezas en el medio de reacción se vuelven más importantes que las tasas de alimentación de impurezas en el para-xileno impuro.

Cuando la corriente de alimentación que contiene xileno contiene impurezas seleccionadas, tales como etilbenceno y/o tolueno, la oxidación de estas impurezas puede generar ácido benzoico. Como se usa en la presente memoria, el término "ácido benzoico generado por impurezas" denotará ácido benzoico derivado de cualquier fuente distinta de xileno durante la oxidación de xileno.

Como se divulga en la presente memoria, una porción del ácido benzoico producido durante la oxidación de xileno deriva del xileno mismo. Esta producción de ácido benzoico a partir de xileno es claramente además de cualquier porción de producción de ácido benzoico que pueda ser ácido benzoico generado por impurezas. Sin ligarse a teoría alguna, se cree que el ácido benzoico deriva de xileno en el medio de reacción cuando diversos productos de oxidación intermedios de xileno se descarboxilan (pérdida de monóxido de carbono) o se descarboxilan (pérdida de dióxido de carbono) espontáneamente produciendo así radicales arilo. Estos radicales arilo pueden sustraer entonces un átomo de hidrógeno de una de las muchas fuentes disponibles en el medio de reacción y producir ácido benzoico autogenerado. Cualquiera que sea el mecanismo químico, el término "ácido benzoico autogenerado", como se usa en la presente memoria, denotará ácido benzoico derivado de xileno durante la oxidación de xileno.

Como se divulga también en la presente memoria, cuando se oxida para-xileno para producir ácido tereftálico (TPA), la producción de ácido benzoico autogenerado causa pérdida de rendimiento de para-xileno y pérdida de rendimiento de oxidante. Además, la presencia de ácido benzoico autogenerado en la fase líquida del medio de reacción se correlaciona con aumentos de muchas reacciones secundarias indeseables, en particular incluyendo la  
 5 generación de compuestos altamente coloreados llamados monocarboxifluorenonas. El ácido benzoico autogenerado contribuye también a la acumulación indeseable de ácido benzoico en el disolvente reciclado, lo que eleva además la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, la formación de ácido benzoico autogenerado se minimiza deseablemente, pero este se considera apropiadamente simultáneamente con el ácido benzoico generado por impurezas, con factores que afectan al consumo de ácido  
 10 benzoico, con factores referentes a otros asuntos de selectividad de reacción y con los aspectos económicos globales.

Los inventores han descubierto que la autogeneración de ácido benzoico puede controlarse a bajos niveles mediante la selección apropiada de entre, por ejemplo, temperatura, distribución de xileno y disponibilidad de oxígeno en el  
 15 medio de reacción durante la oxidación. Sin desear ligarse a teoría alguna, las menores temperaturas y disponibilidad de oxígeno mejorada parecen suprimir las tasas de descarboxilación y/o descarboxilación, evitando por tanto el aspecto de pérdida de rendimiento del ácido benzoico autogenerado. La disponibilidad de oxígeno suficiente parece dirigir los radicales arilo hacia otros productos más benignos, en particular ácidos hidroxibenzoicos. La distribución de xileno en el medio de reacción puede afectar también al equilibrio entre la conversión de radical  
 20 arilo en ácido benzoico o en ácidos hidroxibenzoicos. Cualesquiera que sean los mecanismos químicos, los inventores han descubierto condiciones de reacción que, aunque suficientemente moderadas para reducir la producción de ácido benzoico, son suficientemente estrictas para oxidar una alta fracción de la producción de ácido hidroxibenzoico a monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, que se retiran fácilmente del producto ácido policarboxílico.

25 En una realización preferida, el reactor de oxidación se configura y funciona de tal manera que se minimice la formación de ácido benzoico autogenerado se y se maximice la oxidación de ácidos hidroxibenzoicos a monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. Cuando se emplea el reactor de oxidación para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, se prefiere que el para-xileno constituya al menos aproximadamente un 50 % en peso del xileno total en la corriente de alimentación introducida en el reactor. Más preferiblemente, el para-xileno constituye al menos  
 30 aproximadamente un 75 % en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Todavía más preferiblemente, el para-xileno constituye al menos un 95 % en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Lo más preferiblemente, el para-xileno constituye sustancialmente todo el xileno total en la corriente de alimentación.

35 Cuando se emplea el reactor para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, se prefiere maximizar la tasa de producción de ácido tereftálico, mientras se minimiza la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado. Preferiblemente, la relación de tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico a tasa de producción (en peso) de ácido benzoico autogenerado es de al menos aproximadamente 500:1, más preferiblemente de al menos aproximadamente 1.000:1 y lo más preferiblemente de al menos 1.500:1. Como se observará a continuación, la tasa de producción de ácido  
 40 benzoico autogenerado se mide preferiblemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción está por debajo de 2.000 ppmp, más preferiblemente por debajo de 1.000 ppmp y lo más preferiblemente por debajo de 500 ppmp, porque estas bajas concentraciones suprimen hasta tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten ácido benzoico en otros compuestos.

45 Al combinar el ácido benzoico autogenerado y el ácido benzoico generado por impurezas, la relación de tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico a tasa de producción (en peso) de ácido benzoico total (autogenerado y generado por impurezas) es preferiblemente de al menos aproximadamente 400:1, más preferiblemente de al menos aproximadamente 700:1 y lo más preferiblemente de al menos 1.100:1. Como se observará a continuación, la tasa sumada de producción de ácido benzoico autogenerado más ácido benzoico generado por impurezas se mide  
 50 preferiblemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción está por debajo de 500 ppmp, porque estas concentraciones bajas suprimen hasta tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten ácido benzoico en otros compuestos.

Como se divulga en la presente memoria, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del  
 55 medio de reacción de digestión oxidativa conducen a la formación aumentada de muchos otros compuestos aromáticos, varios de los cuales son impurezas nocivas para TPA; y, como se divulga en la presente memoria, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a la formación aumentada de gases de óxido de carbono, cuya formación representa la pérdida de rendimiento de oxidante y de compuestos aromáticos y/o disolvente. Además, se divulga ahora que los inventores han descubierto que una



porción considerable de esta formación aumentada de otros compuestos aromáticos y de óxidos de carbono deriva de reacciones que convierten algunas de las moléculas de ácido benzoico mismas, en contraposición con el ácido benzoico que cataliza otras reacciones sin consumirse él mismo. Por consiguiente, la “generación neta de ácido benzoico” se define en la presente memoria como el peso promediado en tiempo de todo el ácido benzoico que sale del medio de reacción menos el peso promediado en tiempo de todo el ácido benzoico que entra en el medio de reacción durante el mismo periodo de tiempo. Esta generación neta de ácido benzoico es a menudo positiva, impulsada por las tasas de formación de ácido benzoico generado por impurezas y ácido benzoico autogenerado. Sin embargo, los inventores han descubierto que la tasa de conversión de ácido benzoico en óxidos de carbono, y en varios otros compuestos, parece aumentar de forma aproximadamente lineal a medida que aumenta la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción, medida cuando las demás condiciones de reacción, que comprenden temperatura, disponibilidad de oxígeno, STR y actividad de reacción, se mantienen apropiadamente constantes. Por tanto, cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es suficientemente alta, quizás debido a una concentración elevada de ácido benzoico en el disolvente reciclado, entonces la conversión de moléculas de ácido benzoico en otros compuestos, incluyendo óxidos de carbono, puede volverse igual o mayor que la generación química de nuevas moléculas de ácido benzoico. En este caso, la generación neta de ácido benzoico puede equilibrarse cerca de cero o incluso negativa. Los inventores han descubierto que cuando la generación neta de ácido benzoico es positiva, entonces la relación de tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción en comparación con la tasa de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción es preferiblemente superior a aproximadamente 700:1, más preferiblemente superior a aproximadamente 1.100:1 y lo más preferiblemente superior a 4.000:1. Los inventores han descubierto que cuando la generación neta de ácido benzoico es negativa, la relación de tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción en comparación con la tasa de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción es preferiblemente superior a aproximadamente 200:(-1), más preferiblemente superior a aproximadamente 1.000:(-1) y lo más preferiblemente superior a 5.000:(-1).

Otra realización se refiere a la oxidación parcial de un compuesto aromático con equilibrio apropiado de la supresión de impurezas aromáticas nocivas por un lado frente a la producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, colectivamente óxidos de carbono (COx), por el otro lado. Estos óxidos de carbono salen típicamente del recipiente de reacción en el gas de descarga, y corresponden a una pérdida destructiva de disolvente y de compuesto aromático, incluyendo los derivados oxidados preferidos en última instancia (p.ej., 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 nocivas, como se describe a continuación, y el bajo nivel de conversión global son inevitablemente demasiado malos para ser de utilidad económica. Los inventores han descubierto también límites superiores de óxidos de carbono por encima de los cuales la generación de óxidos de carbono continúa aumentando con poco valor añadido proporcionado por la reducción de la generación de impurezas aromáticas nocivas.

Los inventores han descubierto que reducir las concentraciones en fase líquida de alimentación de compuesto aromático y de especies intermedias aromáticas en un medio de reacción conduce a menores tasas de generación de impurezas nocivas durante la oxidación parcial del compuesto aromático. Estas impurezas nocivas incluyen anillos aromáticos acoplados y/o moléculas aromáticas que contienen más del número deseado de grupos ácido carboxílico (p.ej., en la oxidación de para-xileno, las impurezas nocivas 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 derivados de la alimentación de compuesto aromático oxidable y siguen reteniendo grupos hidrocarbilo no aromáticos (p.ej., en la oxidación de para-xileno, las especies intermedias aromáticas comprenden para-tolualdehído, tereftaldehído, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzoico y ácido alfa-bromo-para-toluico). La alimentación de compuesto 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 nocivas de manera similar a la ya divulgada en la presente memoria para especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (p.ej., ácido isoftálico).

En comparación con esta necesidad de mayor actividad de reacción para suprimir la formación de impurezas aromáticas nocivas durante la oxidación parcial de un compuesto aromático oxidable, los inventores han descubierto que el resultado acompañante indeseable es una producción aumentada de óxidos de carbono. Es importante apreciar que estos óxidos de carbono representan una pérdida de rendimiento de compuesto aromático y oxidante, no solo de disolvente. De forma explícita, una fracción sustancial y a veces principal de los óxidos de carbono procede del compuesto aromático y sus derivados, en lugar del disolvente; y a menudo el compuesto aromático cuesta más por unidad de carbono que el disolvente. Además, es importante apreciar que el ácido carboxílico producto (p.ej., TPA) está también sujeto a sobreoxidación hasta óxidos de carbono cuando está presente en la fase

líquida del medio de reacción.

También es importante apreciar que la presente divulgación se refiere a reacciones en la fase líquida del medio de reacción y a las concentraciones de reactante en la misma. Esto está en contraposición con algunas invenciones anteriores que se refieren directamente a la creación en forma sólida precipitada de compuesto aromático que retiene grupos hidrocarbilo no aromáticos. Específicamente, para la oxidación parcial de para-xileno a TPA, ciertas invenciones anteriores conciernen a la cantidad de 4-CBA precipitada en la fase sólida de CTA. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto una varianza de más de 2 a 1 para la relación de 4-CBA en la fase sólida a 4-CBA en la fase líquida, usando las mismas especificaciones de temperatura, presión, catálisis, composición de disolvente y tasa de reacción espaciotemporal del para-xileno, dependiendo de si la oxidación parcial se realiza en un autoclave bien mezclado o en un medio de reacción con oxígeno y escalonamiento de para-xileno de acuerdo con la presente invención. Además, los inventores han observado que la relación de 4-CBA en la fase sólida a 4-CBA en la fase líquida puede variar también en más de 2 a 1 en medio de reacción bien mezclado o escalonado, dependiendo de la tasa de reacción espaciotemporal del para-xileno en especificaciones por lo demás similares de temperatura, presión, catálisis y composición de disolvente. Adicionalmente, el 4-CBA en CTA en fase sólida no parece contribuir a la formación de impurezas nocivas, y el 4-CBA en fase sólida puede recuperarse y oxidarse a TPA sencillamente y con alto rendimiento (p.ej., por oxidación digestiva de la suspensión inicial como se describe en la presente memoria); mientras que la retirada de impurezas nocivas es mucho más difícil y costosa que la retirada de 4-CBA en fase sólida, y la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento permanente. Por tanto, es importante distinguir que este aspecto de la presente invención se refiere a composiciones en fase líquida en el medio de reacción.

Tanto procedentes de disolvente como de compuesto aromático, los inventores han descubierto que, a conversiones de utilidad comercial, la producción de óxidos de carbono se refiere en gran medida al nivel de actividad de reacción global a pesar de la amplia variación en la combinación específica de temperatura, metales, halógenos, temperatura, acidez del medio de reacción medida por el pH y concentraciones acuosas empleadas para obtener el nivel de actividad de reacción global. Los inventores han encontrado útil para la oxidación parcial de xileno evaluar el nivel de actividad de reacción global usando la concentración en fase líquida de ácidos toluicos a mitad de altura del medio de reacción, en la parte inferior del medio de reacción y en la parte superior del medio de reacción.

Por tanto, surge un equilibrio simultáneo importante para minimizar la creación de impurezas nocivas aumentando la actividad de reacción y sin embargo minimizar la creación de óxidos de carbono reduciendo la actividad de reacción. Es decir, si la producción global de óxidos de carbono se suprime demasiado lentamente, se forman entonces niveles excesivos de impurezas nocivas, y viceversa.

Además, los inventores han descubierto que la solubilidad y la reactividad relativa del ácido carboxílico deseado (p.ej., TPA) 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 nocivas. El ácido carboxílico producto deseado se disuelve típicamente en la fase líquida del medio de reacción, incluso cuando está también 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 en el intervalo de aproximadamente 1.000 ppmp a más de 1 % en peso, aumentando la solubilidad a medida que aumenta la temperatura. A pesar de que hay diferencias en las tasas de reacción para la formación de diversas impurezas nocivas por la alimentación de compuesto aromático oxidable (p.ej., para-xileno), por los intermedios de reacción aromáticos (p.ej., ácido para-toluico), por el ácido carboxílico deseado (p.ej., TPA) y por la especie aromática que carece de grupos hidrocarbilo no aromáticos (p.ej., ácido isoftálico), la presencia y reactividad de los dos últimos grupos establecen una región de rendimientos decrecientes con respecto a la supresión adicional de los dos primeros grupos, la alimentación de compuesto aromático oxidable y los intermedios de reacción aromáticos. Por ejemplo, en una oxidación parcial de para-xileno a TPA, si el TPA disuelto asciende a 7.000 ppmp en la fase líquida del medio de reacción en condiciones dadas, el ácido benzoico disuelto asciende a 8.000 ppmp, el ácido isoftálico disuelto asciende a 6.000 ppmp y el ácido ftálico disuelto asciende a 2.000 ppmp, entonces el valor de reducción adicional de compuestos nocivos totales empieza a disminuir a medida que aumenta la actividad de reacción para suprimir la concentración en fase líquida de ácido para-toluico y 4-CBA por debajo de niveles similares. Es decir, la presencia y concentración en la fase líquida del medio de reacción de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos se altera muy poco al aumentar la actividad de reacción, y su presencia sirve para expandir ascendentemente la región de rendimientos decrecientes para reducir la concentración de intermedios de reacción para suprimir la formación de impurezas nocivas.

Por tanto, una realización proporciona intervalos preferidos de óxidos de carbono (monóxido de carbono y dióxido de

carbono) limitados por el extremo inferior por la baja actividad de reacción y la excesiva formación de impurezas nocivas y por el extremo superior por pérdidas de carbono excesivas, pero a niveles menores que los descubiertos anteriormente y divulgados como comercialmente útiles. Por consiguiente, la formación de óxidos de carbono se controla preferiblemente como sigue. La relación de moles de óxidos de carbono totales producidos a moles de compuesto aromático oxidable alimentado está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,25:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,22:1, todavía más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,19:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,06:1 a 0,15:1. La relación de moles de dióxido de carbono producidos a moles de compuesto aromático oxidable alimentado está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,21:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,19:1, todavía más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,16:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,05:1 a 0,11:1. La relación de moles de monóxido de carbono producidos a moles de compuesto aromático oxidable alimentado está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,09:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,07:1, todavía más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,015:1 a aproximadamente 0,05:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,04.

El contenido de dióxido de carbono en el gas de descarga seco del reactor de oxidación está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 1,2 % en moles, todavía más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,9 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,30 a 0,8 % en moles. El contenido de monóxido de carbono en el gas de descarga seco del reactor de oxidación está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,6 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,5 % en moles, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,15 a aproximadamente 0,35 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,18 a 0,28 % en moles.

Los inventores han descubierto que es un factor importante para reducir la producción de óxidos de carbono a estos intervalos preferidos mejorar la pureza del disolvente reciclado y de la alimentación de compuesto aromático para reducir la concentración de compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos de acuerdo con las divulgaciones de la presente invención; esto reduce simultáneamente la formación de óxidos de carbono y de impurezas nocivas. Es otro factor mejorar la distribución de para-xileno y oxidante en el recipiente de reacción de acuerdo con las divulgaciones de la presente invención. Son otros factores que posibilitan los niveles preferidos anteriores de óxidos de carbono funcionar con los gradientes en el medio de reacción como se divulgan en la presente memoria para presión, temperatura, concentración de compuesto aromático en la fase líquida y oxidante en la fase gaseosa. Son otros factores que posibilitan los niveles preferidos anteriores de óxidos de carbono funcionar dentro de las divulgaciones de la presente memoria preferidas para tasa de reacción espaciotemporal, presión, temperatura, composición de disolvente, composición de catalizador y geometría mecánica del recipiente de reacción.

Es un posible beneficio de funcionar dentro de los intervalos preferidos de formación de óxido de carbono que puede reducirse el uso de oxígeno molecular, aunque no a valores estequiométricos. A pesar del buen escalonamiento de oxidante y compuesto aromático de acuerdo con la presente invención, debe retenerse un exceso de oxígeno por encima del valor estequiométrico, calculado para la alimentación de compuesto aromático solo, para permitir ciertas pérdidas de óxidos de carbono y para proporcionar oxígeno molecular en exceso para controlar la formación de impurezas nocivas. Específicamente para el caso donde el xileno sea la alimentación de compuesto aromático, la relación de alimentación de peso de oxígeno molecular a peso de xileno está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,5:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,95:1 a aproximadamente 1,3:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1,15:1. Específicamente para la alimentación de xileno, el contenido promediado en tiempo de oxígeno molecular en el gas de descarga seco del reactor de oxidación está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 % en moles, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 % en moles y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3 % en moles.

Es otro posible beneficio de funcionar dentro de los intervalos preferidos de formación de óxido de carbono que se convierte menos compuesto aromático en óxidos de carbono y otras formas menos valiosas. Este beneficio se evalúa usando la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que salen del medio de reacción dividida entre la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que entran en el medio de reacción durante un periodo continuo de tiempo, preferiblemente 1 hora, más preferiblemente 1 día y lo más preferiblemente 30 días

consecutivos. Se hace referencia de aquí en adelante a esta relación como la “relación de supervivencia molar” para compuestos aromáticos en el medio de reacción y se expresa como un porcentaje numérico. Si todos los compuestos aromáticos entrantes salen del medio de reacción como compuestos aromáticos, aunque en su mayoría en las formas oxidadas de los compuestos aromáticos entrantes, entonces la relación de supervivencia molar tiene su valor máximo de 100 %. Si exactamente 1 de cada 100 moléculas aromáticas entrantes se convierte en óxidos de carbono y/u otras moléculas no aromáticas (p.ej., ácido acético) mientras pasa por el medio de reacción, entonces la relación de supervivencia molar es de 99 %. Específicamente para el caso donde el xileno es la alimentación principal de compuesto aromático oxidable, la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos en el medio de reacción está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 98 a aproximadamente 99,9 %, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 98,5 a aproximadamente 99,8 % y lo más preferiblemente en el intervalo de 99,0 a 99,7 %.

Otro aspecto 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 volátil en comparación con agua y ácido acético, y por tanto tiende a seguir el gas de descarga a menos que se emplee enfriamiento adicional u otras operaciones unitarias para recuperarlo y/o destruirlo antes de liberar el gas de descarga al ambiente. La formación de acetato de metilo representa por tanto un coste operativo y también un coste de capital. Quizás el acetato de metilo se forme combinando en primer lugar un radical metilo, quizás de la descomposición de ácido acético, con oxígeno produciendo hidroperóxido de metilo, que se descompone subsiguientemente formando metanol, y reaccionando finalmente el metanol producido con el ácido acético restante formando acetato de metilo. Cualquiera que sea la ruta química, los inventores han descubierto que siempre que la producción de acetato de metilo está a una tasa demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono es también demasiado baja y la producción de impurezas aromáticas nocivas es demasiado alta. Si la producción de acetato de metilo está a una tasa demasiado alta, entonces la producción de óxidos de carbono es también innecesariamente alta, conduciendo a pérdidas de rendimiento de disolvente, compuesto aromático y oxidante. Cuando se emplean las realizaciones preferidas divulgadas en la presente memoria, la relación de producción de moles a acetato de metilo producido a moles de compuesto aromático oxidable alimentado está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,09:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,07:1 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,02:1 a aproximadamente 0,04:1.

Cuando la generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, su suma y/o de acetato de metilo están por debajo de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria, o cuando la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos está por encima de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria, la actividad de reacción debería aumentar o la STR debería reducirse. Es un acelerante de la actividad la temperatura aumentada, dentro de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria. Es otro acelerante de la actividad la actividad catalítica aumentada proporcionada por la mezcla de productos químicos catalíticos y disolvente. Generalmente, aumentar las concentraciones de cobalto y/o bromo acelerará la actividad de reacción, si se usan estos dentro de los intervalos preferidos en la presente memoria. Ajustar la concentración en el medio de reacción de otros componentes catalíticos y del agua puede usarse también para acelerar la actividad de reacción. La STR disminuye al disminuir la tasa de alimentación de compuesto aromático y/o al aumentar el volumen del medio de reacción.

Cuando la generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, su suma y/o de acetato de metilo es mayor que los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria y/o cuando la tasa de supervivencia molar del compuesto aromático está por debajo de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria, las acciones de control preferibles incluyen la inversión de las acciones anteriores, de nuevo dentro de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria. Los inventores señalan que es particularmente provechoso elevar la STR lo más posible dentro de los intervalos de la presente memoria, manteniendo una buena calidad de oxidación medida por las impurezas nocivas en el CTA y en el medio de reacción. Los inventores señalan de nuevo que es difícil mantener esta calidad de oxidación a dicha STR alta, y que se requiere una atención muy cuidadosa con respecto a lo siguiente: alimentar la dispersión tras la entrada al medio de reacción, la calidad de aireación por el medio de reacción, la desgasificación tras la salida del medio de reacción, la STR de oxígeno y el oxígeno disuelto por el medio de reacción, el oxidante en exceso que sale del medio de reacción, el gradiente espacial deseable de STR de oxígeno, el gradiente espacial deseable de concentración de compuesto aromático, el gradiente espacial deseable de concentración de oxidante, la presión de cabeza, el gradiente espacial deseable de presión y la temperatura preferida a mitad de altura del medio de reacción; y todo como se divulga en la presente memoria. Como variante y para conseguir menor dióxido de carbono, monóxido de carbono y/o su suma y/o para aumentar la tasa de supervivencia molar para compuestos aromáticos, los inventores han descubierto que es útil suprimir en el medio de reacción la concentración de compuestos aromáticos solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos

(p.ej., ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico); esta supresión puede efectuarse usando una alimentación más pura de compuesto aromático y/o disolvente más puro, especialmente dentro de los intervalos preferidos para cada uno como se divulgan en la presente memoria.

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

Como se discute anteriormente, la suspensión inicial producida por oxidación primaria llevada a cabo de acuerdo con una o más de las realizaciones descritas en la presente memoria es sorprendentemente superior y útil. Por ejemplo, la suspensión inicial preferida incluye un líquido inicial que tiene una concentración relativamente baja de impurezas importantes, y esto reduce de forma importante la creación de otras impurezas aún más indeseables como se divulga en la presente memoria. Además, la composición de suspensión adicional ayuda de forma importante al procesamiento subsiguiente del líquido inicial para volverlo un disolvente reciclado adecuadamente

15 con una o más de las realizaciones descritas en la presente memoria es sorprendentemente superior y útil. Por ejemplo, la suspensión inicial preferida incluye un líquido inicial que tiene una concentración relativamente baja de impurezas importantes, y esto reduce de forma importante la creación de otras impurezas aún más indeseables como se divulga en la presente memoria. Además, la composición de suspensión adicional ayuda de forma importante al procesamiento subsiguiente del líquido inicial para volverlo un disolvente reciclado adecuadamente

20 puro, de acuerdo con otras realizaciones de la presente invención. Además, cuando el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria se usa para llevar a cabo la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico bruto (CTA), los perfiles espaciales de intensidad de reacción local, intensidad de evaporación local y temperatura local combinados con los patrones de flujo líquido dentro del medio de reacción y las temperaturas de oxidación relativamente bajas preferidas, contribuyen a la formación de partículas de CTA que

25 tienen propiedades únicas y ventajosas.

Las FIG. 19A y 19B ilustran las partículas de CTA básicas producidas por el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria. La FIG. 19A muestra las partículas de CTA básicas a 500 aumentos, mientras que la FIG. 19B se centra en una de las partículas de CTA básicas y muestra esa partícula a 2.000 aumentos. Como

30 quizás se ilustra mejor en la FIG. 19B, cada partícula de CTA básica está formada típicamente por un gran número de subpartículas de CTA aglomeradas pequeñas, dando así a la partícula de CTA básica un área superficial relativamente alta, alta porosidad, baja densidad y buena solubilidad. A menos que se especifique otra cosa, las diversas propiedades del CTA de la invención, descritas a continuación, se miden usando una muestra representativa del CTA, donde la muestra representativa pesa al menos 1 gramo y/o está formada por al menos

35 10.000 partículas de CTA individuales. Las partículas de CTA básicas tienen típicamente un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 micrómetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 40 a 90 micrómetros. Las subpartículas de CTA tienen típicamente un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 1 a

40 aproximadamente 15 micrómetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 2 a 5 micrómetros. El área superficial relativamente alta de las partículas de CTA básicas ilustradas en las FIG. 19A y 19B puede cuantificarse usando un procedimiento de medida del área superficial de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferiblemente, las partículas de CTA básicas tienen una superficie de BET media de al menos aproximadamente 0,6 metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ). Más preferiblemente, las partículas de CTA básicas tienen un área superficial de BET media en el intervalo

45 de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4  $m^2/g$ . Lo más preferiblemente, las partículas de CTA básicas tienen un área superficial de BET media en el intervalo de aproximadamente 0,9 a 2  $m^2/g$ . Las propiedades físicas (p.ej., tamaño de partícula, área superficial de BET, porosidad y solubilidad) de las partículas de CTA básicas formadas mediante el proceso de oxidación optimizado de una realización preferida de la presente invención permiten la purificación de las partículas de CTA mediante procedimientos más efectivos y/o económicos, como se describe con

50 más detalle a continuación con respecto a las FIG. 22-26.

Los valores de tamaño medio de partícula proporcionados anteriormente se determinaron usando microscopia de luz polarizada y análisis de imágenes. El equipo empleado en el análisis del tamaño de partícula incluía un microscopio óptico Nikon E800 con un objetivo 4x Plan Flour N.A. 0,13, una cámara digital Spot RT™ y un ordenador personal

55 que ejecuta el software de análisis de imágenes Image Pro Plus™ V4.5.0.19. Este procedimiento de análisis del tamaño de partícula incluía 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 microscopio de luz polarizada (condiciones polarizadas cruzadas, las partículas aparecen como objetos brillantes en un fondo negro); (4) capturar diferentes imágenes para cada preparación de muestra (tamaño de campo= 3 x 2,25

mm; tamaño de píxel= 1,84 micrómetros/píxel); (5) efectuar el análisis de imágenes con el software Image Pro Plus™; (6) exportar las medidas de partícula a una hoja de cálculo y (7) efectuar la caracterización estadística en la hoja de cálculo. La etapa (5) de "efectuar el análisis de imágenes con el software Image Pro Plus™" incluía las subetapas de: (a) fijar el umbral de imagen para detectar partículas blancas en fondo oscuro; (b) crear una imagen binaria; (c) ejecutar un filtro abierto de un solo paso para filtrar el ruido de píxel; (d) medir todas las partículas en la imagen y (e) reseñar el diámetro medio medido para cada partícula. El software Image Pro Plus™ define el diámetro medio de partículas individuales como la longitud media numérica de diámetros de partícula medidos a intervalos de 2 ° y pasando a través del centroide de la partícula. La etapa 7 de "efectuar la caracterización estadística en la hoja de cálculo" comprende calcular el tamaño medio de partícula ponderado en volumen como sigue. Se calcula el volumen de cada una de las n partículas en una muestra 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 para todas las partículas de la muestra los valores de  $\pi/6 * d_i^4$ ; sumando los volúmenes de todas las partículas de la muestra y calculando el diámetro de partícula ponderado en volumen como la suma en las n partículas de la muestra de  $(\pi/6 * d_i^4)$  dividida entre la suma en las n partículas de la muestra de  $(\pi/6 * d_i^3)$ . Como se usa en la presente memoria, "tamaño medio de partícula" hace referencia al tamaño medio de partícula ponderado en volumen determinado de acuerdo con el procedimiento de prueba descrito anteriormente, y se hace también referencia como 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 menores. Por ejemplo, D(v,0,1) es el tamaño de partícula para el que el 10 % del volumen de muestra total es menor y el 90 % es mayor; D(v0,5) 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 % del volumen de muestra total es menor y así. Además, la etapa 7 comprende calcular el valor de D(v,0,9) menos D(v,0,1), a lo que se hace referencia en la presente memoria como "dispersión del tamaño de partícula"; y la etapa 7 comprende calcular el valor de la dispersión del tamaño de partícula dividida entre D(4,3), lo que se define en la presente memoria como "dispersión relativa del tamaño de partícula".

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

Los valores de área superficial de BET proporcionados anteriormente se midieron en un Micromeritics ASAP2000 (disponible en Micromeritics Instrument Corporation of Norcross, GA). En la primera etapa del proceso de medida, se pesaron de 2 a 4 gramos de muestra de las partículas y se secaron a vacío a 50 °C. Se puso entonces la muestra en el colector de gas de análisis y se enfrió a 77 °K. Se midió la isoterma de adsorción de nitrógeno a un mínimo de 5 presiones de equilibrio exponiendo la muestra a volúmenes conocidos de gas nitrógeno y midiendo el descenso de presión. Las presiones de equilibrio estaban apropiadamente en el intervalo de P/P<sub>0</sub>= 0,01-0,20, donde P es la presión de equilibrio y P<sub>0</sub> es la presión de vapor del nitrógeno líquido a 77 °K. Se representó entonces la isoterma resultante de acuerdo con la siguiente ecuación de BET:

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

donde V<sub>a</sub> es el volumen de gas adsorbido por la muestra a P, V<sub>m</sub> es el volumen de gas necesario para cubrir toda la

superficie de la muestra con una monocapa de gas y C es una constante. A partir de esta gráfica, se determinaron  $V_m$  y C.  $V_m$  se convirtió entonces en un área superficial usando el área de sección transversal del nitrógeno a 77 °K por:

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

5

donde  $\sigma$  es el área de sección transversal del nitrógeno a 77 °K, T es 77 °K y R es la constante de gases.

10 Como se alude anteriormente, el CTA producido por el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria exhibe propiedades de disolución superiores frente al CTA convencional elaborado por otros procesos. Esta tasa de disolución mejorada permite purificar el CTA de la invención mediante procesos más eficientes y/o más efectivos. La siguiente descripción aborda la manera en que puede cuantificarse la tasa de disolución de CTA.

15 La tasa de disolución de una cantidad conocida de sólidos en una cantidad conocida de disolvente en una mezcla agitada puede medirse mediante diversos protocolos. Como se usa en la presente memoria, se define como sigue un procedimiento de medida llamado "la prueba de disolución cronometrada". Se usa una presión ambiental de aproximadamente 0,1 megapascales a lo largo de la prueba de disolución cronometrada. La temperatura ambiental usada a lo largo de la prueba de disolución cronometrada es de aproximadamente 22 °C. Además, los sólidos, disolvente y todos los aparatos de disolución están totalmente equilibrados térmicamente a esta temperatura antes de empezar la prueba y no hay un calentamiento ni enfriamiento apreciables del vaso de precipitados ni sus contenidos durante el periodo de tiempo de disolución. Se pone una porción de disolvente de pureza analítica de HPLC reciente tetrahidrofurano (>99,9 % de pureza), de aquí en adelante THF, que pesa 250 gramos en un vaso de precipitados de vidrio KIMAX de 400 mililitros alto limpio (Kimble® número de pieza 14020, Kimble/Kontes, Vineland, NJ), que no está aislado, es de lados lisos y generalmente de forma cilíndrica. Se pone en el vaso de precipitados una barra agitadora magnética recubierta con teflón (VWR número de pieza 58948-230, de aproximadamente 1 pulgada de largo con 3/8 de pulgada de diámetro, sección transversal octagonal, VWR International, West Chester, PA 19380), donde se deposita naturalmente en el fondo. Se agita la muestra usando un agitador magnético Variomag® multipoint 15 (H&P Labor Technik AG, Oberschleissheim, Alemania) a un nivel de 800 revoluciones por minuto. Esta agitación empieza no más de 5 minutos antes de la adición de sólidos y continúa constantemente durante al menos 30 minutos después de añadir los sólidos. Se pesa una muestra sólida de partículas de TPA bruto o purificado que asciende a 250 miligramos en un platillo de pesada de muestra no adhesivo. Al tiempo de inicio designado como  $t = 0$ , se vierten los sólidos pesados a la vez en el THF agitado y se pone en marcha simultáneamente el cronómetro. Si se hace apropiadamente, el THF humedece muy rápidamente los sólidos y forma una suspensión diluida bien agitada al cabo de 5 segundos. Subsiguientemente, se obtienen muestras de esta mezcla a los siguientes tiempos, medidos en minutos, desde  $t = 0$ : 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. Se extrae cada muestra pequeña de la mezcla diluida bien agitada usando una jeringuilla desechable nueva (Becton, Dickinson and Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Inmediatamente después de la extracción del vaso de precipitados, se descargan rápidamente aproximadamente 2 mililitros de muestra líquida transparente a través de un filtro de jeringuilla nuevo no usado (25 mm de diámetro, 0,45 micrómetros, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) en un vial de muestra de vidrio nuevo marcado. La duración de cada relleno de jeringuilla, colocación del filtro y descarga en un vial de muestra es correctamente menor de aproximadamente 5 segundos, y este intervalo se inicia y termina apropiadamente dentro de 3 segundos por encima o por debajo de cada tiempo de muestreo diana. Al cabo de aproximadamente 5 minutos de cada relleno, se cierran los viales de muestra y se mantienen a temperatura aproximadamente constante hasta efectuar los análisis químicos siguientes. Después de tomar la muestra final a un tiempo de 30 min después de  $t = 0$ , se analizan en las 16 muestras la cantidad de TPA disuelto usando el procedimiento HPLC-DAD, generalmente como se describe en otro lugar de esta divulgación. Sin embargo, en la presente prueba, los patrones de calibración y los resultados reseñados están basados ambos en los miligramos de TPA disuelto por gramo de disolvente THF (de aquí en adelante, "ppm en THF"). Por ejemplo, si los 250 miligramos de sólidos fueran TPA muy puro y si se disolviera totalmente toda esta cantidad en los 250 gramos de disolvente THF antes de tomar una muestra particular, la concentración medida correctamente sería de aproximadamente 1.000 ppm en THF.

55 Cuando el CTA producido por el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria se somete a la prueba de disolución cronometrada descrita anteriormente, se prefiere que una muestra tomada 1 minuto

después de  $t = 0$  se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 500 ppm en THF, más preferiblemente a al menos 600 ppm en THF. Para una muestra tomada 2 minutos después de  $t = 0$ , se prefiere que el CTA de acuerdo con la actual invención se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 700 ppm en THF, más preferiblemente al menos a 750 ppm en THF. Para una muestra tomada 4 min después de  $t = 0$ , se prefiere que el CTA de acuerdo con la actual invención se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 840 ppm en THF, más preferiblemente al menos a 880 ppm en THF.

Los inventores han encontrado que un modelo de crecimiento exponencial negativo relativamente sencillo es útil para describir la dependencia temporal de todo el conjunto de datos de una prueba de disolución cronometrada completa, a pesar de la complejidad de las muestras de partículas y del proceso de disolución. La forma de la ecuación, de aquí en adelante "modelo de disolución cronometrada" es como sigue:

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

15 donde

$t$ = 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;

20  $A$ ,  $B$ = constantes de regresión en unidades de ppm en THF, donde  $A$  se refiere en su mayor parte a la disolución rápida de las partículas menores a tiempos muy cortos, y donde la suma de  $A + B$  se refiere en su mayor parte a la cantidad total de disolución cerca del final del periodo de prueba especificado; y

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

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

30 Cuando se prueba el CTA producido por el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria con la prueba de disolución cronometrada y se ajusta al modelo de disolución cronometrada anterior, se prefiere que el CTA tenga una constante temporal " $C$ " mayor de aproximadamente 0,5 minutos recíprocos, más preferiblemente mayor de aproximadamente 0,6 minutos recíprocos y lo más preferiblemente mayor de 0,7 minutos recíprocos.

Las FIG. 20A y 20B ilustran una partícula de CTA convencional elaborada por un proceso de oxidación convencional a alta temperatura en un reactor continuo de tanque agitado (CSTR). La FIG. 20A muestra la partícula de CTA convencional a 500 aumentos, mientras que la FIG. 20B se centra en y muestra la partícula de CTA a 2.000 aumentos. Una comparación visual de las partículas de CTA de la invención ilustradas en las FIG. 19A y 19B y la partícula de CTA convencional ilustrada en las FIG. 20A y 20B 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 producidas por el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria. De hecho, el CTA convencional representado en las FIG. 20A y 20B tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 205 micrómetros y un área superficial de BET de aproximadamente 0,57 m<sup>2</sup>/g.

45 El CTA producido a partir de la oxidación primaria de acuerdo con 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 reciclado. Las impurezas que pueden estar presentes en el 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-fluorenon-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenon-4-carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totales incluyendo 50 otras fluorenonas no enumeradas individualmente (fluorenonas totales), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), ácido para-toluico (PTAC), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP) y 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP). La Tabla 3 siguiente proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en CTA producido de acuerdo con una realización de la presente 55 invención.



TABLA 3 – Impurezas de CTA iniciales

Identificación de impureza	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
4-CBA	< 15.000	100 – 8.000	440 – 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 de acuerdo con una realización de la presente invención tenga un contenido de color reducido respecto al CTA producido por procesos y aparatos convencionales, en particular aquellos que emplean disolvente reciclado. Por tanto, se prefiere que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga una transmitancia porcentual a 340 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente un 25 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 50 %, todavía más preferiblemente de al menos aproximadamente un 60 % y lo más preferiblemente de al menos un 70 %. Se prefiere además que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga una transmitancia porcentual a 400 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente un 88 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 90 % y lo más preferiblemente de al menos un 92 %.

La prueba de transmitancia porcentual proporciona una medida de las impurezas absorbentes de luz coloreadas presentes con TPA o CTA. Como se usa en la presente memoria, la prueba hace referencia a medidas realizadas en una porción de una solución preparada disolviendo 2,00 gramos de TPA o CTA sólido seco en 20,0 mililitros de dimetilsulfóxido (DMSO) de pureza analítica o mejor. Se puso entonces una porción de esta solución en una celda de semimicroflujo 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 fila de diodos Agilent 8453 para medir la transmitancia a diferentes longitudes de onda de la luz a través de esta celda de flujo llenada (Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Después de la corrección apropiada de la absorbancia del fondo, incluyendo pero sin limitación de la celda y el disolvente usado, se reseñan directamente por la máquina los resultados de transmitancia porcentual, que caracterizan la fracción de luz incidente que se transmite a través de la solución. Los valores de transmitancia porcentual a longitudes de onda de luz de 340 nm y 400 nm son particularmente útiles para discriminar el TPA puro de muchas de las impurezas encontradas típicamente en la presente memoria.

Se proporcionan a continuación en la Tabla 4 los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la suspensión inicial (sólido inicial + líquido inicial) extraídas del reactor/zona de oxidación primaria.

30

TABLA 4 – Impurezas de la suspensión inicial

Identificación de impurezas	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. 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	7.5 - 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 inicial encarnan la composición preferida de la fase líquida del medio de reacción, mientras que evitan provechosamente las dificultades experimentales concernientes a la precipitación de componentes de fase líquida adicionales del medio de reacción en componentes de fase sólida durante el muestreo del medio de reacción, la separación de líquidos y sólidos y el cambio a condiciones analíticas.

Muchas otras impurezas aromáticas están también presentes típicamente en la fase de suspensión del medio de reacción y en el CTA del medio de reacción, variando generalmente a niveles aún menores y/o en proporción a uno o más de los compuestos aromáticos divulgados. Controlar los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrá las demás impurezas aromáticas a niveles adecuados. Estas composiciones ventajosas para la suspensión inicial y para el CTA sólido tomado directamente de la suspensión inicial se posibilitan al funcionar con realizaciones de la invención divulgadas en la presente memoria para la oxidación parcial de para-xileno a TPA.

En una realización preferida, la relación en peso de concentración promediada en tiempo de PTAL a para-xileno en el componente líquido de la suspensión inicial (es decir, el líquido inicial) es de al menos aproximadamente 3, 4, 5 o 6. Preferiblemente, la relación en peso de la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico PTAC a para-xileno en el líquido inicial es de al menos aproximadamente 20, 30, 40 o 60. Preferiblemente, la relación en peso de la concentración promediada en tiempo de 4-CBA a para-xileno en el líquido inicial es de al menos aproximadamente 6, 8, 10 o 12. Preferiblemente, la concentración total de todos los compuestos aromáticos disueltos en la fase líquida de cualquier suspensión de producto de reacción de oxidación (p.ej., la suspensión inicial de oxidación primaria y/o el producto de suspensión de cualquier etapa de la digestión oxidativa) y/o cualquier medio de reacción de oxidación es menor de aproximadamente un 16, 10, 6 o 4 % en peso.

Se efectúan las medidas de la concentración de componentes de bajo nivel en el disolvente, disolvente reciclado, CTA, suspensión inicial y PTA usando procedimientos de cromatografía líquida. Se describen ahora dos realizaciones intercambiables.

El procedimiento al que se hace referencia en la presente memoria como HPLC-DAD comprende una cromatografía líquida a alta presión (HPLC) acoplada con un detector de fila de diodos (DAD) para proporcionar la separación y cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. El instrumento usado en esta medida es un HPLC modelo 1100 equipado con un DAD, proporcionado por Agilent Technologies (Palo Alto, CA), aunque están también comercialmente disponibles otros instrumentos adecuados y de otros suministradores. Como es conocido en la materia, se calibran tanto el tiempo de elución como la respuesta del detector usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para los que aparecen en las muestras desconocidas reales.

- El procedimiento al que se hace referencia en la presente memoria como HPLC-MS comprende cromatografía líquida a alta presión (HPLC) acoplada con espectrometría de masas (MS) para proporcionar la separación, identificación y cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. El instrumento usado en esta medida es un HPLC de Alliance y una MS de ZQ proporcionados por Waters Corp. (Milford, MA), aunque están también comercialmente disponibles otros instrumentos adecuados y de otros suministradores. Como es conocido en la materia, se calibran tanto el tiempo de elución como la respuesta espectrométrica de masas usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para los que aparecen en las muestras desconocidas reales.
- 5
- 10 La FIG. 21 ilustra un proceso convencional para elaborar ácido tereftálico purificado (PTA). En el proceso de PTA convencional, se oxida parcialmente para-xileno en un reactor de oxidación primaria a alta temperatura agitado mecánicamente (700). Se extrae una suspensión inicial que comprende CTA del reactor (700) y se purifica entonces en un sistema de purificación (702). Se introduce el producto PTA del sistema de purificación (702) en un sistema de separación (706) para la separación y secado de las partículas de PTA. El sistema de purificación (702) representa una gran parte de los costes asociados a la producción de partículas de PTA por procedimientos convencionales. El sistema de purificación (702) incluye generalmente un sistema de intercambio/adición de agua (708), un sistema de disolución (710), un sistema de hidrogenación (712) y tres recipientes de cristalización separados (704a,b,c). En el sistema de adición/intercambio de agua (708), se desplaza una porción sustancial de las soluciones madre con agua. Después de la adición de agua, se introduce la suspensión de agua/CTA en el sistema de disolución (710), donde se calienta la mezcla de agua/CTA hasta que las partículas de CTA se disuelven completamente en agua. Después de la disolución del CTA, se somete la solución de CTA en agua a hidrogenación en el sistema de hidrogenación (712). Se somete entonces el efluente hidrogenado del sistema de hidrogenación (712) a tres etapas de cristalización en los recipientes de cristalización (704a,b,c), seguida de separación de PTA en el sistema de separación (706).
- 15
- 20
- 25 La FIG. 22 ilustra un proceso mejorado para producir PTA que emplea un reactor de oxidación primaria (800) configurado y funcionando de acuerdo con una realización de la presente invención. Se extrae una suspensión inicial que comprende partículas de CTA sólido y las soluciones madre del reactor (800). Típicamente, la suspensión inicial puede contener en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de partículas de CTA sólido, siendo el resto soluciones madre líquidas. Las partículas de CTA sólido presentes en la suspensión inicial contienen al menos aproximadamente 400 ppmp de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), más típicamente al menos aproximadamente 800 ppmp de 4-CBA y lo más típicamente en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmp de 4-CBA. La suspensión inicial extraída del reactor (800) se introduce en el sistema de purificación (802) para reducir la concentración de 4-CBA y otras impurezas presentes en el CTA. Se produce una suspensión más pura/purificada en el sistema de purificación (802) y se somete a separación y secado en un sistema de separación (804), produciendo así partículas de ácido tereftálico sólido más puro que comprenden menos de aproximadamente 400 ppmp de 4-CBA, más preferiblemente menos de aproximadamente 250 ppmp de 4-CBA y lo más preferiblemente en el intervalo de 10 a 200 ppmp de 4-CBA.
- 30
- 35
- 40 El sistema de purificación (802) del sistema de producción de PTA ilustrado en la FIG. 22 proporciona una serie de ventajas frente al sistema de purificación (802) del sistema de la técnica anterior ilustrado en la FIG. 21. Preferiblemente, el sistema de purificación (802) incluye generalmente un sistema de intercambio de soluciones (806), un digestor (808) y un solo cristalizador (810). En el sistema de intercambio de soluciones (806), se reemplaza al menos aproximadamente un 50 % en peso de la solución madre presente en la suspensión inicial por un disolvente de reemplazo reciente, para proporcionar así una suspensión de disolvente intercambiado que comprende partículas de CTA y el disolvente de reemplazo. Se introduce la suspensión de disolvente intercambiado que sale del sistema de intercambio de soluciones (806) en el digestor (o reactor de oxidación secundaria) (808). En el digestor (808), se efectúa una reacción de oxidación secundaria a temperaturas ligeramente mayores que las usadas en la reacción de oxidación inicial/primaria llevada a cabo en el reactor de columna de burbujas (800). Como se discute anteriormente, el alta área superficial, pequeño tamaño de partícula y baja densidad de las partículas de CTA producidas en el reactor de oxidación primaria (800) causan que ciertas impurezas atrapadas en las partículas de CTA se vuelvan disponibles para oxidación en el digestor (808) sin requerir la disolución completa de las partículas de CTA en el digestor (808). Por tanto, la temperatura en el digestor (808) puede ser menor que en muchos procesos de la técnica anterior similares. La oxidación secundaria llevada a cabo en el digestor (808) reduce preferiblemente la concentración de 4-CBA en el CTA a al menos 200 ppmp, más preferiblemente al menos aproximadamente 400 ppmp y lo más preferiblemente en el intervalo de 600 a 6.000 ppmp. Preferiblemente, la temperatura de oxidación secundaria en el digestor (808) es al menos aproximadamente 10 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor de columna de burbujas (800), más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800)
- 45
- 50
- 55

y lo más preferiblemente de 30 a 50 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800). La temperatura de oxidación secundaria está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 240 °C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 180 a aproximadamente 220 °C y lo más preferiblemente en el intervalo de 190 a 210 °C. El producto purificado del digestor (808) requiere solo una  
5 única etapa de cristalización en el cristizador (810) antes de la separación en el sistema de separación (804).

Las partículas de CTA con la morfología preferida divulgadas en la presente memoria son particularmente útiles en el proceso de digestión oxidativa descrito anteriormente para la reducción del contenido de 4-CBA. Además, estas partículas de CTA preferidas proporcionan ventajas en un amplio intervalo de otros procesos posteriores que  
10 implican la disolución y/o reacción química de las partículas. Estos procesos posteriores adicionales incluyen, pero sin limitación también, la reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo formando compuestos de éster, especialmente la reacción de CTA con metanol formando tereftalato de dimetilo y ésteres impurezas; la reacción con al menos un diol formando compuestos de éster monoméricos y/o poliméricos, especialmente la reacción de CTA con etilenglicol formando poli(tereftalato de etileno) (PET) y la disolución total o parcial en  
15 disolventes incluyendo, pero sin limitación también, agua, ácido acético y N-metil-2-pirrolidona, que puede incluir procesamiento adicional incluyendo, pero sin limitación también, reprecipitación de un ácido tereftálico más puro y/o reducción química selectiva de grupos carbonilo distintos de los grupos ácido carboxílico. Está incluida en especial la disolución sustancial de CTA en un disolvente que comprende agua acoplada con la hidrogenación parcial que reduce la cantidad de aldehídos, especialmente 4-CBA, fluorenonas, fenonas y/o antraquinonas.

20 Como se menciona anteriormente, la pureza mejorada de la suspensión inicial producida por el sistema de oxidación primaria descrito anteriormente permite procesar la suspensión inicial usando técnicas novedosas. En particular, las FIG. 23-26 ilustran esquemáticamente sistemas de producción de TPA que emplean una o más realizaciones de la presente invención. Cada uno de los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26 incluye una etapa  
25 de oxidación primaria, al menos una etapa de digestión oxidativa, una etapa de enfriamiento opcional, una etapa de separación y una etapa de secado opcional. Los inventores señalan que las diversas etapas ilustradas en las FIG. 23-26 pueden sustituirse o añadirse una a otra. Por ejemplo, la etapa de oxidación primaria (900) de la FIG. 23 puede reemplazarse por la etapa de oxidación primaria (930) de la FIG. 25. A modo de ejemplo adicional, la etapa de calentamiento (956) de la FIG. 26 podría añadirse entre las etapas de digestión oxidativa temprana y tardía (912)  
30 y (914) de la FIG. 24.

En las realizaciones ilustradas de las FIG. 23 y 24, se prefiere llevar a cabo las etapas de oxidación primaria (900) y (910) en un reactor de oxidación configurado y funcionando de acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente para las configuraciones del reactor de oxidación ilustradas en las FIG. 1-11. La etapa de oxidación  
35 primaria (930) de la FIG. 25 emplea preferiblemente un reactor configurado y funcionando de acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente para las configuraciones del sistema reactor ilustradas en las FIG. 12-14. La etapa de oxidación primaria (950) y la etapa de digestión oxidativa de extracción lateral (952) de la FIG. 26 se llevan a cabo preferiblemente en un sistema reactor configurado y funcionando de acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente con referencia a las FIG. 15 y 16.

40 Cada uno de los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26 emplea al menos una etapa de digestión oxidativa donde se somete al menos una porción de la suspensión inicial producida por la oxidación primaria a purificación por digestión oxidativa. Como se usa en la presente memoria, el término "digestión oxidativa" denota oxidación de una suspensión que contiene un ácido policarboxílico producido por oxidación primaria.  
45 Preferiblemente, la digestión oxidativa se lleva a cabo en condiciones que permitan la disolución y reprecipitación continuas de las partículas de ácido policarboxílico. En una realización de la presente invención descrita con más detalle a continuación, se lleva a cabo la digestión oxidativa en un solo reactor/zona de digestión (p.ej., etapa de digestión oxidativa (902) de la FIG. 23). En otra realización de la presente invención, descrita con más detalle a continuación, se lleva a cabo la digestión oxidativa en dos reactores/zonas de digestión (p.ej., las etapas de  
50 digestión oxidativa (912) y (914) de la FIG. 24, las etapas de digestión oxidativa (934) y (938/940) de la FIG. 25 y las etapas de digestión oxidativa (952) y (954) de la FIG. 26). En una realización alternativa, una o más etapas de digestión oxidativa pueden reemplazarse por una o más etapas de cristalización (p.ej., en la FIG. 24, la etapa de cristalización (916) podría reemplazar a la etapa de digestión oxidativa (914) tardía). Estas etapas de cristalización se llevan a cabo preferiblemente de la misma manera que las etapas de digestión oxidativa que se están  
55 reemplazando, excepto porque no se añade oxígeno molecular a la etapa o etapas de cristalización. Típicamente, el espacio de vapor y el efluente gaseoso, si lo hubiera, de la etapa o etapas de cristalización contienen menos de aproximadamente 0,001 % en moles de oxígeno molecular.

En una realización, se prefiere suministrar al menos aproximadamente un 10, 50, 90 o 95 % en peso del sólido inicial

extraído de la oxidación primaria a la digestión oxidativa en menos de aproximadamente 32, 8, 2 o 0,5 minutos después de extraer de la oxidación primaria. Los inventores han descubierto que un retardo en el suministro del óxido inicial a la digestión oxidativa aumenta la cantidad de 4-CBA retenida en el TPA sólido extraído de la digestión oxidativa. Además, la importancia de seguir de cerca (es decir, la digestión oxidativa sigue de cerca a la oxidación primaria) se vuelve mayor cuando la temperatura de la suspensión inicial extraída de la oxidación primaria es mayor de 165 °C, 175 °C, 185 °C o 190 °C.

En los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26, al menos una porción de producto (es decir, suspensión inicial) que sale de la oxidación primaria se introduce subsiguientemente en la digestión oxidativa sin extracción sustancial de líquido inicial y/o sin adición sustancial de disolvente limpiador. Por lo tanto, en una realización de la presente invención, se elimina sustancialmente el intercambio de soluciones entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa.

Los inventores han descubierto que cuando el producto del sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria se procesa subsiguientemente de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, no es necesaria la retirada total o parcial de los compuestos catalíticos anteriormente a la digestión oxidativa para controlar la combustión de carbono durante la digestión oxidativa. Como se usa en la presente memoria, el término "combustión de carbono" denota la formación de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono a partir de un compuesto orgánico. Los compuestos orgánicos ejemplares incluyen para-xileno, TPA, intermedios de reacción, impurezas aromáticas y ácido acético. Además, los inventores han descubierto que, incluso en un proceso continuo que usa disolvente reciclado (definido anteriormente), no es necesaria la separación de impurezas aromáticas nocivas solubles del TPA sólido mediante la extracción de aguas cargadas de impurezas para formar un producto de TPA sólido adecuado para formar polímeros de PET que tienen alto peso molecular, bajo color y alta calidad global. Por el contrario, la retención y eventual precipitación de fracciones aumentadas de impurezas aromáticas relativamente no reactivas, tanto coloreadas como no coloreadas, junto con el producto de TPA sólido es sorprendentemente un modo preferido, dada la combinación apropiada de otras etapas de proceso, como se divulga con más detalle a continuación.

Como se usa en la presente memoria, el término "impurezas aromáticas nocivas" denota impurezas aromáticas coloreadas y aquellos compuestos aromáticos que contienen más o menos de 2 funciones ácido carboxílico (p.ej., BA, PTAC, 4-CBA, TMA y 2,5,4'-tricarboxibifenilo). Como se usa en la presente memoria, el término "impurezas aromáticas relativamente no reactivas" denota impurezas aromáticas que carecen de al menos uno de cualquiera de un grupo hidrocarbilo no aromático o un átomo de oxígeno unido covalentemente a otro átomo de oxígeno. Como se usa en la presente memoria, el término "impurezas aromáticas" denota compuestos aromáticos distintos de para-xileno y TPA. Como se usa en la presente memoria, el término "impurezas aromáticas coloreadas" denota impurezas aromáticas que no aparecen neutramente blancas al ojo humano en condiciones de iluminación ambiental típicas (p.ej., diversos estilbenos, fluorenonas, antraquinonas y terfenilos). Como se usa en la presente memoria, el término "intermedios de reacción aromáticos" denota compuestos aromáticos distintos de para-xileno que comprenden al menos un grupo hidrocarbilo no aromático o al menos un átomo de oxígeno unido covalentemente a otro átomo de oxígeno.

Cuando se elimina sustancialmente el intercambio de soluciones entre la oxidación primaria y la digestión primaria de acuerdo con una realización de la presente invención, se prefiere que al menos un 30, 60, 80 o 95 % del líquido inicial originalmente presente en la suspensión inicial extraída de la oxidación primaria se retenga en la suspensión sometida a digestión oxidativa. Preferiblemente, la relación en peso de cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la suspensión que entra en la digestión oxidativa al mismo compuesto en la suspensión inicial producida en la oxidación primaria es de al menos 0,3, 0,6, 0,8 o 0,95. Más preferiblemente, la relación en peso de cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la suspensión que sale de la digestión oxidativa al mismo compuesto en la suspensión inicial producida en la oxidación primaria es de al menos 0,3, 0,6, 0,8 o 0,95. Cuando se lleva a cabo la digestión oxidativa en múltiples etapas, la descripción en este párrafo puede aplicarse a cualquiera o todas las etapas de digestión oxidativa, lo más preferiblemente incluyendo la última etapa de digestión oxidativa.

Cuando se elimina sustancialmente el intercambio de soluciones entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa, se prefiere reducir o eliminar la adición de disolvente limpiador a la suspensión inicial. Como se usa en la presente memoria, el término "disolvente limpiador" denota disolvente que tiene una concentración en fase sólida de compuestos catalíticos totales que es menor que la concentración de compuestos catalíticos totales en la fase líquida de la suspensión a la que se añade el disolvente limpiador. Preferiblemente, el disolvente limpiador contiene menos de un 90, 50, 10 o 2 % de la concentración en fase líquida de compuestos catalíticos totales y/o menos de un

90, 50, 10 o 2 % de la concentración en fase líquida de compuestos aromáticos totales en comparación con la fase líquida de la suspensión a la que se añade el disolvente limpiador. La adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador minimiza las cargas y costes hidráulicos y térmicos en el proceso global de formación del producto de TPA sólido. Además, la adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador aumenta la precipitación  
5 sorprendentemente preferida de impurezas aromáticas escasamente solubles con el TPA sólido en etapas de proceso subsiguientes, como se discute con más detalle a continuación.

En una realización preferida de la presente invención, la masa de disolvente limpiador añadida de la suspensión sometida a digestión oxidativa es menor de un 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de suspensión inicial producida  
10 por oxidación primaria. Preferiblemente, la relación de fracción de sólidos de la suspensión que entra en la digestión oxidativa a fracción de sólidos de la suspensión inicial que sale de la oxidación primaria es de al menos 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90, basada en fracciones en peso. Preferiblemente, la relación de concentración promediada en tiempo de cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión sometida a digestión oxidativa a concentración promediada en tiempo del mismo compuesto en el líquido inicial de la suspensión inicial es  
15 de al menos 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90. Preferiblemente, la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión sometida a digestión oxidativa es menor de un 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de la suspensión inicial. Preferiblemente, la relación de fracción de sólidos de la suspensión que sale de la digestión oxidativa a fracción de sólidos de la suspensión inicial es de al menos 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90, basada en fracciones en peso. Preferiblemente, la relación de concentración promediada en tiempo de cobalto, otros compuestos catalíticos y/o  
20 ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión que sale de la digestión oxidativa a concentración promediada en tiempo del mismo compuesto en la suspensión inicial es de al menos 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90. Cuando se lleva a cabo la digestión oxidativa en múltiples etapas, la descripción de este párrafo puede aplicarse a cualquiera o todas las etapas de digestión oxidativa, lo más preferiblemente incluyendo la última etapa de digestión oxidativa.

25 Cada uno de los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26 puede emplear opcionalmente al menos una etapa de enfriamiento posterior a la digestión oxidativa (véanse las etapas de enfriamiento (904), (918), (942) y (958) en las FIG. 23, 24, 25 y 26, respectivamente). Cuando se elimina sustancialmente el intercambio de soluciones entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa, la suspensión producida por digestión oxidativa puede tener una concentración saturada o supersaturada de compuestos aromáticos disueltos en la misma. El enfriamiento  
30 de una suspensión después de la digestión que tiene una concentración saturada o supersaturada de compuestos aromáticos disueltos promueve naturalmente una precipitación aumentada de impurezas aromáticas escasamente solubles, tanto coloreadas como no coloreadas, con el TPA sólido. Por tanto, permanece una mayor fracción de impurezas aromáticas nocivas con el TPA sólido, y se envía una menor fracción con el disolvente reciclado. Sin embargo, los inventores han descubierto que puede formarse sorprendentemente así un producto de TPA sólido de  
35 buen color y calidad, especialmente usando la suspensión inicial más pura producida de acuerdo con realizaciones de la presente invención discutidas anteriormente. Además, dicho enfriamiento reduce beneficiosamente los requisitos de purificación del disolvente reciclado usando etapas de proceso auxiliares, como se discute con más detalle a continuación.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, cuando se emplea una etapa de enfriamiento después de digestión, se prefiere eliminar sustancialmente el intercambio de soluciones entre la oxidación primaria y el enfriamiento después de digestión y/o entre la digestión oxidativa y el enfriamiento después de digestión. Por consiguiente, se prefiere retener al menos un 30, 60, 80 o 95 % del líquido que sale de una etapa de reacción de oxidación (p.ej., oxidación primaria y/o digestión oxidativa) con la suspensión producida por la etapa de reacción de  
45 oxidación hasta que la suspensión se enfríe al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C o 130 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere retener al menos un 30, 60, 80 o 95 % del líquido que sale de la etapa de reacción de oxidación con la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación hasta que la suspensión se enfríe a una temperatura menor de 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. Se prefiere retener al menos un 30, 60, 80 o 95 % del cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico  
50 presentes en la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación en la suspensión hasta que la suspensión se enfríe al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C o 100 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere retener al menos un 30, 60, 80 o 95 % del cobalto, compuestos catalíticos y/o ácido benzoico presentes en la suspensión producida en la etapa de oxidación de reacción en la suspensión hasta que la suspensión se enfríe a menos de 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. La etapa de reacción de  
55 oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o digestión oxidativa. Cuando se emplea digestión oxidativa multietapa, la etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o cualquier etapa de la digestión oxidativa, preferiblemente la última etapa de digestión oxidativa.

En una realización de la presente invención, se prefiere que la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión

producida en al menos una etapa de reacción de oxidación (p.ej., oxidación primaria y/o digestión oxidativa) sea menor de un 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación antes de enfriar la suspensión al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C o 100 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere que la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión  
5 producida en la etapa de reacción de oxidación sea menor de un 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación antes de enfriar la suspensión a una temperatura menor de 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. Se prefiere retener en la suspensión al menos un 50, 65, 80 o 90 % del cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación hasta que la suspensión se enfríe al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C o 100 °C por debajo de la temperatura máxima  
10 reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere retener en la suspensión al menos un 50, 65, 80 o 90 % del cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación hasta que la suspensión se enfríe a menos de 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. La etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o cualquier etapa de la digestión oxidativa. En una realización preferida, la etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo es oxidación primaria.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, se prefiere llevar a cabo al menos una etapa de digestión oxidativa a una temperatura que sea mayor que la temperatura de la etapa de oxidación primaria y/o la temperatura de una etapa temprana de la digestión oxidativa temprana. En dicha situación, puede ser necesario calentar la suspensión antes de la introducción en el reactor/zona de digestión o calentar el medio de reacción en el  
20 reactor/zona de digestión. La temperatura del medio de reacción sometido a digestión oxidativa puede aumentarse por encima de la temperatura de la etapa de reacción de oxidación anterior (p.ej., oxidación primaria y/o una etapa temprana de la digestión oxidativa) mediante cualquier medio conocido en la materia.

En una realización de la presente invención, el medio para aumentar la temperatura y/o entalpía del medio de  
25 reacción sujeto a digestión oxidativa subsiguiente (de aquí en adelante, el "medio de reacción subsiguiente") en comparación con el medio de reacción de una etapa de reacción de oxidación anterior (de aquí en adelante, el "medio de reacción anterior") usa el calor de reacción de al menos una reacción química *in situ* (es decir, una reacción química que ocurre en el medio de reacción subsiguiente). Este tipo de configuración de calentamiento se ilustra esquemáticamente en la etapa tardía de la digestión oxidativa 914 de la FIG. 24. Aunque la FIG. 24 ilustra una  
30 realización donde se introduce directamente el reactante químico en el reactor/zona de digestión, el reactante químico podría inyectarse también anteriormente al reactor/zona de digestión mediante la adición a la suspensión alimentada al reactor/zona de digestión. La reacción química *in situ* tiene preferiblemente un calor de reacción que proporciona al menos un 10, 20, 40 o 80 % de aumento de temperatura y/o entalpía del medio de reacción subsiguiente en comparación con el medio de reacción anterior. La reacción *in situ* tiene preferiblemente un calor de  
35 reacción suficiente para aumentar la temperatura del medio de reacción subsiguiente al menos 4 °C, 8 °C, 12 °C o 16 °C por encima de la temperatura del medio de reacción anterior. La reacción *in situ* tiene preferiblemente un calor de reacción suficiente para aumentar la entalpía del medio de reacción subsiguiente al menos 2, 4, 6 u 8 kilocalorías por kilogramo por encima de la entalpía del medio de reacción anterior. En una realización de la presente invención, el reactante químico añadido es anhídrido acético y el calor de reacción *in situ* de hacer reaccionar anhídrido acético  
40 con agua formando ácido acético proporciona el aumento anteriormente descrito de temperatura y/o entalpía del medio de reacción subsiguiente. En dicha realización, se prefiere que el peso de anhídrido acético suministrado al medio de reacción subsiguiente como porcentaje del peso de para-xileno alimentado a la oxidación primaria esté en el intervalo de 0,1 a 12, de 0,2 a 10, de 0,4 a 8 o de 1 a 6 %.

45 En una realización alternativa de la presente invención, el medio para aumentar la temperatura del medio de reacción subsiguiente emplea el calor de reacción de oxidar al menos un compuesto oxidable con oxígeno molecular *in situ* (es decir, en el medio de reacción de la etapa de digestión oxidativa). Preferiblemente, el compuesto oxidado *in situ* comprende un componente disolvente, etanol, acetaldehído, un xileno, un intermedio de reacción aromático,  
50 una impureza aromática y/o TPA. Cuando se emplea acetaldehído como compuesto oxidado *in situ*, se prefiere que el peso de acetaldehído suministrado a la digestión oxidativa subsiguiente como porcentaje del peso de para-xileno alimentado a la oxidación primaria esté en el intervalo de 0,1 a aproximadamente 12, de 0,2 a 10, de 0,4 a 8 o de 1 a 6 %. Cuando se emplea etanol como compuesto oxidado *in situ*, se prefiere que el peso de etanol suministrado a la digestión oxidativa subsiguiente como porcentaje del peso de para-xileno alimentado a la oxidación primaria esté en el intervalo de 0,1 a 12, de 0,2 a 10, de 0,4 a 8 o de 1 a 6 %. El compuesto oxidado *in situ* comprende  
55 preferiblemente para-xileno y/o un intermedio de reacción aromático. Cuando se emplea para-xileno como compuesto oxidado *in situ*, se prefiere que el peso de para-xileno suministrado a la digestión oxidativa subsiguiente como porcentaje del peso de para-xileno suministrado a la digestión primaria esté en el intervalo de 0,1 a 16, de 0,5 a 12, de 1 a 10 o de 2 a 8 %.

En una realización de la presente invención, el medio para aumentar la temperatura del medio de reacción subsiguiente usa el calor de reacción de quemar al menos un compuesto oxidable con oxígeno molecular *ex situ* (es decir, fuera del medio de reacción de digestión) y suministrar al menos una porción del producto de reacción calentado del mismo para poner en contacto y/o condensar con una fase líquida del medio de reacción de digestión.

- 5 Preferiblemente, el producto de reacción calentado de combustión *ex situ* se suministra al reactor/zona de digestión en múltiples localizaciones, incluyendo al menos 2, 4, 16 o 64 aberturas separadas. Preferiblemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción subsiguiente mediante al menos una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % inferior de la altura total del medio de reacción subsiguiente. Preferiblemente, el producto de reacción calentado tiene una temperatura inicial (es decir, antes de usarse para calentar) de al menos 250 °C,  
 10 300 °C, 400 °C o 500 °C. Preferiblemente, el producto de reacción calentado comprende dióxido de carbono y/o agua, más preferiblemente ambos. Preferiblemente, el producto de reacción calentado comprende menos de 8, 6, 4 o 2 % en moles de oxígeno molecular. Preferiblemente, la presión del producto de reacción calentado es mayor que la presión de la digestión oxidativa subsiguiente. El compuesto oxidable *ex situ* puede comprender un componente disolvente, un xileno, un intermedio de reacción aromático, una impureza aromática, metano, fueloil comercial y/o  
 15 TPA. Preferiblemente, el compuesto oxidable *ex situ* comprende al menos una impureza aromática y al menos uno de metano o fueloil.

- En una realización alternativa de la presente invención, el medio para aumentar la temperatura del medio de reacción subsiguiente incluye calentar al menos un compuesto, que no es un producto de reacción de una reacción  
 20 de combustión *ex situ*, formando un compuesto calentado y suministrar al menos una porción del compuesto calentado para poner en contacto y/o condensar con una fase líquida del medio de reacción subsiguiente. Preferiblemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción subsiguiente en múltiples localizaciones mediante al menos 2, 4, 16 o 64 aberturas separadas. Preferiblemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción subsiguiente mediante al menos una abertura en  
 25 el 50, 30, 10 o 5 % inferior de la altura total del medio de reacción subsiguiente. Preferiblemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción subsiguiente mediante al menos una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % superior de la altura del medio de reacción subsiguiente. Las fuentes de energía para calentar el compuesto calentado pueden incluir energía eléctrica y/o energía térmica transferida a través de una superficie sólida desde un fluido de transferencia de calor (p.ej., mediante un aparato intercambiador de calor indirecto).  
 30 Preferiblemente, el fluido de transferencia de calor comprende esencialmente un compuesto orgánico calentado o agua sustancialmente vaporizada. Preferiblemente, se recircula al menos una porción del compuesto orgánico calentado y se usa al menos una porción del mismo también para proporcionar energía térmica a un proceso de formación de PET incluyendo, pero sin limitación, proporcionar energía térmica a una corriente de proceso que comprende esencialmente etilenglicol. Preferiblemente, la temperatura del compuesto calentado supera la  
 35 temperatura reinante en la etapa de digestión oxidativa en al menos 20 °C, 40 °C, 60 °C u 80 °C. Preferiblemente, la temperatura del compuesto calentado es de al menos 200 °C, 220 °C, 240 °C o 260 °C. El compuesto calentado comprende preferiblemente aire, un componente disolvente, o una suspensión que comprende disolvente, un intermedio de reacción aromático y TPA sólido.

- 40 En una realización de la presente invención, el compuesto calentado comprende una suspensión que contiene la masa de una etapa de reacción de oxidación anterior (p.ej., oxidación primaria y/o digestión oxidativa temprana). Este tipo de configuración se ilustra esquemáticamente por la etapa de calentamiento opcional 936 de la FIG. 25. Preferiblemente, se suministra al menos un 10, 50, 90 o 95 % en peso de la suspensión calentada de una etapa de  
 45 reacción de oxidación anterior a la digestión oxidativa subsiguiente al cabo de menos de 32, 8, 2 o 0,5 minutos de calentarse. Los inventores han descubierto que suministrar la suspensión calentada a la digestión oxidativa poco después de calentar proporciona ventajas significativas frente al suministro retardado de suspensión calentada. Un retardo en el suministro de suspensión calentada al medio de reacción de digestión aumenta notablemente la cantidad de 4-CBA retenido en el TPA sólido extraído del medio de reacción de digestión subsiguiente. Además, la importancia de seguir de cerca (es decir, la digestión oxidativa sigue de cerca al calentamiento de la suspensión) se  
 50 magnifica cuando la temperatura de la suspensión calentada es superior a 170 °C, 180 °C, 190 °C o 200 °C. Sin ligarse a teoría alguna, los inventores sugieren que la tasa de reordenamiento cristalino se acelera por un aumento de temperatura preferido. Un retardo en el suministro de oxígeno molecular para formar el medio de reacción puede permitir quizás una mayor incorporación de una porción de 4-CBA en una porción de la estructura cristalina reordenada más perfeccionada de TPA sólido, haciendo esta porción de 4-CBA más difícil de acceder durante la  
 55 digestión oxidativa subsiguiente.

En una realización de la presente invención, el compuesto calentado comprende al menos un compuesto vaporizado. Este tipo de configuración se ilustra esquemáticamente en la etapa de calentamiento opcional (956) de la FIG. 26. El compuesto vaporizado comprende preferiblemente disolvente (es decir, ácido acético y agua), más



preferiblemente una porción del disolvente reciclado. Preferiblemente, el compuesto vaporizado se forma a partir de disolvente reciclado que contiene menos de un 4, 2, 1 o 0,2 % en peso de compuestos aromáticos totales y/o menos de 400, 200, 100 o 50 ppmp de todos los compuestos catalíticos combinados. Preferiblemente, el disolvente vaporizado comprende ácido acético con menos de un 20, 17, 14 o 11 % en peso de agua o agua con menos de un 5 60, 20, 10 o 2 % en peso de ácido acético. Preferiblemente, al menos un 20, 40, 60 u 80 % en peso del agua en el disolvente vaporizado se forma mediante oxidación del compuesto aromático en la oxidación primaria. Lo más preferiblemente, el disolvente vaporizado comprende una porción de una corriente extraída de una etapa de destilación no extractiva que se usa también para formar una porción del disolvente reciclado. Preferiblemente, se entremezcla al menos una porción del disolvente vaporizado con al menos una porción de una corriente de oxidante 10 formando una corriente calentada entremezclada antes de suministrar a la digestión oxidativa.

En una realización de la presente invención, se aplica presión a una corriente de oxidante desde una presión menor a una presión por encima de la de al menos una etapa de reacción de oxidación (p.ej., oxidación primaria y/o una etapa de la digestión oxidativa). La corriente de oxidante tiene preferiblemente la composición de la corriente de 15 oxidante descrita anteriormente que se introduce en el reactor de oxidación primaria (20) de las FIG. 1-11. Preferiblemente, la corriente de oxidante se comprime por un dispositivo mecánico tal como, por ejemplo, un aparato compresor de tipo pistón recíproco, un aparato compresor de tipo tornillo giratorio y/o un aparato compresor de tipo centrífugo giratorio. En una realización adicional, se comprime la corriente de oxidante a una presión por encima de la de la oxidación primaria y después de ello se suministra a la oxidación primaria.

20 En una realización alternativa, se comprime la corriente de oxidante a una presión por encima de la de oxidación primaria y por encima de la de al menos una etapa de la digestión oxidativa. El oxidante comprimido se divide después de ello y se alimenta a la oxidación primaria y a al menos una etapa de la digestión oxidativa. En dicha configuración de compresor común y alimentación dividida, se prefiere suministrar la mayoría de la corriente de oxidante a la oxidación primaria, mientras que se suministra una porción minoritaria de la corriente de oxidante a la 25 digestión oxidativa. Por tanto, puede usarse un solo compresor para comprimir las corrientes de oxidante alimentadas tanto a la oxidación primaria como a la digestión oxidativa.

Para llevar a cabo la digestión oxidativa, se añade una corriente de oxidante secundaria que comprende oxígeno 30 molecular directamente al reactor/zona de digestión (FIG. 23, 24 y 26) o puede añadirse a la suspensión de alimentación inmediatamente anterior a la zona de digestión oxidativa (FIG. 25). Preferiblemente, la fracción molar, medida en base seca, de oxígeno molecular en la corriente de oxidante secundaria alimentada a la digestión oxidativa está en el intervalo de aproximadamente 1 % en moles a aproximadamente 100 % en moles, de aproximadamente 4 % en moles a aproximadamente 50 % en moles, de 10 % en moles a aproximadamente 30 % en 35 moles o igual que en el aire atmosférico. Preferiblemente, la relación molar de oxígeno molecular suministrado a la oxidación primaria a oxígeno molecular suministrado a la digestión oxidativa es de al menos 2:1, 4:1 a 200:1 o 10:1 a 100:1. Preferiblemente, el oxígeno molecular se suministra al reactor/zona de digestión en múltiples localizaciones mediante al menos 2, 4, 16 o 64 aberturas separadas. Preferiblemente, al menos un 20, 40, 60 o 80 % en moles del oxígeno molecular suministrado a la digestión se suministra mediante al menos una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % 40 inferior de la altura total del medio de reacción de digestión en el mismo. Preferiblemente, se suministra oxígeno molecular mediante al menos un distribuidor de gas conforme diversas realizaciones divulgadas en la presente memoria para un distribuidor de gas en un reactor de columna de burbujas de oxidación primaria. Preferiblemente, se suministra oxígeno molecular a la digestión en múltiples elevaciones, incluyendo al menos 2, 3, 4 o 5 elevaciones separadas. En una realización, las elevaciones separadas para suministrar oxígeno molecular a la digestión 45 comprenden al menos una abertura en la mitad superior del medio de reacción de digestión y al menos una abertura en la mitad inferior del medio de reacción de digestión.

Se extrae un efluente predominantemente gaseoso de la digestión oxidativa a través de al menos una abertura que 50 comunica con un espacio de desprendimiento proporcionado por encima del nivel operativo del medio de reacción en el reactor/zona de digestión. El efluente predominantemente gaseoso se extrae preferiblemente del reactor/zona de digestión a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % superior de la altura total del reactor/zona de digestión. Cuando se emplea una digestión oxidativa multietapa (FIG. 24-26), se prefiere que la fracción molar, medida en base seca, de oxígeno molecular en el efluente gaseoso extraído de una etapa de digestión oxidativa temprana esté en el intervalo de 0,01 a 8, de 0,1 a 5 o de 1 a 3 % en moles, mientras que la fracción molar, medida 55 en base seca, de oxígeno molecular en el efluente gaseoso extraído de una etapa de digestión oxidativa tardía está en el intervalo de 0,001 a 8, de 0,01 a 2 o de 0,05 a 0,5 % en moles.

En una realización de la presente invención, las pérdidas por combustión de carbono durante la digestión oxidativa se reducen, a pesar de retener una alta concentración en fase líquida de compuesto catalítico en la suspensión

- inicial, al usar al menos dos etapas de digestión oxidativa llevadas a cabo en reactores/zonas de digestión separados en condiciones diferentes. Preferiblemente, se lleva a cabo la digestión oxidativa de tal manera que los moles de óxidos de carbono totales producidos en todas las etapas de digestión oxidativa sumados conjuntamente y divididos entre los moles de TPA extraídos de las etapas esté en el intervalo de 0,0001 a 0,12:1, más preferiblemente en el intervalo de 0,0005 a 0,08, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 0,06 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,006 a 0,04. Preferiblemente, los moles de dióxido de carbono producido en todas las etapas de digestión oxidativa sumados conjuntamente y divididos entre los moles de TPA extraído de las etapas está en el intervalo de 0,00008 a 0,08, más preferiblemente en el intervalo de 0,0004:1 a 0,05, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,0008:1 a 0,04 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,004 a 0,03.
- 10 Preferiblemente, los moles de monóxido de carbono producido en todas las etapas de digestión oxidativa sumados conjuntamente y divididos entre los moles de TPA extraídos de las etapas está en el intervalo de 0,00005 a 0,06, más preferiblemente en el intervalo de 0,0002 a 0,04, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,0005 a 0,03 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,002 a 0,02.
- 15 Cuando se emplea la digestión oxidativa multietapa, se prefiere que las etapas de digestión oxidativa temprana y tardía empleen temperaturas, presiones, tiempos de residencia y/o cantidades de oxígeno que sean sustancialmente diferentes entre sí. La etapa temprana de digestión oxidativa se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura cercana a la temperatura de oxidación primaria, mientras que la etapa tardía de digestión oxidativa se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura mayor que la temperatura de oxidación primaria y la temperatura de la etapa de digestión oxidativa temprana. Preferiblemente, se lleva a cabo la etapa de digestión oxidativa tardía en condiciones "de falta de oxígeno", donde está presente una muy baja concentración de oxígeno molecular en el efluente gaseoso.

Las FIG. 24-26 ilustran esquemáticamente diversas configuraciones para la digestión oxidativa multietapa. La FIG. 24 representa una etapa de digestión oxidativa temprana (912) que sigue a la etapa de oxidación primaria (910), y una etapa de digestión oxidativa tardía (914) que sigue a la etapa de digestión oxidativa temprana (912). La FIG. 25 representa una etapa de digestión oxidativa temprana (934) que se lleva a cabo en un reactor/zona de digestión que está contenido en el recipiente de reacción de oxidación primaria (p.ej., como se divulga en las FIG. 12-13 y en la descripción relativa a las mismas). En la FIG. 25, una etapa de digestión oxidativa tardía (938) sigue a la etapa de digestión oxidativa anterior (934), con una etapa de calentamiento opcional (936) localizada entre ellas. La FIG. 26 representa una etapa de digestión oxidativa temprana de columna de burbujas (952) que sigue a la etapa de oxidación primaria (950) (p.ej., como se divulga en las FIG. 15-16 y la descripción relativa a las mismas). En la FIG. 26, una etapa de digestión oxidativa tardía (954) sigue a la etapa de digestión oxidativa temprana de columna de burbujas (952), con una etapa de calentamiento opcional (956) empleada entre ellas.

- 35 Cuando se emplea una digestión oxidativa multietapa, se prefiere suministrar al menos un 10, 50, 90 o 95 % en peso de los sólidos extraídos de la etapa de digestión oxidativa temprana a la etapa de digestión oxidativa tardía al cabo de menos de 32, 8, 2 o 0,5 minutos de extraerse. La importancia de minimizar el retardo entre la digestión temprana y tardía se vuelve más importante cuando la temperatura del sólido extraído es de al menos 170 °C, 180 °C, 190 °C o 200 °C.

- La temperatura de la etapa de digestión oxidativa temprana respecto a la temperatura de la oxidación primaria, medida cuando la suspensión respectiva sale predominantemente de la oxidación primaria y la etapa de digestión oxidativa, está preferiblemente en el intervalo de 10 °C a 30 °C por encima, de 5 °C por debajo a 20 °C por encima, o de la misma a 10 °C por encima. Preferiblemente, la temperatura de la etapa de digestión oxidativa tardía respecto a la temperatura de la oxidación primaria, medida cuando la suspensión respectiva sale predominantemente de la oxidación primaria y la etapa de digestión oxidativa tardía, está en el intervalo de 10 °C por encima a 100 °C por encima, de 15 °C por encima a 70 °C por encima, o de 20 °C por encima a 50 °C por encima. Preferiblemente, la temperatura de la etapa de digestión oxidativa tardía respecto a la temperatura de la etapa de digestión oxidativa temprana, medida cuando la suspensión respectiva sale predominantemente de las etapas de digestión oxidativa temprana y tardía, está en el intervalo de 5 °C por encima a aproximadamente 90 °C por encima, de 10 °C por encima a 60 °C por encima o de 15 °C por encima a 40 °C por encima. Preferiblemente, la temperatura de la etapa de digestión oxidativa temprana, medida cuando la suspensión sale predominantemente de la etapa de digestión oxidativa temprana, está en el intervalo de 125 °C a 200 °C, de 140 °C a 185 °C, o de 150 °C a 175 °C.
- 55 Preferiblemente, la temperatura de la etapa de digestión oxidativa tardía, medida cuando la suspensión sale predominantemente de la etapa de digestión oxidativa tardía, está en el intervalo de 150 °C a 280 °C, de 160 °C a 240 °C, o de 170 °C a 210 °C. Cuando se emplea una sola etapa de oxidación, se funciona preferiblemente en las condiciones descritas en la presente memoria para la etapa de digestión oxidativa tardía.

Cuando se emplean al menos dos etapas de digestión oxidativa, se prefiere que la presión de la etapa de reacción de digestión oxidativa temprana respecto a la presión de la oxidación primaria, medida cuando el efluente gaseoso respectivo sale predominantemente de la oxidación primaria y la etapa de digestión oxidativa temprana, esté en el intervalo de 0,2 MPa por debajo a 2 MPa por encima, de 0,1 MPa por debajo a 1 MPa por encima, o de 5 aproximadamente la misma a 0,2 MPa por encima. Preferiblemente, la presión de la etapa de digestión oxidativa tardía respecto a la presión de la oxidación primaria, medida cuando el efluente gaseoso respectivo sale predominantemente de la oxidación primaria y de la etapa de digestión oxidativa temprana, está en el intervalo de aproximadamente la misma a 8 MPa por encima, de 0,5 MPa por encima a 4 MPa por encima o de 1 MPa por encima a 2 MPa por encima. Preferiblemente, la presión de la etapa de digestión oxidativa tardía respecto a la 10 presión de la etapa de digestión oxidativa temprana, medida cuando el efluente gaseoso respectivo sale de la etapa de digestión oxidativa temprana y tardía, está en el intervalo de aproximadamente la misma a 4 MPa por encima, de 0,5 MPa por encima a 3 MPa por encima o de 1 MPa por encima a 2 MPa por encima. Preferiblemente, la presión de la etapa de digestión oxidativa temprana, medida cuando el efluente gaseoso sale predominantemente de la etapa de digestión oxidativa temprana, está en el intervalo de 0,2 MPa a 3 MPa, de 0,3 MPa a 2 MPa o de 0,4 MPa a 1 15 MPa. Preferiblemente, la presión de la etapa de digestión oxidativa tardía, medida cuando el efluente gaseoso sale predominantemente de la etapa de digestión oxidativa temprana, está en el intervalo de 0,4 MPa a 8 MPa, de 0,5 MPa a 4 MPa o de 1 MPa a 2 MPa.

En una realización de la presente invención, se prefiere que el tiempo de residencia ponderado en masa de la fase en suspensión en la etapa de digestión oxidativa temprana sea de al menos 1, de aproximadamente 2 a 60, o de 5 a 30 minutos. Preferiblemente, el tiempo de residencia ponderado en masa de la fase en suspensión para una etapa de digestión oxidativa distinta de la primera etapa de digestión oxidativa está en el intervalo de 10 a 480, de 20 a 360 o de 40 a 120 minutos. Preferiblemente, el tiempo de residencia promediado en masa de la fase en suspensión para todas las etapas de digestión oxidativa distintas de la primera etapa de digestión oxidativa suma un total en el 20 intervalo de 10 a 480, de 20 a 360 o de 40 a 120 minutos.

En una realización de la presente invención, se usa al menos una etapa de proceso para la trituración mecánica del TPA sólido antes de la digestión oxidativa. Preferiblemente, la trituración mecánica reduce el tamaño medio de partícula del TPA sólido en al menos un 5, 10, 20 o 40 %. Preferiblemente, se proporciona la trituración mecánica 30 por una bomba centrífuga y/o por cualquier otro medio conocido en la materia.

En una realización de la presente invención, se llevan a cabo sustancialmente al menos 2, 3, 4 o 6 etapas de digestión oxidativa en un recinto a presión (p.ej., un recipiente o conducto) con particiones mecánicas que forman compartimentos que tienen una segregación sustancial de la composición química entre el medio de reacción en 35 compartimentos adyacentes. Este tipo de configuración se ilustra esquemáticamente mediante la etapa de digestión oxidativa tardía (954) de la FIG. 26. La segregación química sustancial de los compartimentos crea una condición donde la concentración en fase sólida promediada en tiempo de 4-CBA de la suspensión en al menos un compartimento es al menos un 5, 10, 20 o 30 % diferente a la concentración en fase sólida promediada en tiempo de 4-CBA de la suspensión en un compartimento directamente adyacente. En una realización de la invención, el recinto a presión comprende una porción cilíndrica sustancialmente horizontal. Preferiblemente, la porción de recinto 40 cilíndrico sustancialmente horizontal comprende a menos una partición mecánica sustancialmente vertical, y los centroides del medio de reacción en los compartimentos adyacentes están desplazados horizontalmente entre sí en una distancia mayor o igual a su desplazamiento vertical. Preferiblemente, la partición mecánica sustancialmente vertical presenta superficies que son sustancialmente de forma plana. En otra realización de la invención, el recinto a presión comprende una porción cilíndrica sustancialmente vertical. Preferiblemente, la porción de recinto cilíndrico 45 sustancialmente vertical comprende al menos una partición mecánica sustancialmente horizontal, y los centroides del medio de reacción en los compartimentos adyacentes están desplazados verticalmente entre sí en una distancia mayor o igual a su desplazamiento horizontal. Preferiblemente, la partición mecánica sustancialmente horizontal presenta superficies que son de forma sustancialmente plana, elipsoidal y/o cónica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se optimiza la digestión oxidativa controlando la distribución de tiempos de residencia (RTD) de la fase sólida y/o líquida del medio de reacción sometido a digestión oxidativa. La microfotografía de la FIG. 27 ilustra la importancia de una distribución de tiempos de residencia apropiada en el reactor/zona de digestión. En particular, la FIG. 27 muestra partículas de TPA digeridas 50 convencionalmente. La partícula en la esquina inferior derecha de la microfotografía es una partícula que no tenía suficiente tiempo de residencia en la digestión oxidativa. Por tanto, respecto a las partículas de TPA digeridas apropiadamente, esta partícula tiene más impurezas, menor tamaño de partícula, mayor área superficial, menor densidad y mayor solubilidad.

Están bien establecidos los principios de la RTD para el flujo másico a través de un reactor químico y su utilidad en el diseño y operación de reactores químicos. Véase, por ejemplo, "Chemical Engineering Kinetics", J.M. Smith, 2ª edición 1970, McGraw-Hill, especialmente el capítulo 6, "Desviaciones del rendimiento ideal de reactor". Se define y describe una función de distribución de tiempos de residencia (RTD) en las páginas 246 y siguientes del mismo. Un reactor de tanque único perfectamente mezclado, a menudo llamado reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR), es un caso idealizado. Es otro caso idealizado para comportamiento de flujo el flujo de pistón, a veces llamado flujo tubular o flujo en pistón, donde hay un mezclado convectivo despreciable de masa con la masa circundante mientras fluye a través de una zona de reacción. Los procedimientos para determinar experimentalmente la función de distribución de tiempos de residencia para zonas de reacción físicas reales se definen y describen en las páginas 248 y siguientes de Smith. Los procedimientos incluyen introducir entradas por etapa y/o entradas por pulso de un compuesto trazador inerte en el flujo que entra en una zona de reacción y medir entonces la masa del trazador que sale de la zona de reacción en función del tiempo. En los últimos años, se ha probado particularmente útil usar entradas por etapa y/o por pulso de un material trazador radiactivo, en parte porque las medidas radiactivas en el flujo de salida proporcionan una determinación continua no invasiva de la masa de trazador que sale en función del tiempo. La adquisición de dichos datos y la reconstrucción de la función de RTD, incluyendo el cálculo del tiempo de residencia promediado en masa usando procedimientos trazadores radiactivos, están disponibles con base comercial contractual en múltiples contratistas, incluyendo por ejemplo Tracerco (Houston, TX) y Quest TruTec (La Porte, TX).

En la siguiente divulgación, se adopta una notación donde "t" es tiempo; la función de distribución de tiempos de residencia "J(t)" es la fracción acumulada de masa suministrada inicialmente a una fase de la zona de reacción a tiempo  $t=0$  que sale entonces de la zona de reacción antes del tiempo t; "tavg" es el tiempo de residencia promediado en masa determinado a partir de J(t); "t/tavg" es el tiempo reducido, que significa el tiempo dividido entre el tiempo de residencia promediado en masa, y "CMF(t/tavg)" es la función de distribución de tiempos reducidos de residencia. Por ejemplo, CMF(0,2) es la fracción de masa acumulada suministrada inicialmente a una fase de la zona de reacción a tiempo  $t=0$  que sale entonces de la zona de reacción antes de un tiempo reducido de 0,2. El tiempo de residencia promediado en masa (tavg) de una alícuota de masa alimentada inicialmente a un recinto a tiempo  $t=0$  se calcula como  $[(t) * (\text{masa de la alícuota que sale a tiempo } t)] / (\text{masa total de la alícuota})$  integrado desde tiempo 0 hasta que al menos aproximadamente un 99,9 % de masa de la alícuota haya salido del recinto. Las unidades de tavg son simplemente cualquier unidad de tiempo.

La FIG. 28 muestra las funciones de RTD para 1 CSTR, 2 CSTR, 3 CSTR, 4 CSTR, 5 CSTR, 6 CSTR, 7 CSTR, 8 CSTR y flujo de pistón. Puede verse que a medida que se emplean más CSTR en serie, la RTD se aproxima al flujo de pistón idealizado. Los inventores han descubierto que la digestión oxidativa se lleva a cabo preferiblemente en condiciones tales que la RTD no se aproxime al flujo de pistón idealizado ni al flujo de CSTR idealizado. Por un lado, se prefiere el mezclado y RTD de un CSTR con respecto a una fase líquida, de modo que las concentraciones en fase líquida de los intermedios de reacción aromáticos se reduzcan rápidamente a bajas concentraciones tras entrar en la digestión oxidativa. En particular, esto promueve una incorporación reducida de 4-CBA a producto de TPA sólido a medida que las partículas se reordenan y crecen mayores y de estructura más cristalina, de media. Por otro lado, se prefiere un comportamiento de flujo de pistón con respecto a una fase sólida del medio de reacción. Con la RTD de un CSTR, muchas partículas individuales de TPA sólido tienen una residencia relativamente corta en una etapa de reacción de digestión oxidativa, o serie de etapas, y estas partículas tienden a retener más de su carácter entrante, que es de media indeseablemente alto en 4-CBA en fase sólida y de tamaño de partícula indeseablemente pequeño.

Con este descubrimiento, los inventores pueden especificar ahora intervalos preferidos de RTD para al menos una etapa de digestión oxidativa y/o una serie de etapas de digestión oxidativa que procesan el sólido inicial y/o la suspensión inicial. Los inventores señalan que las fases líquida, sólida y gaseosa pueden inducirse a moverse a través de la digestión oxidativa con diferentes tasas por el diseño mecánico particular del reactor/zona de digestión. En dicho caso, probar la RTD con un trazador inerte sólido, separadamente con un trazador inerte líquido y separadamente con un trazador inerte gaseoso dará resultados distintos para J(t) de cada fase separadamente. Las divulgaciones siguientes conciernen a una fase sólida separadamente, una fase líquida separadamente y/o a una combinación en suspensión de las mismas.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 29, en una realización preferida de la presente invención, al menos una etapa de digestión oxidativa y/o una serie de etapas de digestión oxidativa procesan el sólido inicial y/o suspensión inicial de tal manera que la CMF(0,5) sea de al menos aproximadamente 0,15, 0,20 o 0,25. Además, se prefiere que la CMF(0,2) sea menor de aproximadamente 0,10, 0,05 o 0,01. La etapa de digestión oxidativa y/o serie de etapas de digestión oxidativa pueden llevarse a cabo en un recinto de fluido único o múltiples recintos con conexión fluida.

Para conseguir el equilibrio preferido de los parámetros de RTD, puede emplearse un número ilimitado de configuraciones mecánicas, de las cuales siguen unos pocos ejemplos. Es una de dichas realizaciones cuando la masa de medio de reacción de todas las etapas de digestión oxidativa presente en un proceso de TPA se divide esencialmente de forma igual en tres porciones que se sitúan en tres recintos a presión aproximadamente idénticos. Cada uno comprende agitación mecánica suficiente para estar bien mezclado con respecto a las composiciones en fase líquida y sólida en el mismo. La suspensión fluye a través de cada uno en secuencia del primero al último. Cada conducto que conecta la suspensión de uno de los dos primeros recipientes con el siguiente de la serie comprende una masa de suspensión menor de aproximadamente 0,01, 0,006, 0,003 o 0,001 veces la masa de suspensión en un solo recipiente; y los conductos tienen una relación ampliada de longitud individual a diámetro máximo individual de al menos aproximadamente 5:1, 10:1, 20:1 o 40:1. En dichos casos, la CMF(0,2) será igual a aproximadamente 0,04, y la CMF(0,5) será igual a aproximadamente 0,19. Esto proporciona retromezcla en un intervalo preferido y proporciona también la supresión de los tiempos de residencia cortos en un intervalo más preferido. Otra realización es similar a la precedente, donde la masa de medio de reacción en una etapa de digestión oxidativa se divide de forma esencialmente igual en tres porciones bien mezcladas. Sin embargo, las porciones iguales están situadas en un solo recinto a presión dispuesto horizontalmente. Las porciones iguales se segregan entre sí mediante particiones mecánicas verticales y se conectan por conductos que tienen poca masa contenida y poca retromezcla de la masa fluida hacia delante, como puede diseñarse usando procedimientos de modelización dinámica de fluidos convencionales y construirse con procedimientos de fabricación convencionales. En dicho caso, la CMF(0,2) será de nuevo igual a aproximadamente 0,04 y la CMF(0,5) será de nuevo igual a aproximadamente 0,19. Otra realización es similar a las dos precedentes, donde la masa del medio de reacción en una etapa de digestión oxidativa se divide de forma esencialmente igual en tres porciones bien mezcladas. Sin embargo, las porciones iguales están situadas en un solo recinto a presión cilíndrico vertical. Las porciones iguales se segregan entre sí por particiones mecánicas horizontales y se conectan por conductos que tienen poca masa contenida y poca retromezcla de la masa fluida hacia delante, como puede diseñarse usando procedimientos de modelización dinámicas de fluidos convencionales y construirse con procedimientos de fabricación convencionales. En dicho caso, la CMF(0,2) será de nuevo igual a aproximadamente 0,04, y la CMF(0,5) será de nuevo igual a aproximadamente 0,19.

Una realización bastante diferente del reactor/zona de digestión emplea un reactor/zona de digestión de flujo de pistón en combinación con una zona de CSTR. Dicha configuración se ilustra esquemáticamente por las etapas de digestión oxidativa tardías (938) (CSTR) y (940) (pistón) de la FIG. 25. En esta realización, la masa de medio de reacción sometida a digestión oxidativa se divide para tener aproximadamente un 25 % en un reactor/zona de digestión inicial diseñado para aproximarse mucho al flujo de pistón, seguido del aproximadamente 75 % restante en un solo reactor/zona de digestión final bien mezclado. En dicho caso, la CMF(0,2) será esencialmente nula y la CMF(0,5) será igual a aproximadamente 0,28, proporcionando un equilibrio deseable en la RTD como se divulga.

Una realización particularmente preferida de la presente invención es similar a la precedente, donde la masa del medio de reacción sometido a digestión oxidativa se divide para tener aproximadamente un 75 % en una sola zona bien agitada inicial y el aproximadamente 25 % restante en un reactor/zona de digestión final diseñado para aproximarse mucho al flujo de pistón; sin embargo, la suspensión fluye primero a través del reactor/zona de digestión bien mezclada antes de entrar en el reactor/zona de digestión de flujo de pistón. La FIG. 30 ilustra la función de RTD para dicho 75 % de CSTR seguido de 25 % de reactor de digestión por flujo de pistón. En dicho caso, la CMF(0,2) será de nuevo esencialmente nula, y la CMF(0,5) será de nuevo aproximadamente igual a 0,28, proporcionando el equilibrio deseado en la RTD como se divulga. Más generalmente, una realización particularmente preferida de la presente invención comprende: (a) al menos una etapa de digestión oxidativa que comprende una porción sustancialmente bien mezclada de medio de reacción de digestión oxidativa, donde la CMF(0,2) para esa etapa sola es de al menos aproximadamente 0,12; (b) seguido de al menos una etapa de digestión oxidativa que comprende una porción sustancialmente de flujo de pistón de medio de reacción de digestión oxidativa, donde la CMF(0,2) para esa etapa sola es menor de aproximadamente 0,01 y (c) donde la RTD divulgada para la combinación proporciona valores de CMF(0,2) y CMF(0,5) en los intervalos preferidos divulgados.

En una realización, el reactor/zona de digestión sustancialmente en flujo de pistón está orientada de manera sustancialmente vertical tal que la altura vertical máxima del medio de reacción dividida entre la dimensión máxima del medio de reacción medida en cualquier plano horizontal sea de al menos aproximadamente 3, 5, 7 o 9. Preferiblemente, la velocidad superficial reinante de la suspensión que fluye en el reactor/zona de digestión de flujo de pistón vertical es menor de aproximadamente 1, 0,3, 0,1 o 0,03 metros por segundo. En otra realización de la presente invención, el reactor/zona de digestión sustancialmente en flujo de pistón está orientado de manera sustancialmente horizontal tal que la dimensión horizontal máxima del medio de reacción dividida entre la dimensión máxima del medio de reacción medida en cualquier plano vertical sea al menos de aproximadamente 3, 5, 7 o 9.

Preferiblemente, la velocidad superficial reinante de la suspensión que fluye en el reactor/zona de digestión sustancialmente en flujo de pistón es de al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 o 3 metros por segundo. En otra realización de la presente invención, se conectan en serie al menos dos reactores/zonas de digestión en flujo de pistón sustancialmente verticales mediante al menos un reactor/zona de digestión en flujo de pistón sustancialmente horizontal. En dicha configuración, se prefiere que el volumen de los reactores/zonas de digestión en flujo de pistón verticales conectados dividido entre el volumen del reactor/zona de digestión en flujo de pistón horizontal conector sea de al menos aproximadamente 50, 100, 200 o 400.

10 Cuando la digestión oxidativa emplea una porción sustancialmente bien mezclada del medio de reacción de digestión seguido por una porción sustancialmente en flujo de pistón del medio de reacción de digestión, se prefiere que el tiempo de residencia promediado en masa del medio de reacción de digestión de flujo de pistón sucesivo esté en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 60, de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 o de 4 a 30 minutos. Preferiblemente, el volumen del reactor/zona de digestión sustancialmente bien mezclado dividido entre el volumen del reactor/zona de digestión sustancialmente en flujo de pistón siguiente está en el intervalo de 15 aproximadamente 1,5 a aproximadamente 40, de aproximadamente 2 a aproximadamente 12, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 10 o de 3 a 8.

En una realización preferida que emplea digestión oxidativa multietapa, la etapa de digestión oxidativa temprana reduce sustancialmente la cantidad de al menos un compuesto intermedio de reacción aromático en el medio de reacción. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa temprana es menor de un 50, 10 o 5 % de la concentración promediada en tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión introducida en la etapa de digestión oxidativa temprana. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión introducida en la etapa de digestión oxidativa temprana está en el intervalo de 50 a 10.000, de 100 a 6.000 o de 500 a 5.000 ppmp. 25 Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa temprana es menor de 1.000, 200 o 60 ppmp. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa temprana es menor de aproximadamente un 50, 10 o 5 % de la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión introducida en la etapa de digestión oxidativa temprana. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión introducida en la etapa de digestión oxidativa temprana está en el intervalo de 100 a 6.000, de 200 a 4.000 o de 400 a 3.500 ppmp. 30 Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa temprana es menor de 500, 100 o 30 ppmp. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa temprana está en el intervalo de 5 a 95, de 10 a 90, de 20 a 80 o de 30 a 70 % de la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión introducida en la etapa de digestión oxidativa temprana. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión introducida en la etapa de digestión oxidativa temprana está en el intervalo de 100 a 15.000, de 400 a 8.000 o de 1.000 a 6.000 ppmp. 35 Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa temprana está en el intervalo de 100 a 12.000, de 300 a 8.000 o de 800 a 4.000 ppmp. 40

En una realización de la presente invención, se prefiere que la etapa de digestión oxidativa tardía reduzca sustancialmente la cantidad de al menos un compuesto intermedio de reacción aromático. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa tardía es menor de 50, 10 o 2 ppmp. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión extraída de la etapa de digestión oxidativa tardía es menor de 50, 10 o 2 ppmp. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de PTAC en el producto de TPA sólido extraído de la etapa de digestión oxidativa tardía está en el intervalo de 1 a 1.000, de 1 a 500, de 5 a 125 o de 10 a 60 ppmp. 50 Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en el producto de TPA sólido extraído de la etapa de digestión oxidativa posterior está en el intervalo de 1 a 1.000, de 1 a 500, de 10 a 250 o de 20 a 125 ppmp. Preferiblemente, la concentración promediada en tiempo de 4,4'-DCS en el producto de TPA sólido es menor de 6, 4 o 2 ppmp.

55 En una realización de la presente invención, se lleva a cabo la digestión oxidativa en un reactor agitado que define una zona de reacción que contiene el medio de reacción de digestión. Preferiblemente, la altura máxima del medio de reacción de digestión dividida entre el diámetro máximo del medio de reacción de digestión es de al menos aproximadamente 1,5, 2, 3 o 4. Preferiblemente, el reactor/zona de digestión está equipado con al menos un agitador mecánico que tiene impulsores localizados en el medio de reacción de digestión. Preferiblemente, el

agitador mecánico tiene al menos aproximadamente 2, 3, 4 o 6 elevaciones diferentes de impulsores de agitación mecánica localizados en el medio de reacción de digestión. Preferiblemente, el agitador mecánico comprende al menos dos tipos diferentes de impulsores de agitación mecánica localizados en el medio de reacción de digestión. El agitador mecánico puede emplear cualquier tipo de impulsor conocido en la materia como particularmente apto para el bombeo de fluidos, y/o cualquier tipo de impulsor conocido en la materia como particularmente apto para suspender sólidos mediante bombeo de fluidos. Preferiblemente, al menos un impulsor particularmente apto para suspender sólidos mediante bombeo de fluidos se localiza por debajo de al menos un impulsor particularmente apto para la dispersión de gases. Preferiblemente, al menos un impulsor particularmente apto para suspender sólidos mediante bombeo de fluidos se localiza por encima de la menor elevación del medio de reacción de digestión a menos de aproximadamente 4, 2, 1 o 0,5 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferiblemente al menos dos de los impulsores de agitación están separados por una elevación de al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 o 4 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Cuando el reactor de digestión oxidativa se compartimentaliza, como se describe anteriormente, se prefiere que al menos un impulsor esté localizado en cada compartimento. Preferiblemente, los impulsores de agitación están localizados en al menos un eje de agitación giratorio. Aunque puede orientarse en cualquier dirección, preferiblemente el eje giratorio es vertical y pasa cerca o a través del centroide del medio de reacción de digestión oxidativa. Preferiblemente, al menos uno de los ejes mecánicos está apoyado en al menos un soporte mecánico en el reactor/zona de digestión.

En una realización preferida de la presente invención, el eje de agitación giratorio se impulsa por al menos un motor eléctrico y una caja de cambios opcional con acoplamientos mecánicos, llamado en la presente memoria un "mecanismo agitador". Preferiblemente, el mecanismo agitador está localizado externamente al límite a presión del reactor/zona de digestión. Se transmiten el par de fuerzas y la potencia desde el mecanismo agitador externo al eje de agitación giratorio a través de un aparato de acoplamiento magnético o no magnético. Preferiblemente, al menos un eje de agitación giratorio penetra (es decir, pasa a través del límite a presión del reactor de digestión). Al menos una de las penetraciones del eje puede estar localizada por debajo de la elevación del centroide del medio de reacción de digestión, más preferiblemente por encima de la elevación del centroide del medio de reacción de digestión y lo más preferiblemente cerca de la parte superior del reactor de digestión. En una realización, múltiples ejes de agitación giratorios penetran en el límite a presión del reactor de digestión oxidativa a múltiples elevaciones separados por al menos 0,5, 1, 2 o 4 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferiblemente, al menos uno de los ejes de agitación giratorios está sellado con un límite a presión del reactor de digestión usando un sello mecánico giratorio. El sello mecánico giratorio es preferiblemente un doble sello mecánico con un fluido de sellado usado para enfriar y/o aclarar el sello. El fluido de sellado comprende preferiblemente al menos un compuesto encontrado de otro modo en un proceso de TPA y/o PET (p.ej., agua, ácido acético, xileno, etilenglicol y/o dietilenglicol).

En una realización preferida, al menos una abertura que suministra al menos uno de una corriente oxidante, una suspensión, un compuesto oxidable o un compuesto calentado al reactor/zona de digestión está localizada a una distancia de menos de aproximadamente 1/4, 1/8, 1/16 o 1/32 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión separada del punto de mayor proximidad a una pieza de un eje agitador mecánico en movimiento o impulsor en el mismo. Preferiblemente, al menos un reactor/zona de digestión agitado mecánicamente comprende al menos aproximadamente 1, 2, 4 u 8 estructuras alargadas que están localizadas principalmente, más preferiblemente del todo, en el medio de reacción y que están próximas y más preferiblemente apoyadas en las paredes del reactor de digestión. La estructura se conoce comúnmente, y se hace referencia a ella en la presente memoria, como "un deflector de pared". Es una función importante del deflector de pared influir en el mezclado en el medio de reacción agitado mecánicamente. Preferiblemente, al menos un deflector de pared está orientado de forma aproximadamente normal a la pared del reactor de la que está próxima y, más preferiblemente, en la que se apoya. El deflector de pared es preferiblemente vertical más preferiblemente aproximadamente vertical. El deflector de pared vertical está preferiblemente próximo a y apoyado en una pared vertical del reactor de digestión. Preferiblemente, la distancia reinante entre el deflector de pared vertical y la pared vertical en la que está apoyado está en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,20, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,17, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,125 o de 0,03 a 0,10 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferiblemente, la altura máxima del deflector de pared vertical está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,0, o de 0,4 a 0,8 veces la altura máxima del medio de reacción de digestión. Preferiblemente, la anchura máxima del deflector de pared vertical está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,25, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,17, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,125 o de 0,04 a 0,10 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferiblemente, el grosor medio del deflector de pared vertical es menor de aproximadamente 0,04, 0,02 o 0,01 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión.

En una realización preferida de la presente invención, la potencia total consumida por el sistema de agitación mecánica durante el funcionamiento en estado estacionario del reactor de digestión está en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9, o de 0,2 a 0,8 kilovatios por metro cúbico de medio de reacción de digestión (kW/m<sup>3</sup>). Preferiblemente, la velocidad media de giro de los impulsores durante el funcionamiento en estado estacionario está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 o de 30 a aproximadamente 90 revoluciones por minuto (rpm).

En una realización alternativa, se agita el medio de reacción de digestión mediante al menos un aparato mecánico que tiene al menos una entrada y al menos una salida pero ninguna pieza móvil, aunque el fluido de proceso fluye a su través. Dichos dispositivos incluyen comúnmente al menos un elemento estacionario revestido con una tubería u otro conducto de fluidos, y dichos dispositivos son conocidos en la materia por diversas denominaciones, incluyendo mezcladores sin movimiento y mezcladores estáticos. Preferiblemente, el mezclador sin movimiento comprende una multiplicidad de elementos estacionarios. Preferiblemente, el mezclador sin movimiento comprende al menos un elemento conocido en la materia como particularmente apto para la dispersión de gases o al menos un elemento conocido en la materia como particularmente apto para suspender sólidos. Aunque puede orientarse en cualquier dirección, preferiblemente el mezclador sin movimiento se orienta en dirección vertical.

Como se ilustra esquemáticamente en la FIG. 26, puede procesarse al menos una porción de un efluente gaseoso extraído de la digestión oxidativa (p.ej., etapa de digestión oxidativa temprana (952) y etapa de digestión oxidativa tardía (954)) en al menos una etapa de separación/tratamiento opcional (964), formando al menos una corriente líquida y al menos un efluente gaseoso tratado. Preferiblemente, la etapa de separación/tratamiento (964) forma, al menos, dos corrientes líquidas donde al menos una corriente está enriquecida en agua y al menos una corriente esta enriquecida en un compuesto orgánico. La corriente enriquecida en agua comprende preferiblemente al menos un 50 % en peso de agua y menos de un 2, 1, 0,7 o 0,5 % en peso de ácido acético, en base promediada en tiempo. Esta corriente enriquecida en agua se llama en la presente memoria una "corriente de agua retirada". La corriente enriquecida en un compuesto orgánico comprende preferiblemente al menos un 50 % en peso de ácido acético, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 98, de 84 a aproximadamente 95 o de 88 a aproximadamente 92 % en peso de ácido acético. Más preferiblemente, la etapa de separación/tratamiento (964) comprende al menos una etapa de destilación, todavía más preferiblemente una destilación no extractiva. La corriente enriquecida en un compuesto orgánico puede usarse para formar una porción de disolvente reciclado. Preferiblemente, la etapa de separación/tratamiento (964) procesa también al menos una porción del efluente gaseoso de la oxidación primaria.

Como se muestra esquemáticamente en la FIG. 26, en una realización se recupera energía de al menos una porción de al menos una corriente formada en la etapa de separación/tratamiento (964). Preferiblemente, dicha energía se recupera de al menos una porción del efluente gaseoso tratado formado en la etapa de separación/tratamiento (964) usando un aparato turboexpansor. Preferiblemente, al menos una porción del efluente gaseoso tratado y/o al menos una porción del agua retirada se tratan en una etapa de proceso ambiental subsiguiente (966) para reducir adicionalmente las consecuencias ambientales de una eventual liberación de vuelta al ambiente. La etapa de proceso ambiental (966) puede emplear oxidación catalítica, oxidación térmica regenerativa, tratamiento en un depurador, incineración, tratamiento aeróbico de aguas residuales biológicas, tratamiento anaeróbico de aguas residuales biológicas, purificación por ósmosis inversa de aguas residuales, ajuste del pH y/o cualquier otro procedimiento conocido en la materia.

En una realización preferida, se extrae una suspensión de la digestión oxidativa mediante al menos una abertura en el reactor de digestión. Preferiblemente, al menos aproximadamente un 10, 20, 40 o 99 % en peso de la suspensión extraída del reactor de digestión se extrae mediante una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % inferior de la altura total del medio de reacción de digestión en el mismo.

Como se ilustra en las FIG. 23-26, la suspensión que sale de la etapa final de digestión oxidativa se somete preferiblemente a una etapa de enfriamiento antes de la separación de las fases sólida y líquida. En una realización preferida, se proporciona el enfriamiento de la suspensión mediante una etapa de enfriamiento evaporativo, donde se causa la evaporación de al menos una porción de la fase líquida. Dicha evaporación puede efectuarse reduciendo la presión de la suspensión y/o purgando un gas a través de la suspensión. La evaporación de una porción de líquido enfría el líquido restante, lo que a su vez enfría el sólido y la suspensión combinada. El disolvente evaporado en el gas efluente puede recuperarse mediante cualquier medio conocido en la materia, incluyendo enfriamiento y condensación en un aparato intercambiador de calor. Es una ventaja del enfriamiento evaporativo frente al enfriamiento de líquido directo el incrustamiento reducido en gran medida de las superficies de intercambio de calor por precipitación de sólidos. Puesto que la presión de vapor de la mayoría de especies aromáticas es bastante baja



después de la reacción de oxidación, estas especies aromáticas no se incrustan en gran medida al enfriar las superficies de intercambio de calor localizadas en la fase de vapor.

5 Cuando hay un gran diferencial de temperatura entre las suspensiones de entrada y salida de la etapa de enfriamiento de la suspensión, especialmente cuando hay una etapa de enfriamiento continuo que usa enfriamiento evaporativo, los inventores señalan que la etapa de enfriamiento de la suspensión se ejecuta preferiblemente en subetapas menores de cambio de temperatura. Dicho enfriamiento escalonado parece reducir la formación de partículas muy finas. Por ejemplo, es útil efectuar una etapa de enfriamiento optimizada usando subetapas donde el diferencial de temperatura máximo entre entrada y salida de al menos una subetapa, más preferiblemente de todas  
10 las subetapas, sea menor de aproximadamente 80 °C, 65 °C, 55 °C o 45 °C. Esto se vuelve más importante cuando la temperatura máxima reinante en la digestión oxidativa es mayor de aproximadamente 175 °C, 185 °C, 195 °C o 210°C.

15 En una realización de la presente invención, se retiran por evaporación cantidades especificadas de la fase líquida de una suspensión después de digestión. La retirada evaporativa de un vapor disolvente de una fase líquida de la suspensión no ha de confundirse con la extracción de la fase líquida como líquido, como se describe en otras realizaciones divulgadas en la presente memoria. Debido a la volatilidad mucho menor de muchas impurezas aromáticas y compuestos catalíticos en comparación con la volatilidad de agua, ácido acético y otros componentes disolventes, la retirada evaporativa de la fase líquida de una suspensión después de digestión sirve para aumentar  
20 sustancialmente la concentración de impurezas aromáticas en la suspensión. A una temperatura dada, esto promueve la precipitación aumentada de impurezas aromáticas escasamente solubles, tanto coloreadas como no coloreadas, con el TPA sólido. Aunque permanece una mayor fracción de impurezas aromáticas altamente coloreadas con el TPA sólido y se incluye una menor fracción con el disolvente reciclado, los inventores han descubierto que puede formarse sorprendentemente así un producto de TPA sólido de buen color y calidad.  
25 Además, dicha retirada evaporativa reduce beneficiosamente los requisitos para la purificación del disolvente reciclado usando etapas de proceso auxiliares.

En una realización de la presente invención, se prefiere retirar al menos un 10, 20, 25 o 30 % de la masa de líquido contenida en una suspensión que sale de una etapa de reacción de oxidación (p.ej., oxidación primaria y/o digestión  
30 oxidativa) mediante evaporación antes de la desecación sustancial de la suspensión. Preferiblemente, el líquido retirado mediante evaporación se retira como parte de una etapa de enfriamiento después de digestión. Preferiblemente, la relación de concentración promediada en tiempo de cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión producida por digestión oxidativa a concentración promediada en tiempo del mismo compuesto en la fase líquida de la suspensión inicial producida por oxidación primaria es de al  
35 menos 0,9, 1,0, 1,1, o 1,2. Preferiblemente, la relación de concentración promediada en tiempo de cobalto, otros compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión después de enfriamiento después de digestión a concentración promediada en tiempo del mismo compuesto en la fase líquida de la suspensión inicial producida por digestión oxidativa es de al menos 0,9, 1,0, 1,1 o 1,2. Preferiblemente, la fracción de sólidos de la suspensión extraída de la etapa de retirada evaporativa está en el intervalo de 10 a 65 %, de 20 a 55 % o de 30 a  
40 45 % en peso de la suspensión total. Preferiblemente, la relación de fracción de sólidos de la suspensión extraída de la etapa de retirada evaporativa dividida entre la fracción de sólidos de la suspensión alimentada a la etapa de retirada evaporativa es de al menos 1,05, 1,10, 1,15 o 1,20.

Los inventores han descubierto que puede ser ventajoso emplear la retirada evaporativa de disolvente que contiene  
45 una alta fracción del líquido inicial de oxidación primaria, minimizando y/o eliminando la extracción de soluciones y/o la adición de disolvente limpiador antes de la retirada evaporativa de disolvente. Aplicada de este modo, la retirada evaporativa de disolvente aumenta adicionalmente la fracción de impurezas aromáticas escasamente solubles en una fase líquida, disminuyendo de nuevo la cantidad de impurezas escasamente solubles que pueden separarse del TPA sólido y hacer un producto menos puro. Como diferencia adicional, ciertas realizaciones de la presente  
50 invención forman un producto de TPA sólido que, después de lavar para retirar los residuos catalíticos libremente solubles, es directamente adecuado para formar polímeros de PET que tienen alto peso molecular, bajo color y alta calidad global (es decir, es adecuado sin procesamiento de purificación adicional mediante procedimientos tales como disolución/hidrogenación y/o recristalización).

55 Los inventores han descubierto también un intervalo preferido de tiempo de espera después del enfriamiento después de digestión y antes de la subsiguiente desecación de la suspensión resultante. Preferiblemente, el tiempo de residencia promediado en masa de una suspensión después de alcanzar una temperatura de etapa de enfriamiento después de digestión, como se divulga en la presente memoria, es de 1 a 480, de 2 a 120, de 4 a 60 o de 8 a 30 minutos. Se hace referencia en la presente memoria a este tiempo de espera como "etapa de

envejecimiento". Preferiblemente, se combina al menos una etapa de enfriamiento con al menos una etapa de envejecimiento y se hace referencia en la presente memoria como una "etapa de enfriamiento y envejecimiento".

Los inventores han descubierto que retener fracciones aumentadas de impurezas aromáticas precipitadas con el producto de TPA sólido puede reducir sorprendentemente la tasa de formación de impurezas aromáticas nocivas cuando se funciona continuamente con disolvente reciclado. Por tanto, una realización de la presente invención proporciona una masa total tolerablemente baja de impurezas aromáticas nocivas incluidas con el producto de TPA sólido a pesar del hecho de que una fracción mayor, y quizás una masa total aún mayor, de impurezas aromáticas relativamente no reactivas acaben con el producto de TPA sólido. Es decir, los inventores han descubierto que puede ser preferible precipitar más de ciertas impurezas aromáticas del disolvente mientras están en forma relativamente benigna y antes de que mayores cantidades de las mismas se conviertan en impurezas aromáticas nocivas durante el flujo subsiguiente mediante disolvente reciclado a través de una etapa de reacción de oxidación. Por ejemplo, enfriar la suspensión desde más de 160 °C a menos de 80 °C disminuye en gran medida la solubilidad del IPA y promueve la retirada de IPA sólido con el producto de TPA sólido; mientras que si se retiene IPA en el disolvente reciclado y se devuelve a la etapa de reacción de oxidación, aumenta significativamente la formación de 2,7-DCF altamente coloreado. Existen bucles de realimentación similares que implican disolvente reciclado para IPA y la formación de TMA, que es un monómero de ramificación trifuncional en polímeros de PET; para PA y la formación de TMA; para IPA y PA y la formación de diversos otros isómeros de fluorenona coloreados; para ácido benzoico y la formación de IPA y PA y para ácido benzoico y la formación de diversos isómeros de fluorenona coloreados adicionales.

Existen técnicas anteriores para retirar todo el espectro de impurezas aromáticas del disolvente reciclado, reduciendo por tanto la tasa de formación de impurezas aromáticas nocivas y también la fracción de las mismas incorporada al producto de TPA sólido. Sin embargo, la técnica anterior está dirigida a sistemas auxiliares para purificar una porción del disolvente reciclado. En contraposición, diversas realizaciones de la presente invención proporcionan procedimientos más económicos para eliminar las fracciones mayores de impurezas aromáticas mediante el flujo de proceso principal de TPA sólido en lugar de en sistemas auxiliares. En contraste adicional, diversas realizaciones de la presente invención eliminan impurezas aromáticas en el producto de TPA sólido en lugar de en la corriente de desecho. A pesar de las concentraciones elevadas de ciertas impurezas aromáticas tales como IPA, el TPA sólido producido por una o más realizaciones de la presente invención tiene bajas cantidades de impurezas aromáticas nocivas y es adecuado para formar polímeros de PET que tienen alto peso molecular, bajo color y alta calidad global.

Los inventores observan que existe un nexo entre las realizaciones de la presente invención y la pureza preexistente del disolvente reciclado. Si se han acumulado concentraciones de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en el disolvente reciclado, una respuesta inicial tras aplicar las invenciones de la presente memoria es muy probablemente una cantidad excesiva de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en el producto de TPA sólido, volviéndolo inadecuado para uso directo en la formación de PET de alta calidad. Esta respuesta durará típicamente varios días o incluso semanas mientras se agotan las fracciones aumentadas de impurezas aromáticas relativamente no reactivas acumuladas del disolvente reciclado que sale con producto de TPA sólido. Eventualmente, se alcanza un nuevo funcionamiento en estado estacionario, aunque el tiempo de reequilibrado variará típicamente en duración de acuerdo con las especies de impureza aromática particular que se estén considerando. Además, el tiempo de reequilibrado depende del inventario de masa particular de diversas etapas de proceso, de las impurezas presentes en la alimentación de para-xileno de pureza comercial y de la estabilidad del mismo con el tiempo, de la calidad de las etapas de reacción de oxidación y del alcance de los sistemas auxiliares para purificar disolvente reciclado. Por tanto, la aplicación de realizaciones de la invención descritas en la presente memoria en un funcionamiento existente que usa disolvente reciclado puede conducir a un resultado muy desalentador que persiste durante un periodo extendido de tiempo, contribuyendo en gran medida a hacer no obvia la invención. Por consiguiente, se prefiere mantener las realizaciones de la invención divulgadas en la presente memoria durante al menos la mitad de cada día de funcionamiento de un proceso para fabricar el producto de TPA sólido usando disolvente reciclado, más preferiblemente durante al menos  $\frac{3}{4}$  de cada día durante al menos aproximadamente 7 días consecutivos de funcionamiento y lo más preferiblemente continuamente durante un periodo de al menos aproximadamente 30 días consecutivos de funcionamiento.

Haciendo referencia en general a las FIG. 23-26, la suspensión extraída de la etapa final de digestión oxidativa puede procesarse adicionalmente en una o más de las siguientes etapas adicionales: (1) desecar la suspensión formando una torta húmeda inicial de partículas de ácido carboxílico sólido (p.ej., TPA) y el líquido retirado; (2) lavar la torta húmeda inicial con un disolvente limpiador para retirar los compuestos catalíticos, formando así una torta húmeda lavada; (3) desecar la torta húmeda lavada formando una torta lavada humedecida para retirar aún más

compuestos catalíticos y disolvente y/o (4) secar la torta lavada humedecida formando un producto de ácido policarboxílico sólido seco (p.ej., TPA). En una realización de la presente invención, se alimenta al menos una porción del líquido retirado de la etapa de desecación de la suspensión a una etapa de proceso auxiliar para retirar al menos una porción de al menos un compuesto de impureza aromática relativamente no reactiva (p.ej., IPA). Como se usa en la presente memoria, el término “desechar” denota la extracción de un líquido de un sólido mediante medios que implican principalmente la diferencia en su densidad y/o propiedades de flujo, en lugar de sus volatilidades relativas.

Para separar la mayoría de disolvente, impurezas aromáticas disueltas y compuestos catalíticos del TPA sólido, se prefiere usar una etapa de desecación de suspensión para procesar la suspensión después de digestión de la digestión oxidativa y, más preferiblemente, de una etapa de enfriamiento y envejecimiento como se divulga en la presente memoria. Las FIG. 23-26 ilustran esquemáticamente la desecación de la suspensión como una subetapa inicial de las etapas de separación (906) (FIG. 23), (920) (FIG. 24), (944) (FIG. 25) y (960) (FIG. 26). La desecación de la suspensión forma al menos una corriente enriquecida en sólidos que comprende esencialmente TPA sólido, llamado en la presente memoria “torta húmeda inicial”, y al menos una corriente enriquecida en líquido que comprende esencialmente disolvente, impurezas aromáticas disueltas y compuestos catalíticos, llamada en la presente memoria “líquido de desecación inicial”.

La sedimentación gravimétrica, centrifugación y filtración mecánica son procedimientos de desecación preferidos, y están comercialmente disponibles muchos dispositivos mecánicos adecuados. Estos incluyen hidroclones y muchos tipos de centrifugas incluyendo, pero sin limitación, centrifugas de paquete de discos, centrifugas de campana tubular, centrifugas decantadoras y centrifugas decantadoras de campana de cribado. Más preferiblemente, se usan filtros giratorios de descarga continua, especialmente tambores redondos giratorios y/o cintas alargadas giratorias. Tanto los filtros a presión como los filtros a vacío son útiles, siendo más preferidos los filtros a presión para funcionar a temperaturas por encima de aproximadamente 120 °C. Están comercialmente disponibles muchos dispositivos mecánicos. Lo más preferiblemente, se usan filtros de cinta de descarga continua giratorios alargados para desechar la suspensión, y están comercialmente disponibles dispositivos mecánicos adecuados (p.ej., filtros de cinta horizontal Pannevis de Larox Corporation, P.O. Box 29, 53101 Lappeenranta, Finlandia, [www.larox.com](http://www.larox.com) y filtros de cinta horizontal BHS de BHS-Filtration Inc., 9123-115 Monroe Road, Charlotte, NC 28270, [www.bhs-filtration.com](http://www.bhs-filtration.com)). Preferiblemente, la masa de líquido en la torta húmeda inicial dividida entre la masa de sólido en la torta húmeda inicial es menor de aproximadamente 0,4, 0,3 o 0,2. Preferiblemente, la masa de cobalto, compuestos catalíticos y/o ácido benzoico en la torta húmeda inicial dividida entre la masa del mismo compuesto en suspensión suministrado a la etapa de desecación es menor de aproximadamente 0,4, 0,3 o 0,2.

Después de formar la torta húmeda inicial, se prefiere lavar la torta húmeda inicial en una subetapa inicial de separación con un líquido de lavado, formando una torta húmeda lavada que comprende esencialmente TPA sólido. Esto sirve para retirar compuestos catalíticos adicionales de la torta húmeda inicial mientras se retienen la mayoría de sólidos de TPA. Preferiblemente, se optimiza la retirada de los compuestos catalíticos frente a la retención sorprendentemente preferida de impurezas aromáticas relativamente no reactivas, como se divulga en la presente memoria. Se realiza preferiblemente una etapa de lavado usando otra zona integrada en un tipo de filtro preferido usado para la etapa de desecación de la suspensión. Más preferiblemente, se realiza una etapa de lavado usando otra zona integrada en un filtro de cinta de descarga continua, giratorio y alargado. El líquido de lavado comprende preferiblemente un compuesto originado en otro lugar del proceso para la fabricación de TPA y/o PET. Los ejemplos típicos de dichos compuestos líquidos de lavado incluyen ácido acético, agua, acetato de metilo, para-xileno y etilenglicol. Preferiblemente, el líquido de lavado comprende ácido acético y agua. Más preferiblemente, el líquido de lavado incluye una porción de una corriente extraída de una etapa de destilación no extractiva que se usa también para formar una porción del disolvente reciclado. El líquido de lavado contiene preferiblemente menos de aproximadamente un 4, 2, 1 o 0,2 % en peso de compuestos aromáticos totales y/o menos de aproximadamente 40, 20, 10 o 5 ppmp de compuestos catalíticos totales. Preferiblemente, el líquido de lavado comprende al menos aproximadamente un 60, 70, 80 u 85 % en peso de ácido acético siendo el resto agua más concentraciones traza de impurezas. Preferiblemente, la temperatura de entrada del líquido de lavado es menor de aproximadamente 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. El flujo másico del líquido de lavado dividido entre el flujo másico del sólido a través de la etapa de lavado está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2, o de 0,3 a 1. Preferiblemente, la masa de compuestos catalíticos individuales (p.ej. cobalto, manganeso y bromo) restantes en la torta húmeda lavada dividida entre la masa del mismo compuesto catalítico en la suspensión alimentada a la etapa de desecación de la suspensión es menor de aproximadamente 0,02, 0,01, 0,005 o 0,003. Preferiblemente, la masa de TPA en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de TPA en la suspensión alimentada a la etapa de desecación de la suspensión es de al menos aproximadamente 0,96, 0,98, 0,99 o 0,995. Preferiblemente, la masa de al menos una impureza aromática no nociva

- relativamente no reactiva en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de impureza en la suspensión alimentada a la etapa de desecación de la suspensión o la masa de impureza en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,05, 0,10, 0,20 o 0,30. Preferiblemente, la masa de IPA en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de IPA en la suspensión alimentada a la etapa de desecación de la suspensión o dividida entre la masa de
- 5 IPA en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,05, 0,10, 0,20 o 0,30. Preferiblemente, la masa de 4,4'-DCB en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de 4,4'-DCB en la suspensión alimentada a la etapa de desecación de la suspensión o dividida entre la masa de 4,4'-DCB en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,10, 0,20, 0,40 o 0,60. Preferiblemente, la masa de líquido en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de sólido en la torta húmeda lavada es menor de aproximadamente 0,4, 0,3 o 0,2. Preferiblemente, la
- 10 torta húmeda lavada contiene menos de aproximadamente 100, 40, 20 o 10 partes por millón en peso de residuos catalíticos totales. Preferiblemente, la torta húmeda lavada contiene menos de aproximadamente 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de cobalto. Preferiblemente, la torta húmeda lavada contiene menos de aproximadamente 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de bromo.
- 15 Después de lavar, se prefiere reducir la masa de líquido en la torta húmeda lavada mediante una etapa de desecación adicional, formando una torta lavada humedecida que comprende esencialmente producto de TPA sólido. Esta etapa de desecación retira líquido adicional que comprende concentraciones residuales de compuestos catalíticos y reduce los requisitos de capital y energía cuando se usa una operación de secado subsiguiente opcional para formar un producto de TPA sólido secado. Preferiblemente, se realiza la etapa de desecación adicional usando
- 20 otra zona integrada en un tipo de filtro preferido usado para la etapa de desecación de la suspensión. Más preferiblemente, se realiza la etapa de desecación adicional usando otra zona integrada en un filtro de cinta giratorio y alargado de descarga continua usado para las etapas de desecación y lavado de la suspensión. Preferiblemente, la masa de líquido en la torta lavada humedecida dividida entre la masa de sólido en la torta lavada humedecida es menor de 0,30, 0,20, 0,15 o 0,07. Preferiblemente, la torta lavada humedecida contiene menos de 100, 40, 20 o 10
- 25 partes por millón en peso de residuos totales catalíticos. Preferiblemente, la torta lavada humedecida contiene menos de 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de cobalto. Preferiblemente, la torta lavada humedecida contiene menos de 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de bromo.
- Opcionalmente, la torta húmeda lavada y/o la torta húmeda lavada humedecida se secan mediante evaporación del
- 30 disolvente, formando un producto de TPA sólido sustancialmente seco que contiene menos de un 0,5, 0,2, 0,1 o 0,05 % en peso de productos volátiles residuales. Dicha etapa de secado se ilustra en la FIG. 23 como la etapa de secado opcional (908), en la FIG. 24 como la etapa de secado opcional (922), en la FIG. 25 como la etapa de secado opcional (946) y en la FIG. 26 como la etapa de secado opcional (962). Se mide convenientemente el contenido de productos volátiles después de dicho secado mediante la pérdida de peso tras calentamiento de una
- 35 muestra de 100 gramos de producto de TPA extendidos uniformemente en un disco de muestra de 5 cm de diámetro en una estufa que tiene una circulación de aire suficiente cercana a la presión atmosférica a una temperatura de 105 °C durante un periodo de 1 h. Se calculan los productos volátiles porcentuales de una muestra como  $100 * (\text{peso inicial} - \text{peso final}) / (\text{peso inicial})$ .
- 40 Preferiblemente, la masa de al menos una impureza aromática no nociva relativamente no reactiva en el producto de TPA sólido seco dividida entre cualquiera de la masa de la impureza en la suspensión alimentada de la etapa de desecación de la suspensión o la masa de la impureza en la suspensión inicial es de al menos 0,05, 0,10, 0,20 o 0,30. Preferiblemente, la masa de IPA en el producto de TPA sólido seco dividida entre la masa de IPA en la suspensión alimentada a la etapa de desecación de la suspensión, o dividida entre la masa de IPA en la suspensión
- 45 inicial, es de al menos 0,05, 0,10, 0,20 o 0,30. Preferiblemente, la masa de 4,4'-DCB en el producto de TPA sólido seco dividida entre la masa de 4,4'-DCB en la suspensión alimentada a la etapa de desecación de la suspensión, o dividida entre la masa de 4,4'-DCB en la suspensión inicial, es de al menos 0,10, 0,20, 0,40 o 0,60.
- Preferiblemente, el color del producto de TPA sólido seco producido mediante realizaciones de las divulgaciones de
- 50 la presente memoria es de menos de 3,5, 3,0, 2,5 o 2,0 unidades b\*. El valor de b\* como se usa en la presente memoria es un atributo de color medido en un instrumento espectroscópico tal como un instrumento Hunter Ultrascan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., 11491 Sunset Hills Road, Reston, VA 20190-5280, www.hunterlab.com) usando el modo de reflectancia. Las lecturas positivas significan el grado de amarillo (o absorbancia de azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o absorbancia de amarillo).
- 55 Preferiblemente, la transmitancia porcentual del producto de TPA sólido producido mediante realizaciones de las divulgaciones de la presente memoria es de al menos un 70, 80, 90 o 92 % a la longitud de onda de luz de 340 nm.

Preferiblemente, el producto de TPA sólido formado mediante una o más de las realizaciones de la invención divulgadas en la presente memoria comprende esencialmente partículas que tienen un tamaño medio de partícula,

que es  $D(4,3)$ , de al menos 30 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de 35 a 400 micrómetros, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 a 200 micrómetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 45 a 120 micrómetros. Preferiblemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de  $D(v,0,1)$  en el intervalo de 5 a 65 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 55 micrómetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 15 a 45 micrómetros. Preferiblemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de tamaño mediano de partícula, que es  $D(v,0,5)$ , en el intervalo de 25 a 200 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 120 micrómetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 35 a 100 micrómetros. Preferiblemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de  $D(v,0,9)$  en el intervalo de 40 a 500 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 300 micrómetros y lo más preferiblemente en el intervalo de 80 a 200 micrómetros. Preferiblemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de distribución relativa del tamaño de partícula en el intervalo de 0,6 a 5,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,9 a 4,0 y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 2,5. Preferiblemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un área superficial de BET media menor de 0,25 metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ), más preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 0,2  $m^2/g$  y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 0,18  $m^2/g$ .

En una realización de la presente invención, se suministra al menos una porción del líquido extraído de la etapa de desecación de la suspensión como al menos una porción de alimentación líquida a al menos una etapa auxiliar llamada en la presente memoria una "etapa de purificación de disolvente reciclado". Preferiblemente, la etapa de purificación de disolvente reciclado retira al menos aproximadamente un 20, 40, 60 u 80 % en peso de al menos una impureza aromática relativamente no reactiva del disolvente reciclado, mientras que recupera también al menos un 50, 70, 90 o 95 % en peso de ácido acético y/o al menos un 80, 90, 95 o 99 % en peso de cobalto y/u otros compuestos catalíticos valiosos en la alimentación líquida. Se divulgan en la técnica anterior una serie de dichas etapas auxiliares. A menudo, una etapa temprana de la purificación de disolvente reciclado es calentar la alimentación líquida para evaporar una gran fracción del ácido acético valioso en la cabeza para recuperación por enfriamiento y condensación. Las impurezas aromáticas y los compuestos catalíticos son menos volátiles que el ácido acético y estos se concentran en la fase líquida restante, llamada en la presente memoria un lodo. Para el lodo, se han divulgado diversas opcionales para recuperar los compuestos catalíticos mientras se recuperan o desechan las impurezas aromáticas. Es un procedimiento sencillo quemar el lodo recuperando la ceniza. Se redisuelve entonces el cobalto en la ceniza en disolvente, por ejemplo usando ácido oxálico. Otro procedimiento de tratamiento de lodo usa acetato de n-propilo y agua como agentes extractivos para separar el cobalto de las impurezas aromáticas. Las impurezas aromáticas separadas pueden desecharse mediante diversos procedimientos incluyendo alimentación a un proceso subsiguiente para recuperación de BA, IPA y/u otras especies aromáticas o mediante tratamiento de aguas de desecho y/o incineración ambientalmente racional. Aún otro procedimiento de tratamiento de lodo neutraliza el pH, por ejemplo con sosa cáustica, y precipita entonces el cobalto, usando carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio, por ejemplo, para recuperación por filtración. Se desechan entonces las impurezas aromáticas disueltas mediante diversos procedimientos, incluyendo tratamiento de aguas residuales y/o incineración ambientalmente racional. Los ejemplos de etapas de purificación de disolvente reciclado adecuadas incluyen, pero sin limitación, aquellos divulgados en las patentes de EE.UU. n° 4.356.319 y 4.939.297; las solicitudes de patente de EE.UU. n° 2005/0038288 y 20050084432; las solicitudes PCT n° PCT WO98/008605 y WO2005/049873; la solicitud de patente europea n° EP121438 y las solicitudes de patente japonesa n° JP09-157214, JP05-015788, JP54-025292 y JP52-004277.

Aunque preferiblemente disminuida en el alcance por las realizaciones divulgadas en la presente memoria, la necesidad y alcance de una etapa de purificación de disolvente reciclado depende de muchos particulares, incluyendo pero sin limitación las impurezas en para-xileno comercial y la calidad de las diversas etapas de reacción de oxidación. Cuando se proporciona una etapa de purificación de disolvente reciclado, la selección de la alimentación de purificación de disolvente puede tener un impacto considerable sobre la economía de la etapa. Las impurezas aromáticas relativamente no reactivas, tanto coloreadas como no coloreadas, son una diana importante de la etapa, y las concentraciones relativamente mayores de las mismas reducen el dimensionamiento y los costes operativos para la etapa. Además, el para-xileno, TPA e intermedios aromáticos de reacción son pérdidas de rendimiento potenciales y costes operativos cuando se suministran a la etapa en mayores cantidades.

Se prefiere que la alimentación de purificación de disolvente comprenda al menos un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido procesado anteriormente en oxidación primaria y procesado entonces en digestión oxidativa. Más preferiblemente, la alimentación de purificación de disolvente comprende al menos un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido procesado anteriormente en oxidación primaria y procesado entonces en digestión oxidativa usando una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador, descrito

- anteriormente. Todavía más preferiblemente, la alimentación de purificación de disolvente comprende al menos un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido procesado anteriormente en oxidación primaria y procesado entonces en una digestión oxidativa usando una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador y procesado entonces en al menos una etapa de enfriamiento después de digestión que usa una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador.
- 5 5 Preferiblemente, la alimentación de purificación de disolvente comprende al menos un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido procesado anteriormente en oxidación primaria y procesado entonces en una digestión oxidativa usando una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador y procesado entonces en al menos una etapa de enfriamiento y envejecimiento después de digestión que usa una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador. Lo más preferiblemente, la
- 10 10 alimentación de purificación de disolvente comprende al menos un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido procesado en oxidación primaria, procesado entonces en digestión oxidativa y procesado entonces en al menos una etapa de enfriamiento y envejecimiento después de digestión que emplea la retirada evaporativa de vapor disolvente, como se describe anteriormente.
- 15 15 Preferiblemente, la alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración de TPA, incluyendo TPA disuelto y TPA sólido precipitado, de menos de aproximadamente un 1, 0,5, 0,1 o 0,05 % en peso. Preferiblemente, la alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración de sólidos precipitados de menos de aproximadamente un 1, 0,5, 0,1 o 0,05 % en peso. Preferiblemente, los sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC sólido de menos de 1.000, de aproximadamente 1 a 600, de 5 a 400 o de 10 a 200 ppmp.
- 20 20 Preferiblemente, los sólidos precipitados tienen una concentración de 4-CBA sólido de menos de 1.200, de 1 a 800, de aproximadamente 10 a 600 o de 20 a 400 ppmp. Preferiblemente, la alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración de PTAC, incluyendo PTAC disuelto y PTAC sólido precipitado, de menos de 30, 20, 10 o 2 ppmp. Preferiblemente, la alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración de 4-CBA, incluyendo 4-CBA disuelto y 4-CBA sólido precipitado, de menos de 50, 30, 10 o 2 ppmp. Preferiblemente, la alimentación de
- 25 25 purificación de disolvente en cada divulgación anterior tiene al menos un 20, 40, 80 o 95 % en peso de líquido extraído de la suspensión en una etapa de desecación de la suspensión preferida, de acuerdo con todas las divulgaciones pertinentes en la presente memoria. Preferiblemente, la masa de alimentación de purificación de disolvente dividida entre la masa de líquido inicial está en el intervalo de 0 a 20, de 0,1 a 15, de 0,5 a 10 o de 1 a 5 %. Preferiblemente, la masa de alimentación de purificación de disolvente dividida entre la masa de sólido inicial
- 30 30 está en el intervalo de 0 a 70, de 0,2 a 40, de 1 a 25 o de 2 a 15 %.

En una realización de la presente invención, se prefiere mantener uno o más de los parámetros operativos divulgados en la presente memoria (incluyendo parámetros operativos cuantificados numéricamente) durante un periodo de tiempo comercialmente significativo. Preferiblemente, se mantiene el funcionamiento de acuerdo con uno

35 35 o más de los parámetros operativos descritos anteriormente durante al menos aproximadamente 1 hora, más preferiblemente al menos 12 horas, todavía más preferiblemente al menos 36 horas y lo más preferiblemente al menos 96 horas. Por tanto, a menos que se indique otra cosa en la presente memoria, los parámetros operativos descritos en la presente memoria pretenden aplicarse al funcionamiento óptimo/comercial en estado estacionario, no al funcionamiento de arranque, parada o subóptimo.

40 40 Los inventores señalan que, para todos los intervalos numéricos proporcionados en la presente memoria, los extremos superior a inferior de los intervalos pueden ser independientes entre sí. Por ejemplo, un intervalo numérico de 10 a 100 significa más de 10 y/o menos de 100. Por tanto, un intervalo de 10 a 100 proporciona apoyo para una limitación de la reivindicación de más de 10 (sin el límite superior), una limitación de la reivindicación de menos de

45 45 100 (sin el límite inferior), así como todo el intervalo de 10 a 100 (con límites superior e inferior). Además, cuando se usa el término "aproximadamente" para modificar un valor numérico, debería entenderse que, en una realización, el valor numérico es el valor numérico exacto.

La invención se ha descrito con detalle con particular referencia a realizaciones preferidas de la misma, pero se

50 50 entenderá que pueden efectuarse variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para elaborar una composición de ácido dicarboxílico aromático partiendo de compuestos dialquilaromáticos, comprendiendo dicho proceso:
- 5 (a) someter un medio de reacción multifásico a oxidación en una zona de oxidación primaria para producir así una suspensión inicial;
- (b) someter al menos una porción de dicha suspensión inicial a digestión oxidativa en una zona de digestión para producir así una suspensión de producto de digestión;
- 10 (c) enfriar al menos una porción de dicha suspensión de producto de digestión en una zona de enfriamiento para producir así una suspensión enfriada que comprende las fases líquida y sólida enfriadas; y
- 15 (d) usar un sistema de purificación de disolvente para retirar al menos una impureza aromática presente en una alimentación de purificación de disolvente introducida en dicho sistema de purificación de disolvente, donde dicha fase líquida enfriada de dicha suspensión enfriada forma al menos un 20 % en peso de dicha alimentación de purificación de disolvente;
- 20 **caracterizado porque**
- se retira menos de un 70 % en peso de la fase líquida de dicha suspensión inicial de dicha suspensión inicial antes de introducir al menos una porción de dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión.
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1,
- donde (a) dicho líquido enfriado forma al menos un 40 % en peso de dicha alimentación de purificación de disolvente;
- 30 o donde (b) dicho líquido enfriado forma al menos un 80 % en peso de dicha alimentación de purificación de disolvente.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde la temperatura de dicha suspensión enfriada que sale de dicha zona de digestión es al menos 40 °C menor que la temperatura de dicha suspensión de producto de digestión que sale de dicha zona de digestión, preferiblemente:
- 35 donde la temperatura de dicha suspensión de producto de digestión que sale de dicha zona de digestión es de al menos 160 °C y la temperatura de dicha suspensión enfriada que sale de dicha zona de digestión es de menos de 145 °C.
- 40 4. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho enfriamiento incluye la evaporación de al menos un 10 % de la masa de dicha suspensión de producto de digestión.
5. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 125 a 200 °C, donde dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura que es al menos 10 °C mayor que la temperatura a la que se lleva a cabo dicha oxidación, preferiblemente:
- 45 donde dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a 240 °C.
6. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además desecar al menos una porción de dicha suspensión enfriada para producir así una torta húmeda inicial y un líquido retirado, preferiblemente:
- 50 donde (a) el tiempo de residencia promediado en masa de dicha suspensión enfriada entre dicho enfriamiento y dicho desecamiento está en el intervalo de 2 a 120 minutos, o:
- donde (b) dicha alimentación de purificación de disolvente comprende al menos una porción de dicho líquido retirado, o:
- 55 donde (c) la masa de líquido en dicha torta húmeda inicial dividida entre la masa de sólido en dicha torta húmeda inicial es menor de 0,4.

7. El proceso la reivindicación 1, que comprende además introducir una alimentación de disolvente en dicha zona de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado, preferiblemente:  
 donde dicho disolvente reciclado comprende un producto purificado de dicho sistema de purificación de disolvente.
- 5 8. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha oxidación se mantiene durante al menos la mitad de un día de funcionamiento en un proceso para la fabricación de ácido tereftálico usando disolvente reciclado.
- 10 9. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además, opcionalmente, añadir un líquido limpiador a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadido a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial es dicha zona de digestión es menor de un 50 % en peso de dicha suspensión inicial, preferiblemente:
- 15 donde la concentración en fase líquida de compuestos catalíticos totales y/o compuestos aromáticos totales en dicho líquido limpiador es menor de un 50 %, en peso, de la concentración en fase líquida del mismo compuesto o compuestos en la fase líquida de dicha suspensión inicial.
10. El proceso de la reivindicación 1,
- 20 donde (a) la masa de dicha alimentación de purificación de disolvente está en el intervalo de 0 a 20 % de la masa de la fase líquida de dicha suspensión inicial y/o donde la masa de dicha alimentación de purificación de disolvente está en el intervalo de 0 a 70 % de la masa de la fase sólida de dicha suspensión inicial, o:  
 donde (b) dicha alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración en fase líquida + sólida total de  
 25 ácido para-toluico (PTAC) de menos de 30 ppmp y/o una concentración en fase líquida + sólida total de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) de menos de 50 ppmp, o:  
 donde (c) dicha alimentación de purificación de disolvente comprende sólidos precipitados que consisten esencialmente en ácido tereftálico, donde dichos sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC de menos de 1.000 ppmp y/o una concentración de 4-CBA de menos de 1.200 ppmp, o:  
 30 donde (d) la relación en peso de cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presente en una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de digestión a cantidad del mismo componente o componentes presentes en dicha suspensión inicial es de al menos 0,3, o:  
 donde (e) la relación de concentración promediada en tiempo de cobalto y/o ácido benzoico en la fase líquida de una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de reacción a concentración promediada en  
 35 tiempo del mismo componente o componentes en dicho líquido inicial es de al menos 0,5, o:  
 donde (f) la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida de dicha suspensión de producto de digestión es menor de un 50 % en peso de la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida de una alimentación de digestión introducida en dicha zona de digestión, donde la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de dicha suspensión de producto de digestión es menor de un  
 40 50 % en peso de la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de dicha alimentación de digestión, y/o donde la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase líquida de dicha suspensión de producto de digestión es menor de un 95 % en peso que la concentración promediada en tiempo de 4-CBA en la fase sólida de dicha alimentación de digestión; o  
 donde (g) una muestra representativa de dicha suspensión de producto de digestión tiene al menos tres de las  
 45 siguientes características basadas en los componentes de suspensión sólidos y líquidos combinados: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de ácido 9-fluorenon-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA), o:  
 50 donde (h) dicha oxidación en dicha zona de oxidación primaria se lleva a cabo de una manera tal que, cuando dicho medio de reacción multifásico se reparte teóricamente en 30 cortes horizontales de igual volumen, un corte horizontal de pX-máx tiene la concentración de para-xileno máxima de todos dichos 30 cortes horizontales y un corte horizontal pX-mín tiene la concentración de para-xileno mínima de todos los cortes horizontales localizados por  
 55 encima de dicho corte horizontal pX-máx, donde dicha concentración de para-xileno se mide en una fase líquida de dicho medio de reacción multifásico con base promediada en tiempo y promediada en volumen, donde la relación de concentración de para-xileno de dicho corte horizontal pX-máx a concentración de para-xileno en dicho corte horizontal pX-mín es de al menos 5:1.



11. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha zona de oxidación primaria se define en un reactor de columna de burbujas, preferiblemente:

donde dicha zona de digestión se define en un reactor continuo de tanque agitado.

5

12. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha al menos una impureza aromática comprende al menos una impureza aromática nociva, preferiblemente:

donde dicha al menos una impureza aromática nociva comprende ácido benzoico (BA), ácido para-toluico (PTAC),  
10 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) y/o ácido trimelítico (TMA).

13. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha digestión oxidativa de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura al menos 10 °C mayor que la temperatura de dicha oxidación primaria.

15 14. El proceso de la reivindicación 13,

donde (a) la fase líquida de dicha suspensión de producto de digestión forma al menos un 40 % en peso de dicha alimentación de purificación de disolvente; o:

donde (b) la fase líquida de dicha suspensión de producto de digestión forma al menos un 80 % en peso de dicha  
20 alimentación de purificación de disolvente.

15. El proceso de la reivindicación 13, que comprende además enfriar al menos una porción de dicha suspensión de producto de digestión en una zona de enfriamiento para producir así una suspensión enfriada que comprende las fases líquida y sólida enfriadas.

25

16. El proceso de la reivindicación 15,

donde (a) la temperatura de dicha suspensión enfriada que sale de dicha zona de enfriamiento es al menos 40 °C menor que la temperatura de dicha suspensión de producto de digestión que sale de dicha zona de digestión, o:

30

donde (b) dicho enfriamiento incluye evaporar al menos un 10 % de la masa de dicha suspensión de producto de digestión.

17. El proceso de la reivindicación 15 que comprende además desecar al menos una porción de dicha  
35 suspensión enfriada para producir así una torta húmeda inicial y un líquido retirado, preferiblemente:

donde el tiempo de residencia promediado en masa de dicha suspensión enfriada entre dicho enfriamiento y dicha desecación está en el intervalo de 2 a 120 minutos.

40 18. El proceso de la reivindicación 13, donde dicha oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 125 a 200 °C y dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a 240 °C.

19. El proceso de la reivindicación 13, que comprende además introducir una alimentación de disolvente en dicha zona de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado, preferiblemente:

donde dicho disolvente reciclado comprende un producto purificado de dicho sistema de purificación de disolvente.

50 20. El proceso de la reivindicación 13,

donde (a) dicha oxidación se mantiene durante al menos la mitad de un día de funcionamiento en un proceso para fabricar ácido tereftálico usando disolvente reciclado, o:

que comprende además (b), opcionalmente, añadir un líquido limpiador a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadida a dicha  
55 suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión es menor de un 50 % en peso de dicha suspensión inicial, o:

donde (c) dicha alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración en fase líquida + sólida total de ácido para-toluico (PTAC) de menos de 30 ppmp y/o una concentración en fase líquida + sólida total de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) de menos de 50 ppmp, o:

donde (d) dicha alimentación de purificación de disolvente comprende sólidos precipitados consistentes esencialmente en ácido tereftálico, donde dichos sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC de menos de 1.000 ppmp y/o una concentración de 4-CBA de menos de 1.200 ppmp, o:

5 donde (e) la relación en peso de cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presentes en una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de digestión a cantidad del mismo componente o componentes presentes en dicha suspensión inicial es de al menos 0,3, o:

donde (f) la relación de concentración promediada en tiempo de cobalto y/o ácido benzoico en la fase líquida de una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de digestión a concentración promediada en tiempo del mismo componente o componentes en dicho líquido inicial es de al menos 0,5.

10

21. El proceso de la reivindicación 13, donde dicha zona de oxidación primaria se define en un reactor de columna de burbujas, preferiblemente:

donde dicha zona de digestión se define en un reactor de tanque continuo agitado.

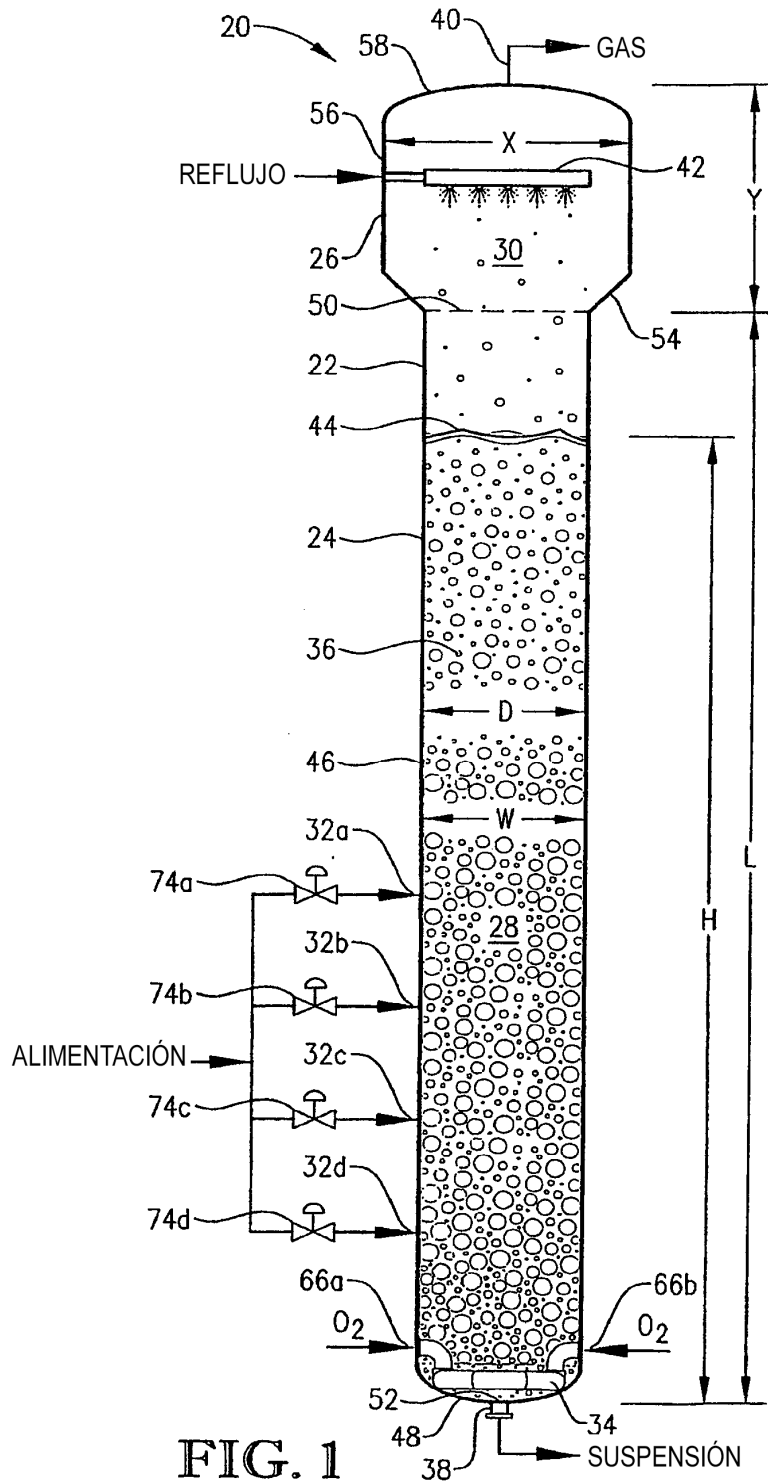


FIG. 1

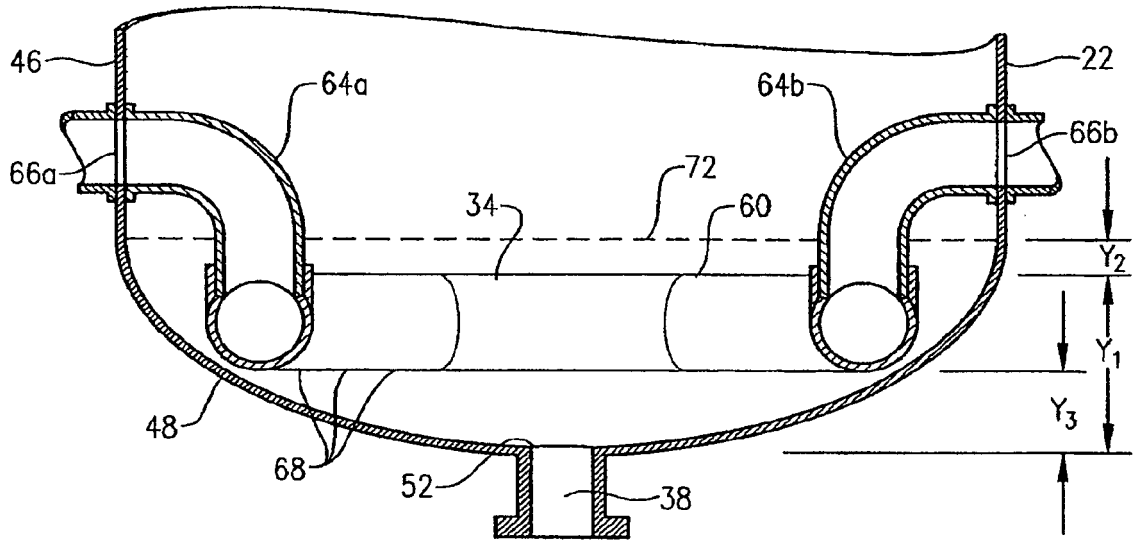


FIG. 2

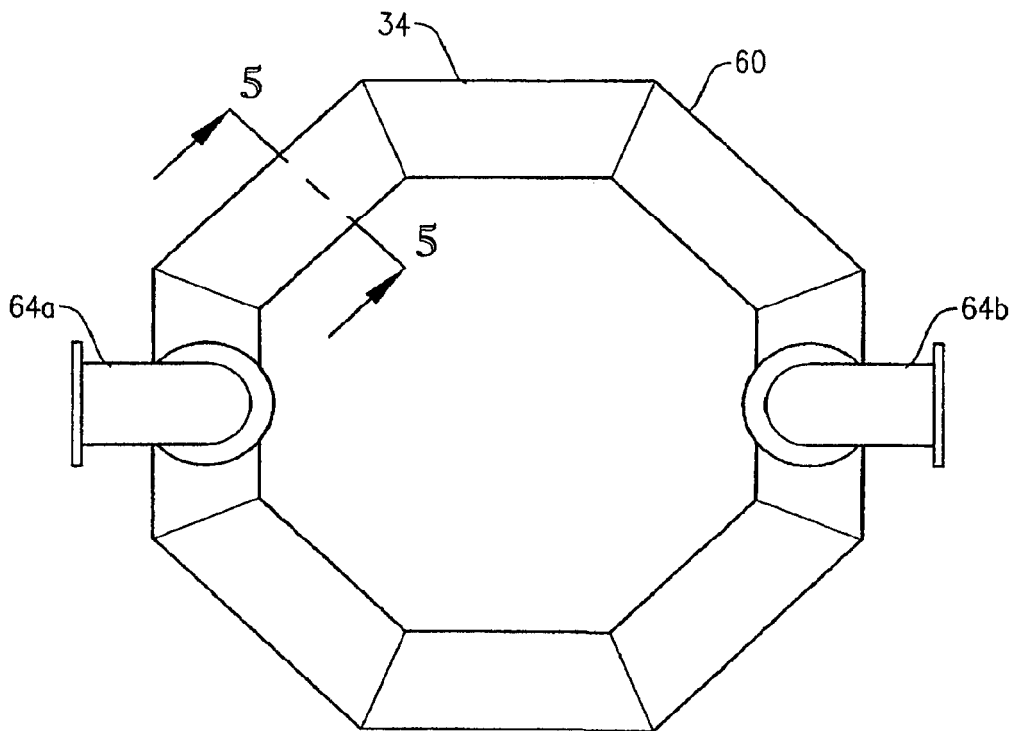


FIG. 3

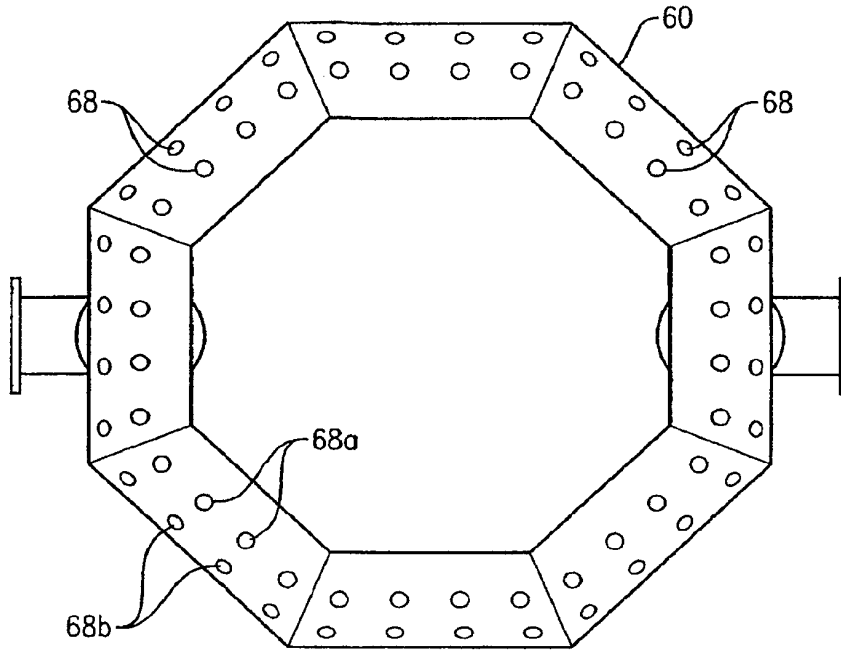


FIG. 4

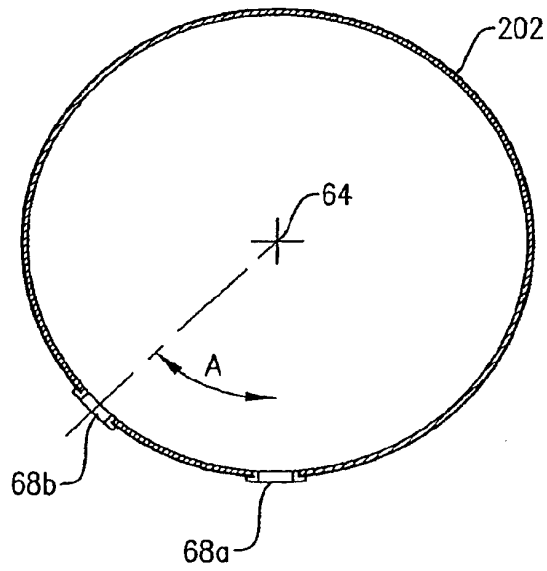


FIG. 5

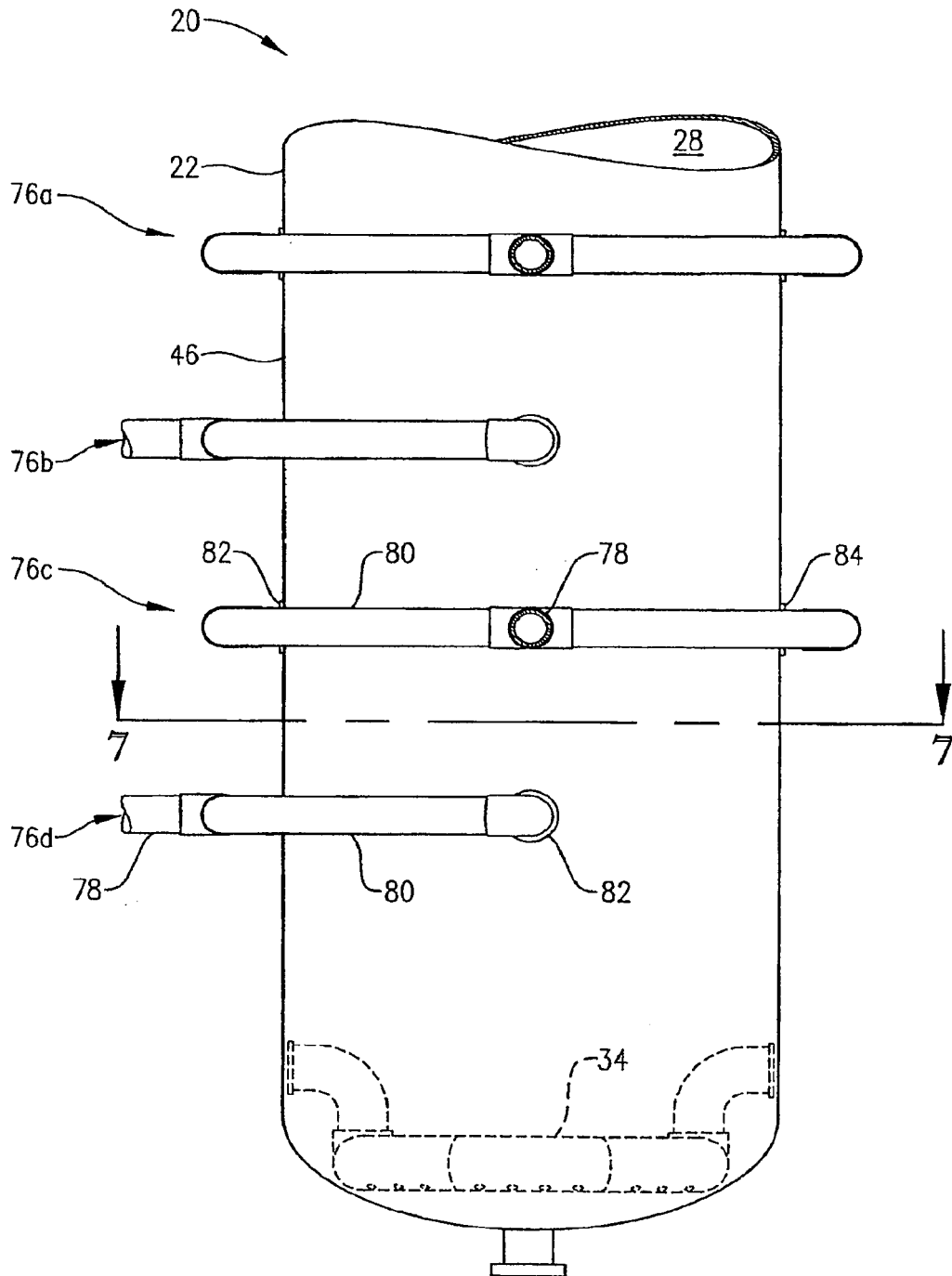


FIG. 6

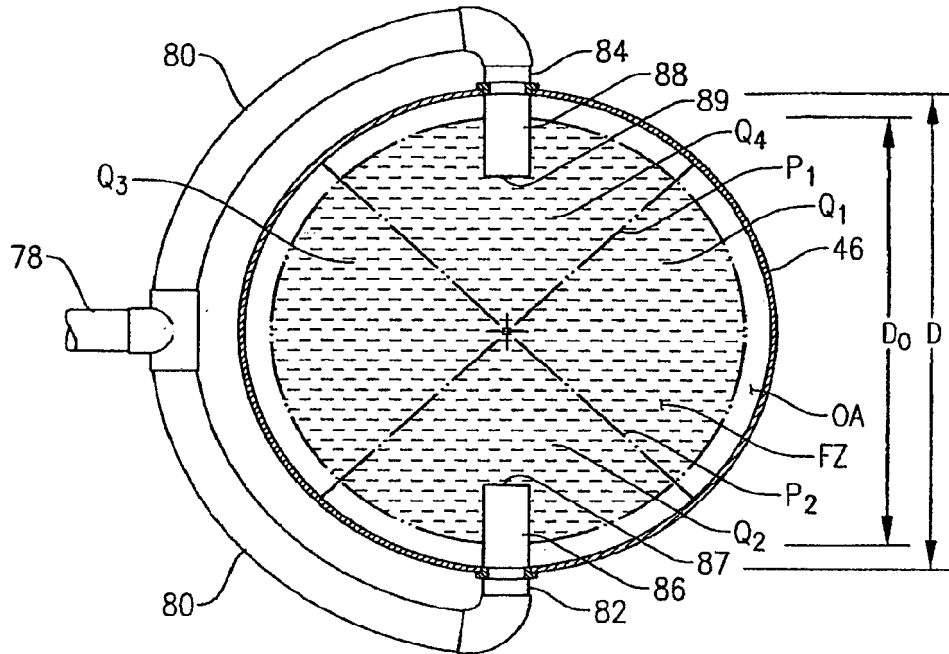


FIG. 7

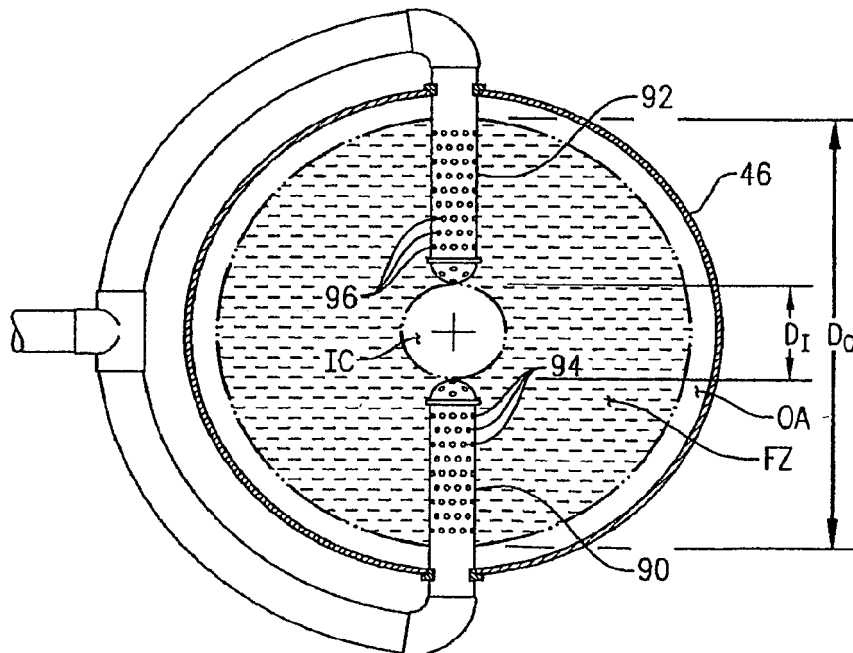


FIG. 8

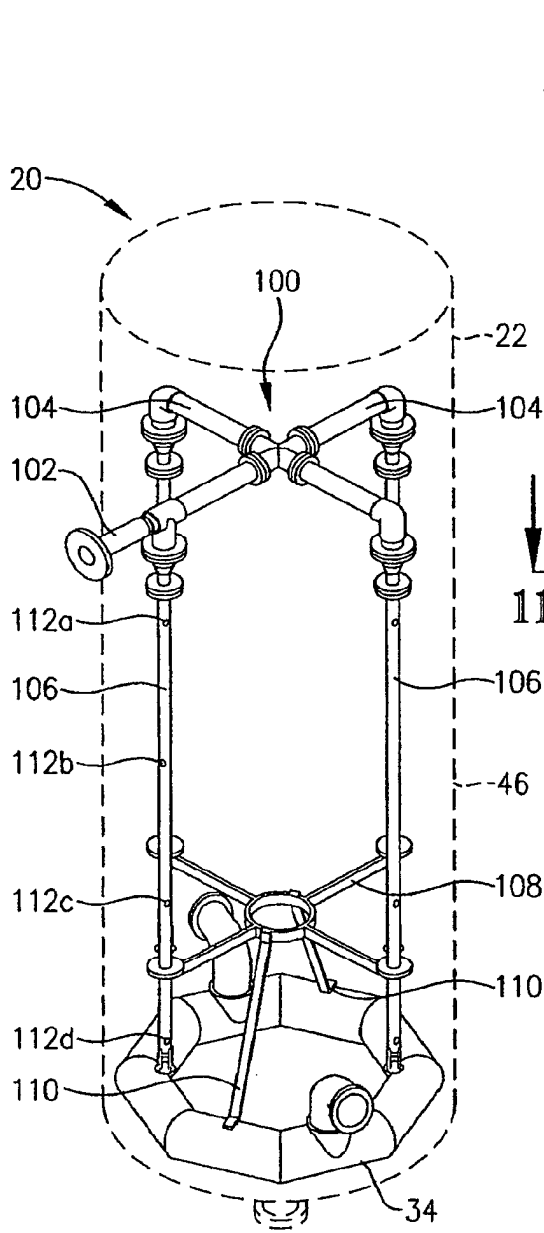


FIG. 9

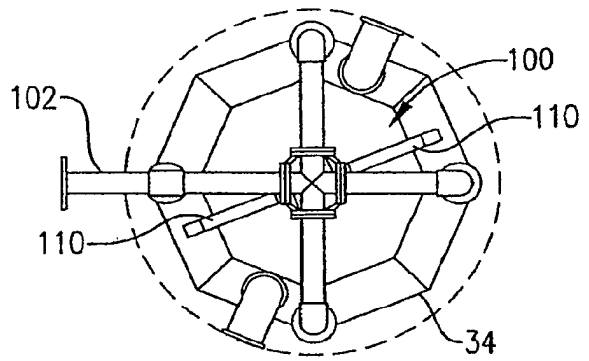


FIG. 11

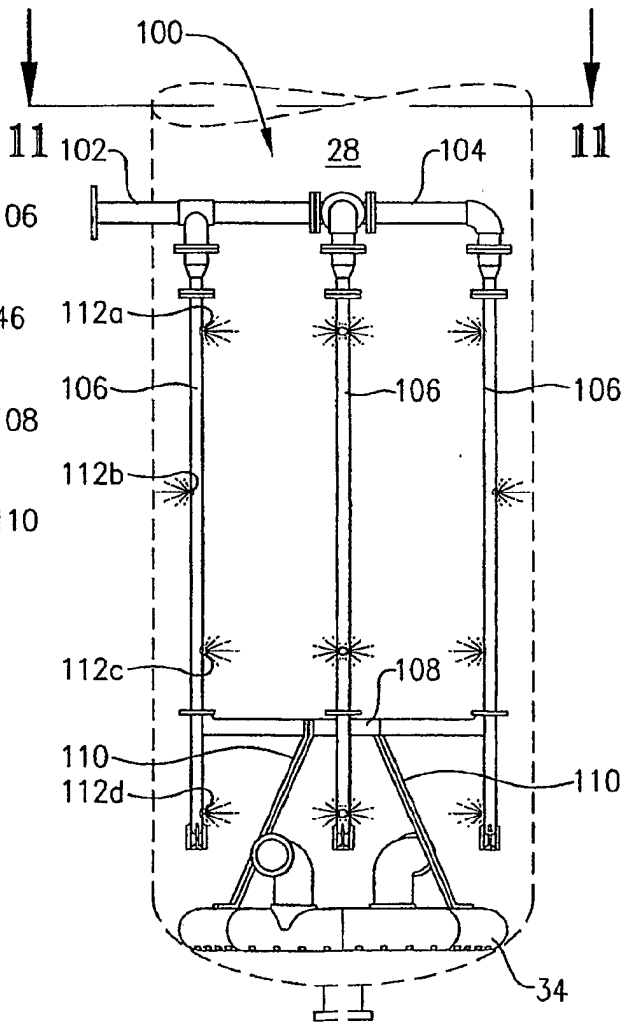


FIG. 10



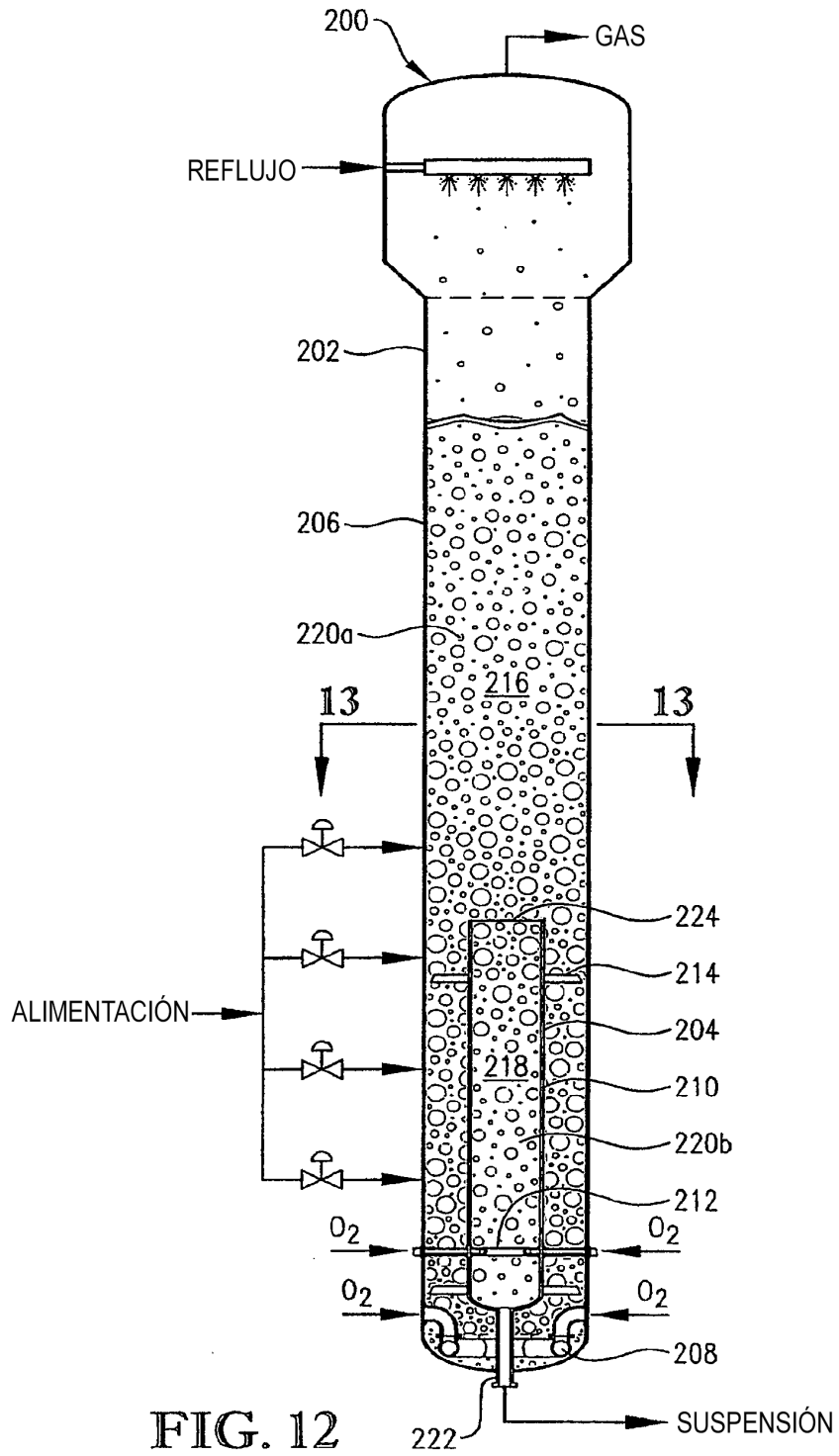


FIG. 12

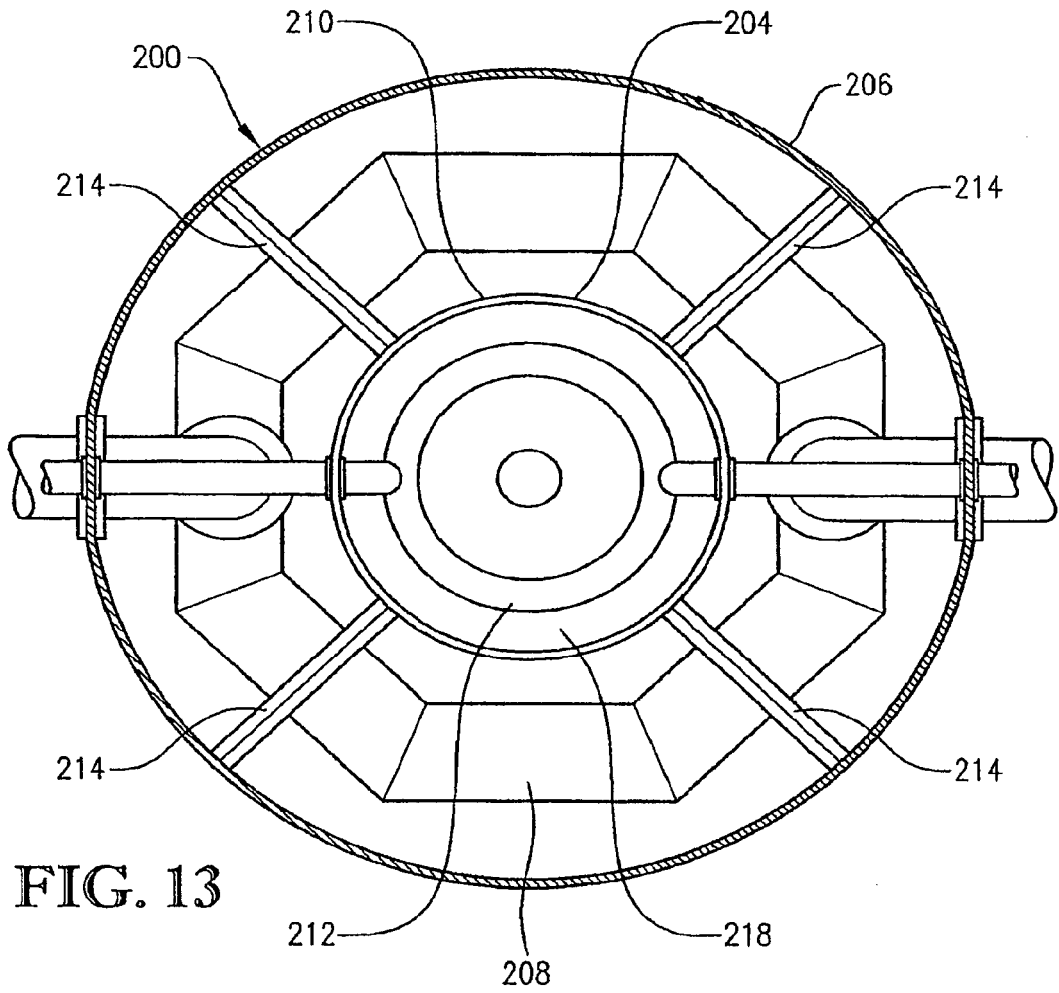


FIG. 13

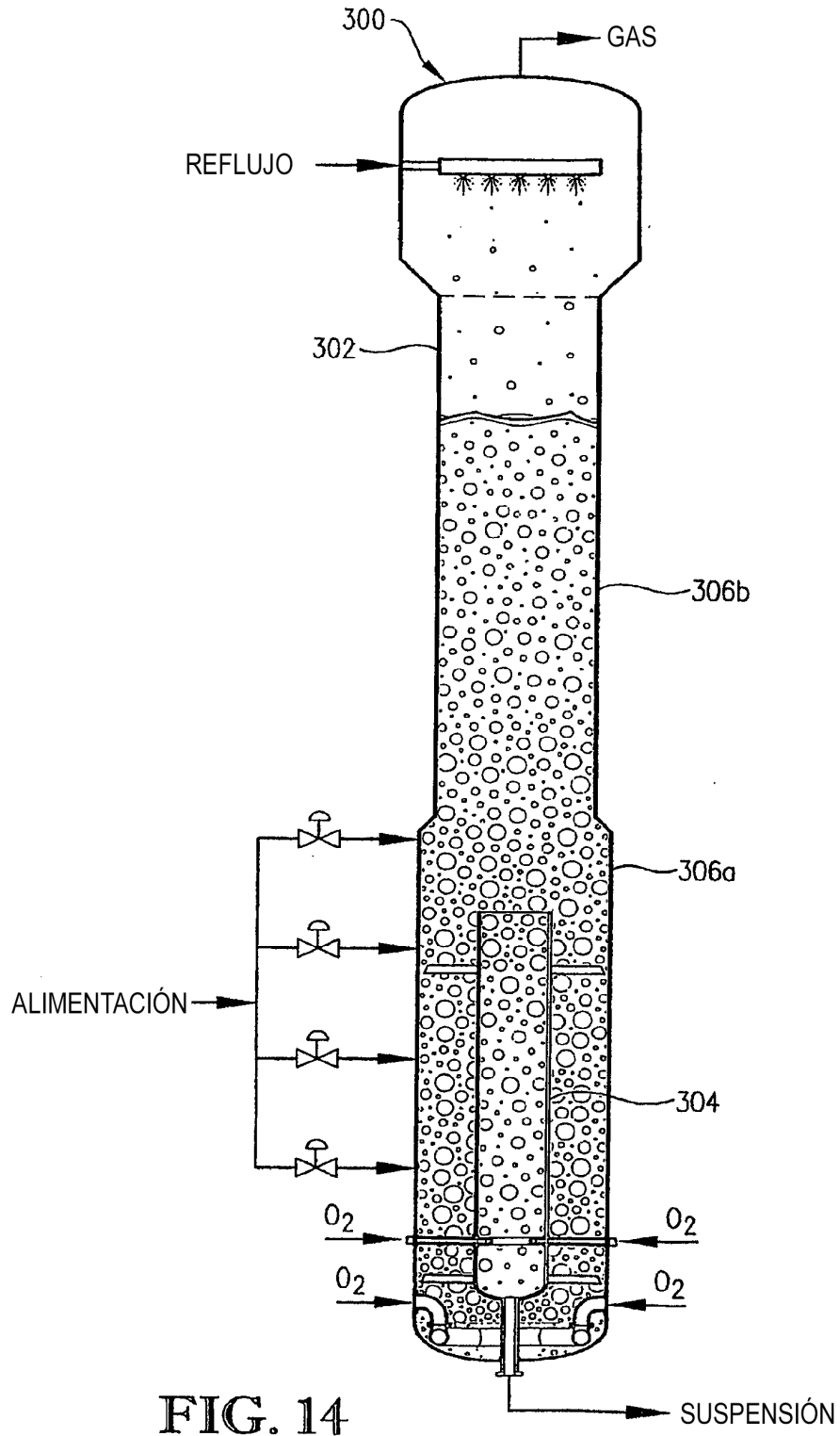


FIG. 14

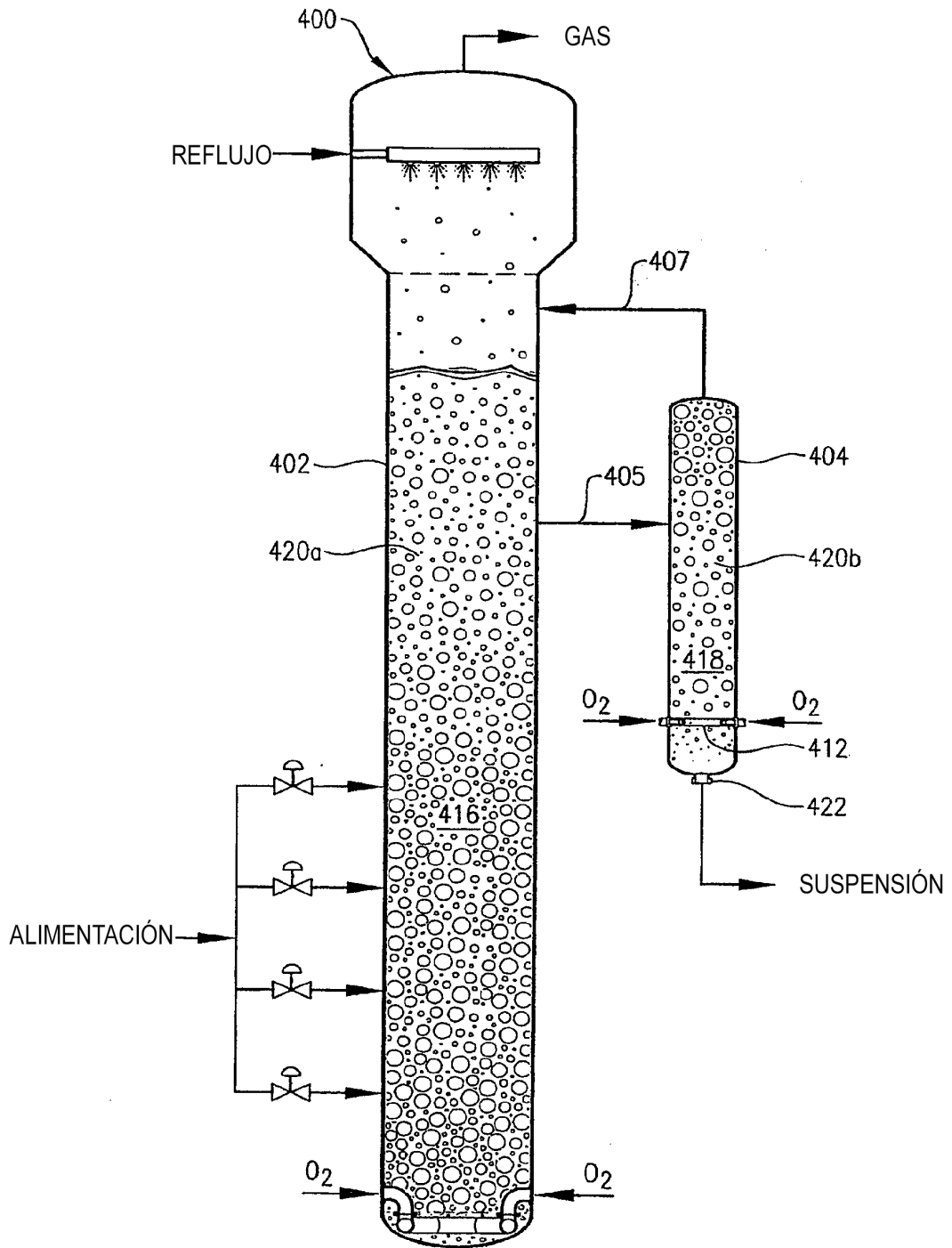


FIG. 15

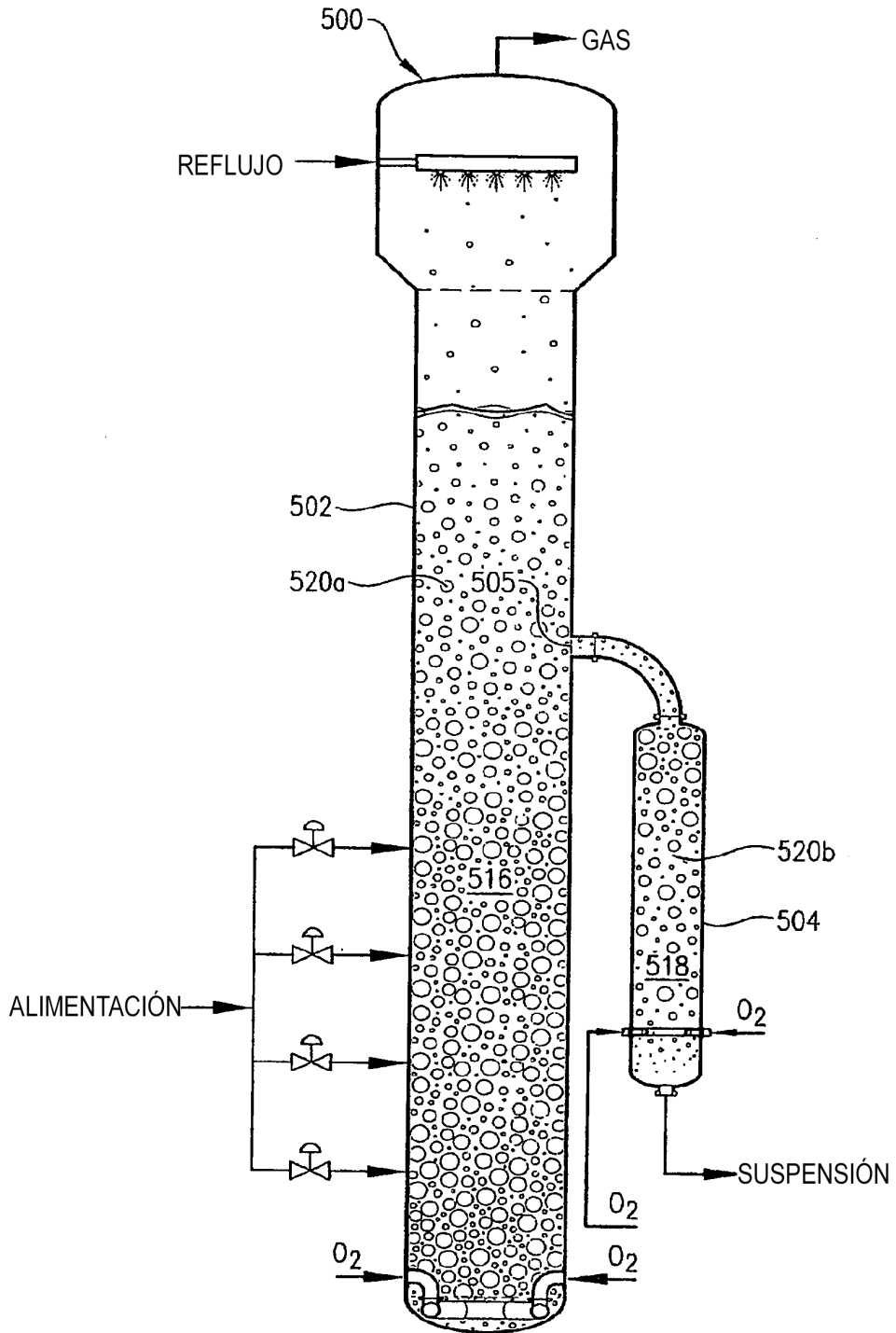


FIG. 16

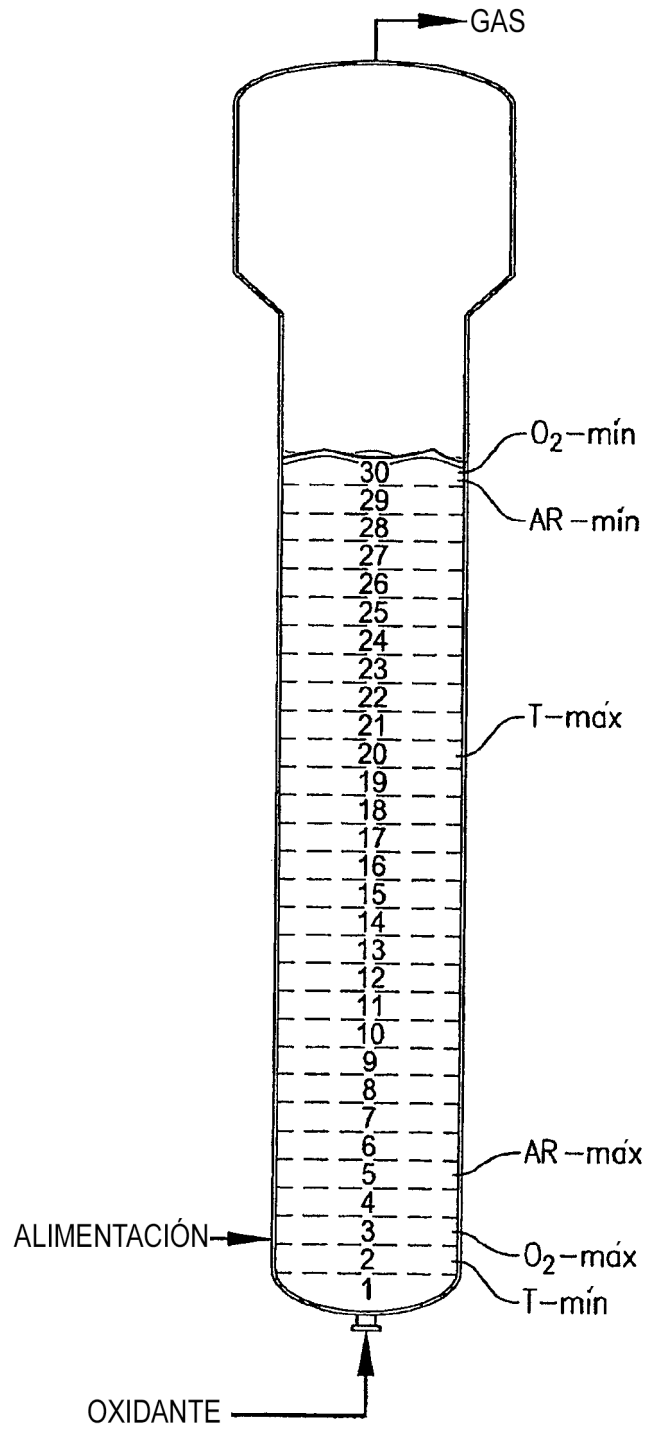


FIG. 17

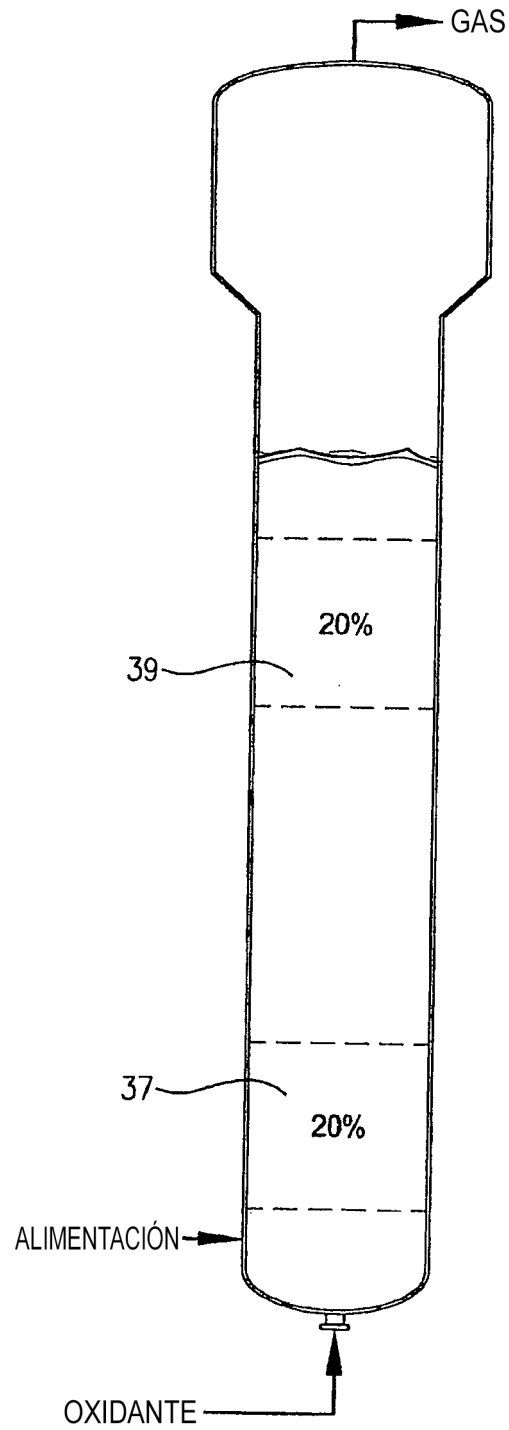


FIG. 18

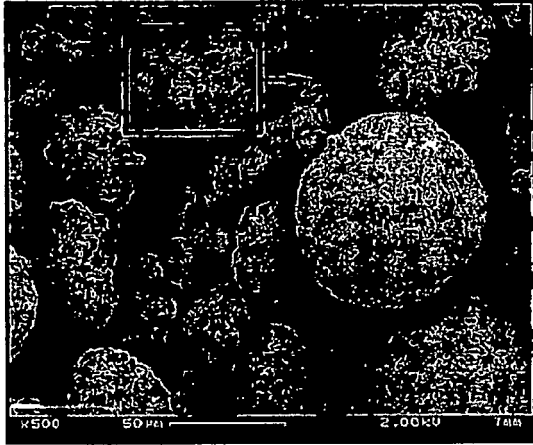


FIG. 19A

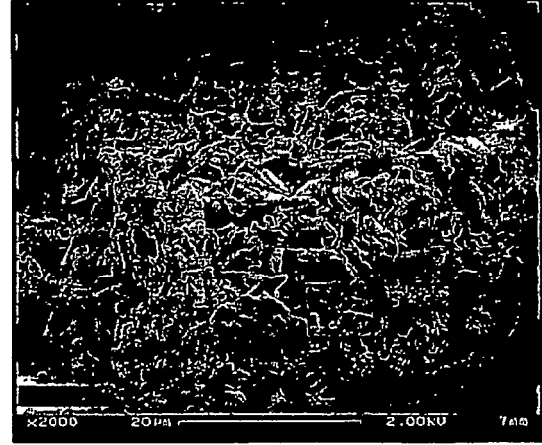


FIG. 19B

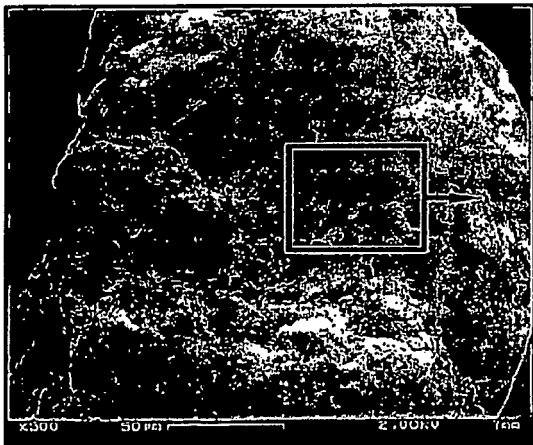
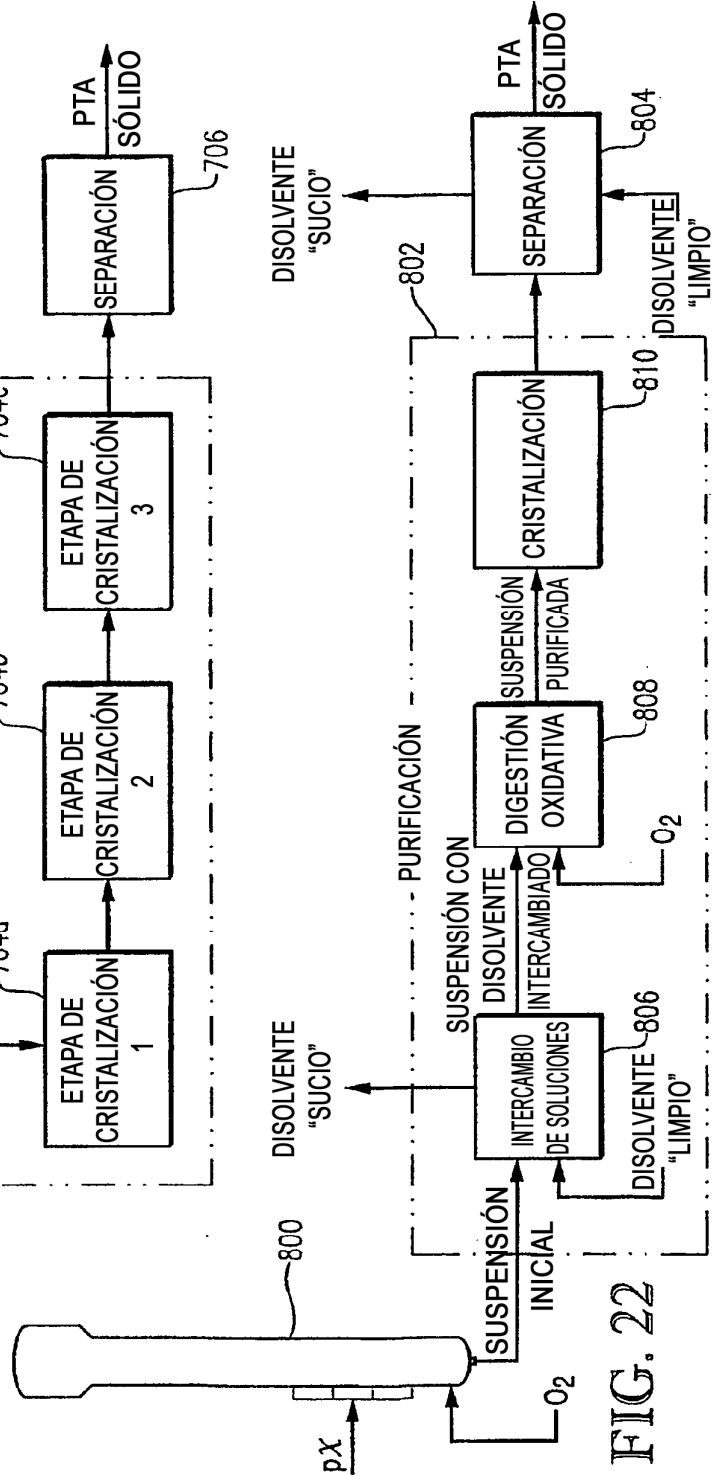
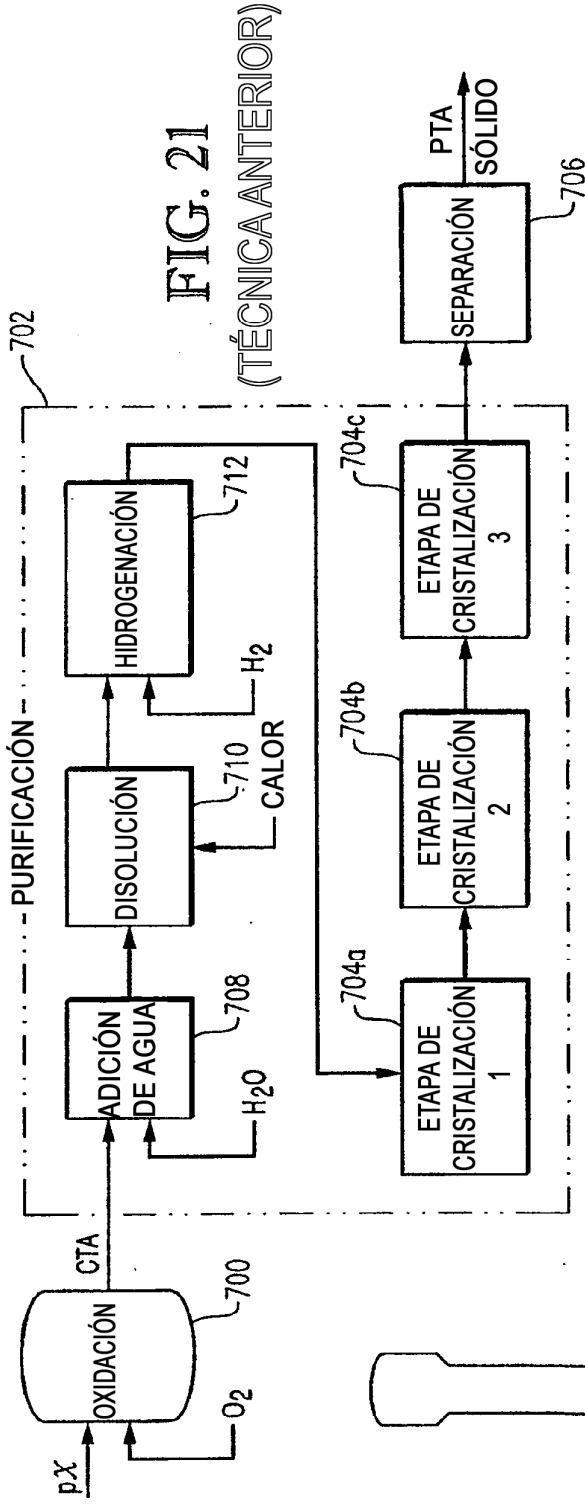


FIG. 20A



FIG. 20B





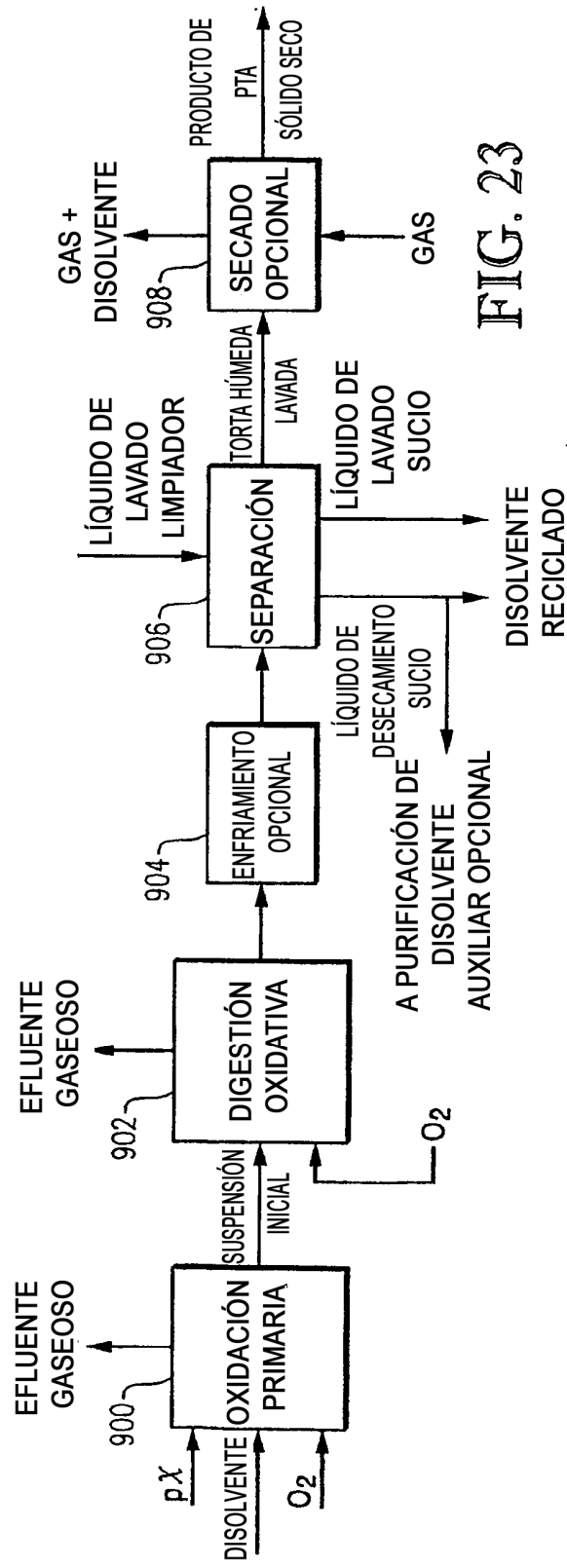


FIG. 23

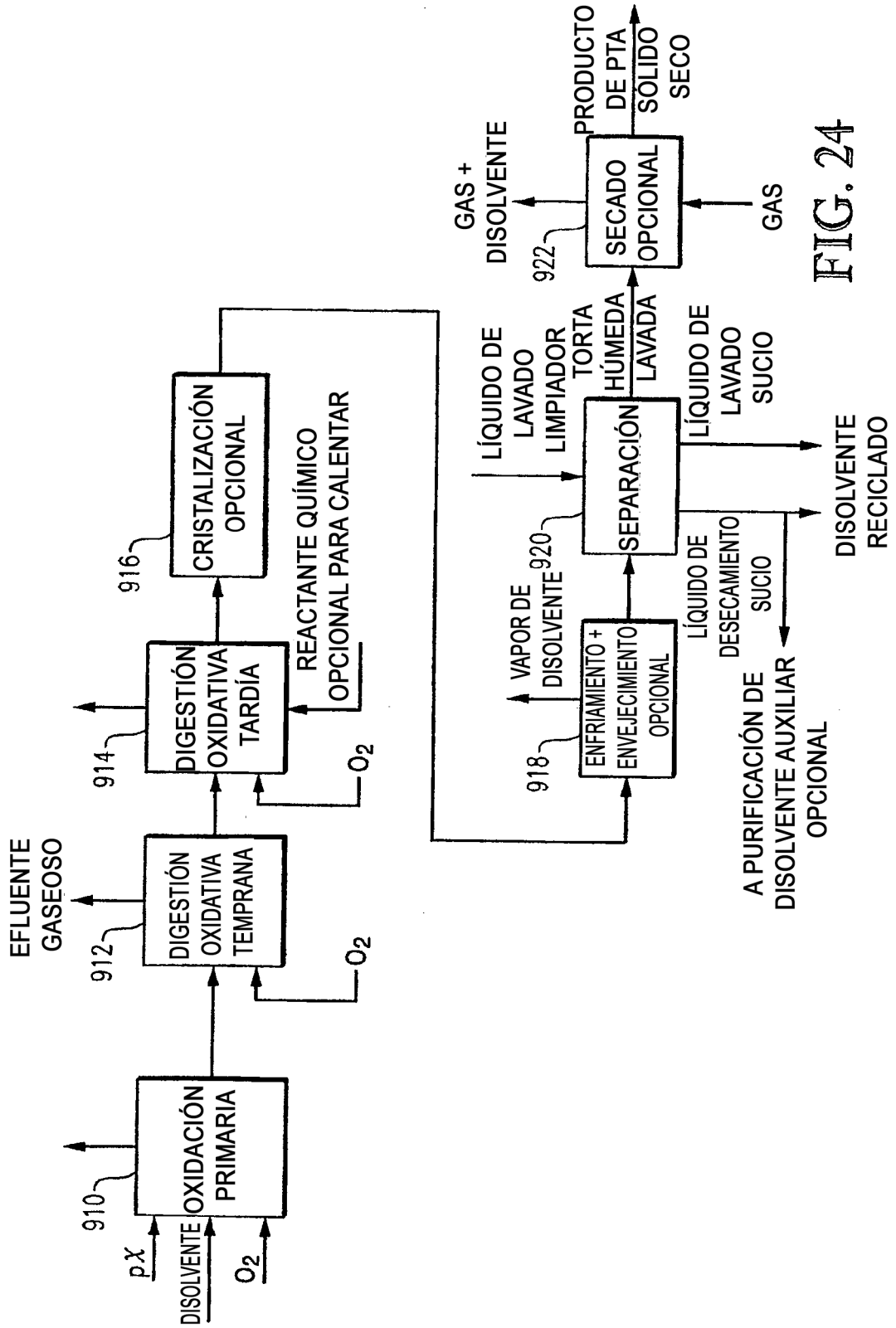


FIG. 24

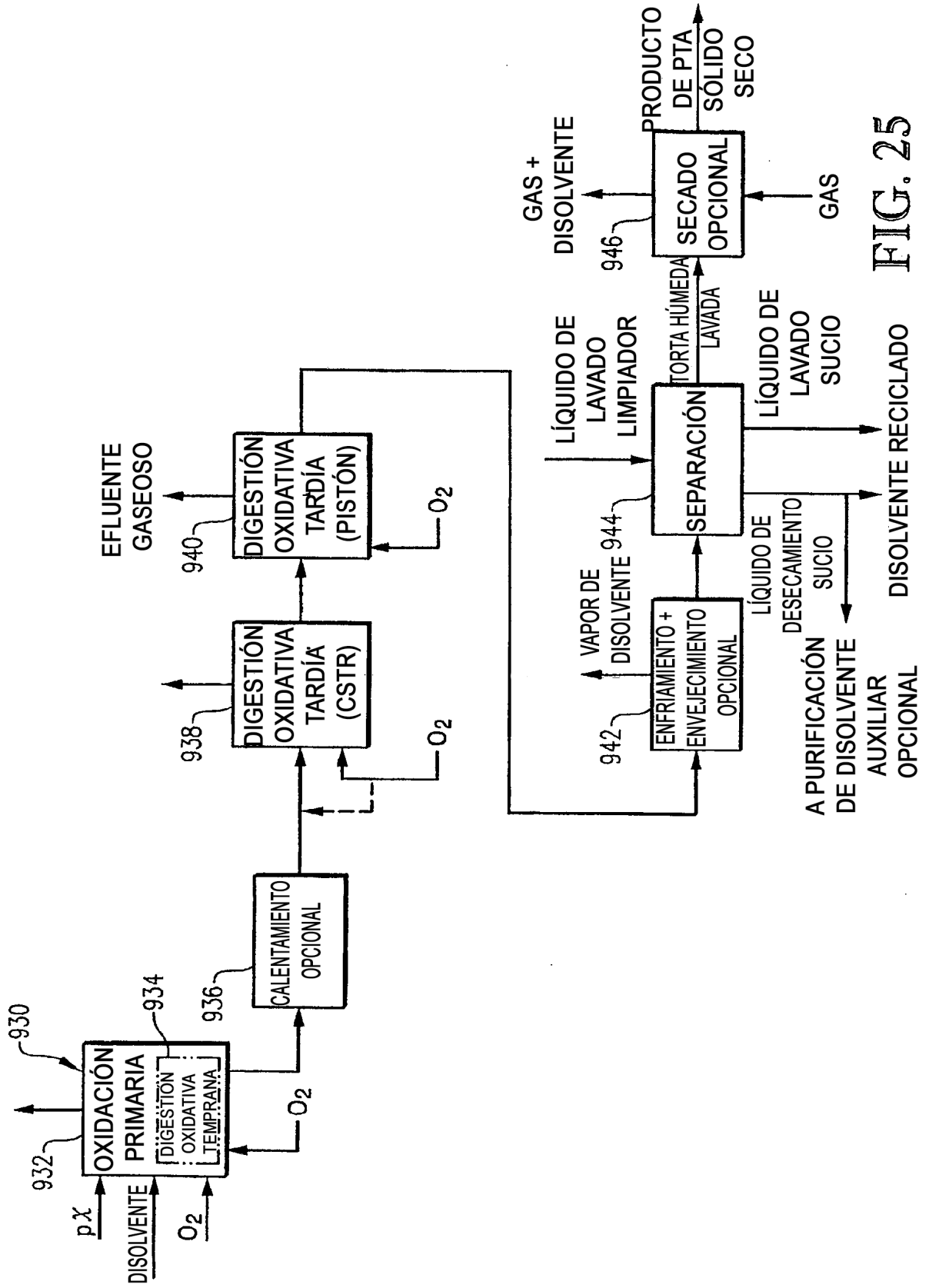


FIG. 25

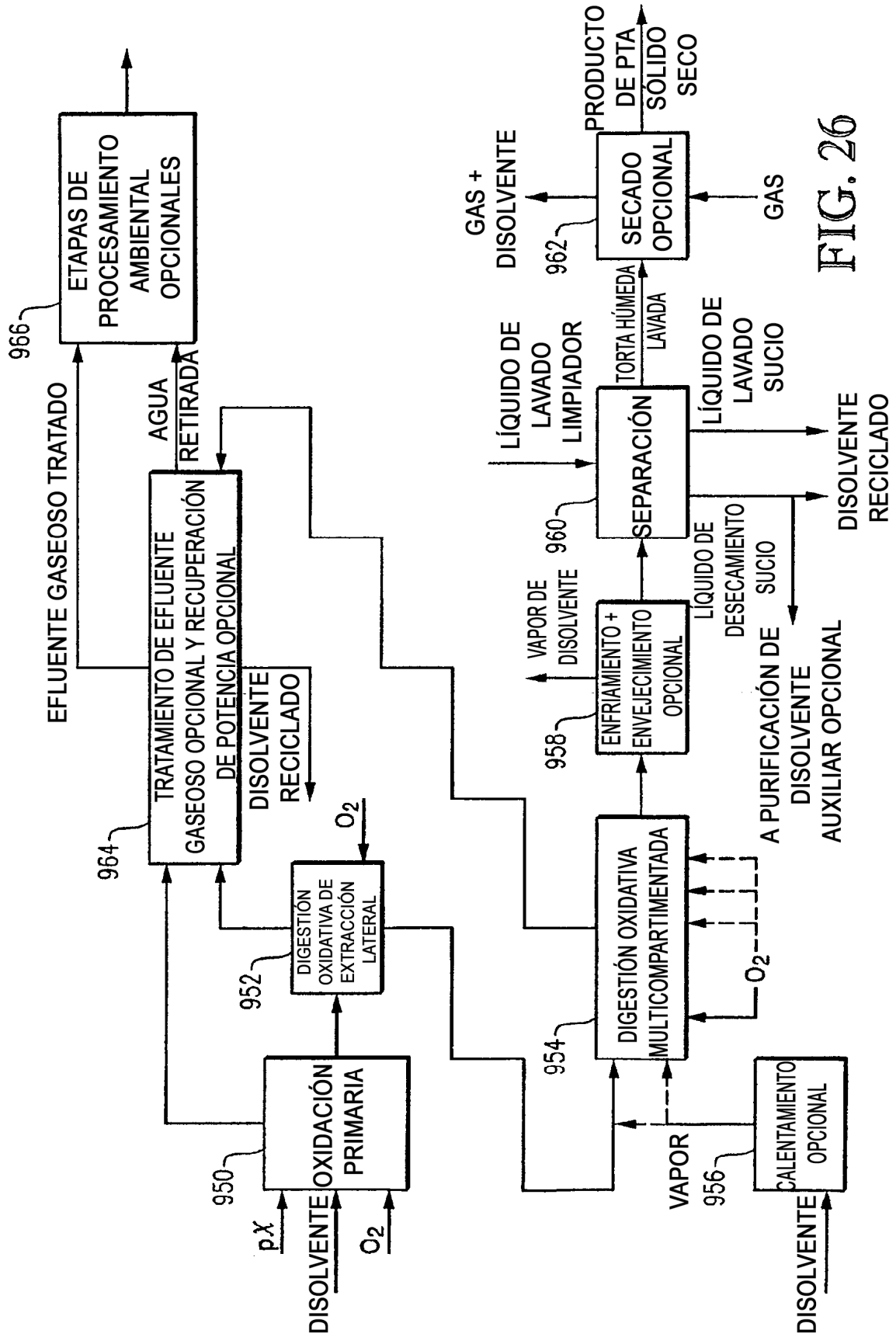


FIG. 26



FIG. 27

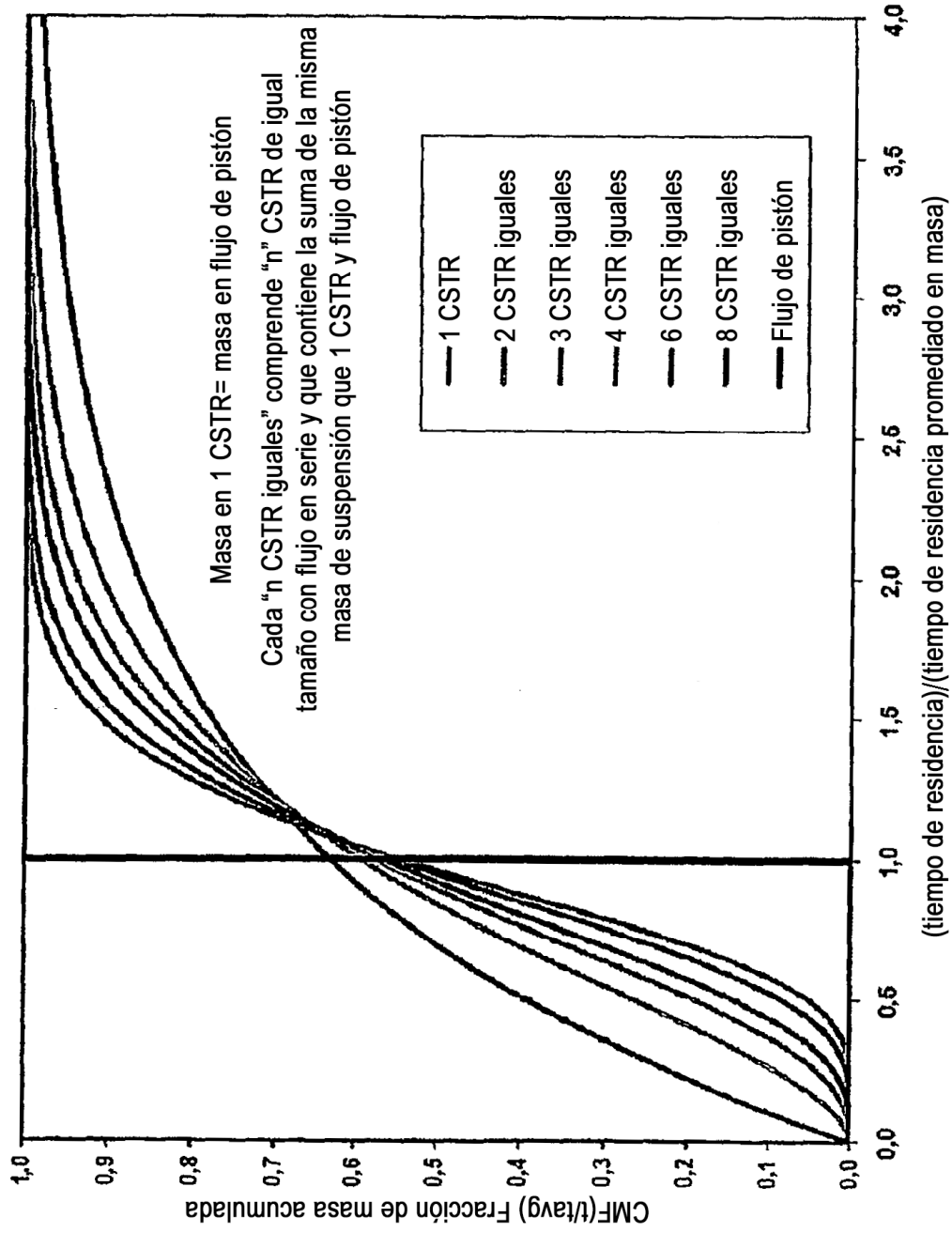


FIG. 28

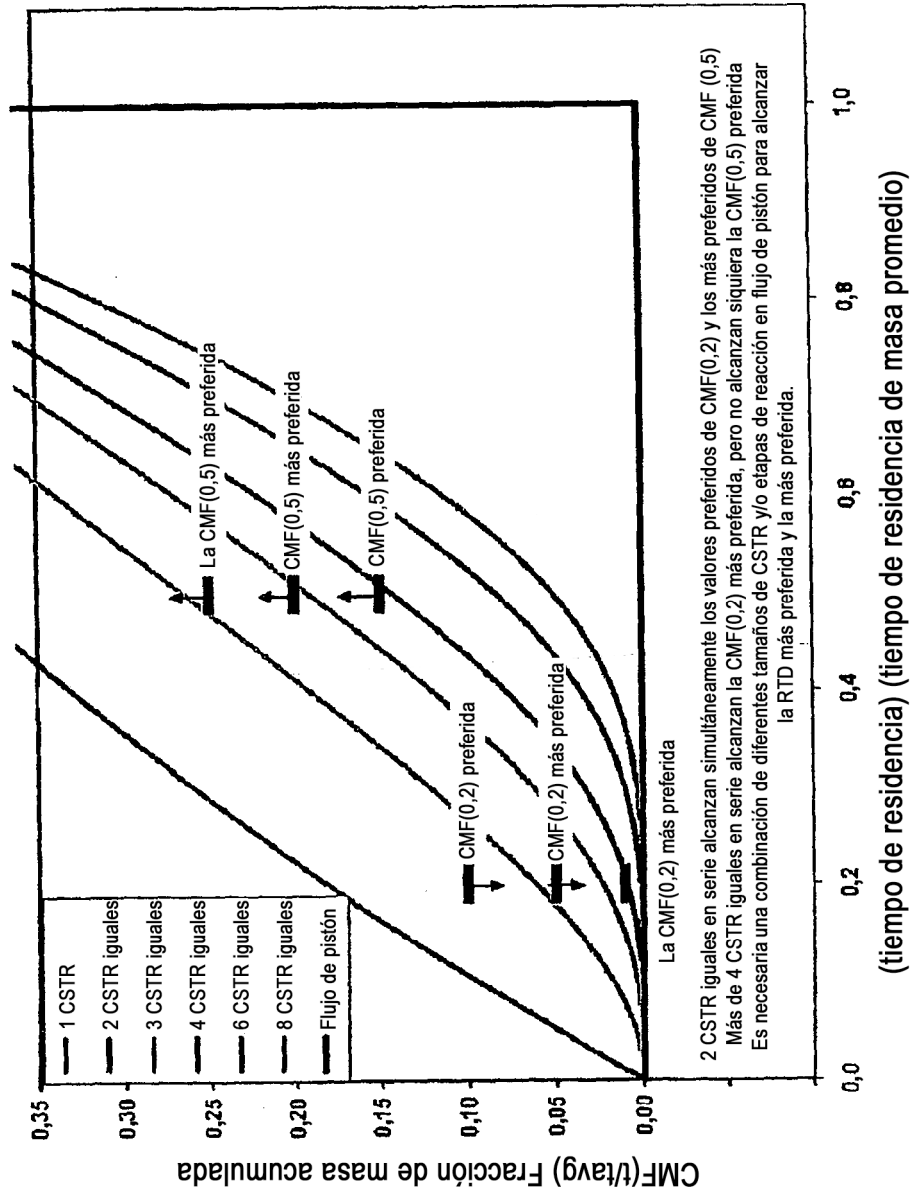


FIG. 29



