

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 152**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 63/26</b>	(2006.01)
<b>C07C 51/265</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/22</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 4/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 51/487</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2005 PCT/US2005/030660**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2006 WO06028772**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2005 E 05807747 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 1786551**

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

30 Prioridad:

**02.09.2004 US 606689 P**  
**29.11.2004 US 631327 P**  
**16.06.2005 US 154139**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.05.2017**

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;**  
**DE VREEDE, MARCEL;**  
**PARTIN, LEE, REYNOLDS y**  
**STRASSER, WAYNE, SCOTT**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 611 152 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Oxidación optimizada en fase líquida

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere en general a un proceso para la oxidación catalítica en fase líquida de un compuesto aromático. Un aspecto de la invención se refiere a la oxidación parcial de un compuesto aromático de dialquilo (por ejemplo, para-xileno) para producir un ácido dicarboxílico aromático en bruto (por ejemplo, ácido tereftálico en bruto), que puede someterse posteriormente a purificación y separación. Otro aspecto de la invención se refiere a un reactor de columna de burbujas mejorado que proporciona una oxidación económica y más efectiva en el proceso de fase líquida.

**15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15 Las reacciones de oxidación en fase líquida se emplean en una diversidad de procesos comerciales existentes. Por ejemplo, la oxidación en fase líquida se usa actualmente para la oxidación de aldehídos en ácidos (por ejemplo, propionaldehído en ácido propiónico), la oxidación de ciclohexano en ácido adípico y la oxidación de productos aromáticos de alquilo en alcoholes, ácidos o diácidos. Un proceso de oxidación comercial especialmente importante en la última categoría (oxidación de productos aromáticos de alquilo) es la oxidación parcial catalítica en fase líquida de para-xileno en ácido tereftálico. El ácido tereftálico es un compuesto importante con una diversidad de aplicaciones. El uso principal del ácido tereftálico es como materia prima en la producción de tereftalato de polietileno (PET). El PET es un plástico bien conocido usado en grandes cantidades en todo el mundo para preparar productos como botellas, fibras y embalajes.

20 En un proceso típico de oxidación en fase líquida, lo que incluye la oxidación parcial de para-xileno en ácido tereftálico, se introduce una corriente de alimentación en fase líquida y una corriente de oxidante en fase gaseosa en un reactor y forman un medio de reacción multifase en el reactor. La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor contiene al menos un compuesto orgánico oxidable (por ejemplo, para-xileno), mientras que la corriente de oxidante en fase gaseosa contiene oxígeno molecular. Al menos una parte del oxígeno molecular introducido en el reactor en forma de un gas se disuelve en la fase líquida del medio de reacción para proporcionar disponibilidad de oxígeno para la reacción en fase líquida. Si la fase líquida del medio de reacción multifase contiene una concentración de oxígeno molecular insuficiente (es decir, si algunas partes del medio de reacción están "necesitadas de oxígeno"), reacciones secundarias no deseables pueden generar impurezas y/o puede retrasarse la velocidad de las reacciones pretendidas. Si la fase líquida del medio de reacción contiene demasiado poco compuesto oxidable, la velocidad de reacción puede ser indeseablemente lenta. Además, si la fase líquida del medio de reacción contiene una concentración excesiva del compuesto oxidable, reacciones secundarias no deseables adicionales pueden generar impurezas.

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

40 La agitación del medio de reacción sometido a oxidación en fase líquida se proporciona frecuentemente por medios de agitación en el recipientes tales como, por ejemplo, los reactores en depósitos de agitación continua (RDAC). Aunque los RDAC pueden proporcionar un mezclado minucioso del medio de reacción, los RDAC presentan una serie de inconvenientes. Por ejemplo, los RDAC tienen un coste de capital relativamente alto debido a su requisito de motores costosos, cojinetes y ejes de impulsión sellados con fluidos y/o mecanismos de agitación complejos. Además, los componentes mecánicos rotatorios y/u oscilantes de los RDAC convencionales requieren un mantenimiento con el tiempo. El tiempo de funcionamiento y parada asociado con dicho mantenimiento se suma al coste operativo de los RDAC. Sin embargo, aun con un mantenimiento regular, los sistemas de agitación mecánica empleados en los RDAC son propensos a averías mecánicas y pueden requerir su sustitución en periodos de tiempo relativamente cortos.

50 El documento WO-2004/052.820 se refiere a un proceso para producir un producto de ácido carboxílico purificado. El proceso comprende la eliminación de impurezas de una suspensión de ácido carboxílico en bruto en una zona de desplazamiento sólido-líquido para formar un producto de suspensión. El producto de suspensión es tratado adicionalmente en una zona de oxidación por fases y una zona de cristalización para formar un producto cristalizado. El producto cristalizado es enfriado adicionalmente en una zona de enfriamiento y posteriormente se filtra y se seca en una zona de filtrado y secado.

Los reactores de columna de burbujas proporcionan una alternativa atractiva a los RDAC y otros reactores de

oxidación con agitación mecánica. Los reactores de columna de burbujas proporcionan agitación del medio de reacción sin requerir un equipo mecánico costoso y poco fiable. Los reactores de columna de burbujas incluyen normalmente una zona de reacción recta alargada en la que está contenido el medio de reacción. La agitación del medio de reacción en la zona de reacción es proporcionada principalmente por la fuerza natural de las burbujas de gas que ascienden a través de la fase líquida del medio de reacción. Esta agitación mediante fuerza ascensional natural proporcionada en los reactores de columna de burbujas reduce los costes de capital y mantenimiento con respecto a los reactores con agitación mecánica. Además, la ausencia sustancial de partes mecánicas móviles asociada a los reactores de columna de burbujas proporciona un sistema de oxidación que es menos proclive a averías mecánicas que los reactores con agitación mecánica.

Cuando la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno se lleva a cabo en un reactor de oxidación convencional (RDAC o columna de burbujas), el producto retirado del reactor es normalmente una suspensión que comprende ácido tereftálico en bruto (CTA) y unas aguas madres. El CTA contiene niveles relativamente elevados de impurezas (por ejemplo, 4-carboxibenzaldehído, ácido para-toluico, fluorenonas, y otros cuerpos de color) que lo hacen poco adecuado como materia prima para la producción de PET. Así, el CTA producido en reactores de oxidación convencionales se somete normalmente a un proceso de purificación que convierte el CTA en ácido tereftálico purificado (PTA) adecuado para preparar PET.

Un proceso de purificación típico para convertir CTA en PTA incluye las etapas siguientes: (1) sustitución de las aguas madres de la suspensión que contiene CTA por agua, (2) calentamiento de la suspensión de CTA/agua para disolver el CTA en agua, (3) hidrogenación catalítica de la solución de CTA/agua para convertir las impurezas en compuestos más convenientes y/o fáciles de separar, (4) precipitación del PTA resultante de la solución hidrogenada a través de múltiples etapas de cristalización, y (5) separación del PTA cristalizado de los demás líquidos. Aunque efectivo, este tipo de proceso convencional de purificación puede ser muy caro. Los factores individuales que contribuyen al alto coste de los procedimientos convencionales de purificación de CTA incluyen, por ejemplo, la energía calorífica requerida para promover la disolución del CTA en agua, el catalizador requerido para hidrogenación, la corriente de hidrógeno requerida para la hidrogenación, la pérdida de rendimiento causada por la hidrogenación de parte del ácido tereftálico y los múltiples recipientes requeridos para la cristalización en múltiples etapas. Así, sería deseable proporcionar un producto de CTA que pudiera purificarse sin requerir disolución en agua promovida por calor, hidrogenación y/o cristalización en múltiples etapas.

### OBJETIVOS DE LA INVENCION

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un reactor de oxidación y un proceso en fase líquida más efectivos y económicos.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un reactor y un proceso más efectivos y económicos para la oxidación parcial catalítica en fase líquida de para-xileno en ácido tereftálico.

Otro objetivo más de la invención es proporcionar un reactor de columna de burbujas que facilita reacciones de oxidación en fase líquida mejoradas con formación de impurezas reducida.

Otro objetivo más de la invención es proporcionar un proceso más efectivo y económico para producir ácido tereftálico puro (PTA) a través de la oxidación en fase líquida de para-xileno para producir ácido tereftálico en bruto (CTA) y posteriormente, la purificación del CTA en PTA.

### RESUMEN DE LA INVENCION

Una realización de la presente invención se refiere a un proceso, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes: (a) la introducción de una corriente de oxidante que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujas; (b) la oxidación de un compuesto oxidable en una fase líquida de un medio de reacción multifase contenido en la zona de reacción donde la oxidación hace que al menos el 10% en peso del compuesto oxidable forme un producto en fase sólida en el medio de reacción, donde la velocidad superficial promediada en el tiempo a la mitad de la altura del medio de reacción es de al menos 0,3 metros por segundo; y (c) la retirada de al menos una parte del producto en fase sólida desde la zona de reacción a través de una o más aberturas elevadas, donde al menos una parte del oxígeno molecular entra en la zona de reacción por debajo de las aberturas elevadas.

Otra realización se refiere a un proceso que comprende las etapas siguientes: (a) la introducción de una corriente de oxidante que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujas; (b) la oxidación de un compuesto oxidable en una fase líquida de un medio de reacción multifase contenido en la zona de reacción; y (c) la retirada de al menos una parte del medio de reacción desde la zona de reacción a través de una o más aberturas elevadas, donde al menos una parte del oxígeno molecular entra en la zona de reacción por debajo de las aberturas elevadas, donde la temperatura del medio de reacción en las aberturas elevadas es al menos

aproximadamente 1 °C mayor que la temperatura del medio de reacción en el punto más bajo en la zona de reacción.

5 Otra realización más se refiere a un proceso para preparar ácido tereftálico que comprende las etapas siguientes: (a) la introducción de una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida que comprende para-xileno en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujas; (b) la introducción de una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa que comprende oxígeno molecular en la zona de reacción; (c) la oxidación del para-xileno en una fase líquida de un medio de reacción en tres fases contenido en la zona de reacción para formar así ácido tereftálico en bruto; (d) la retirada de al menos una parte del ácido tereftálico en bruto desde la zona de  
10 reacción a través de una o más aberturas elevadas, donde al menos una parte del para-xileno y al menos una parte del oxígeno molecular entran en la zona de reacción por debajo de las aberturas elevadas; y (e) la oxidación de al menos una parte del ácido tereftálico en bruto en un reactor de oxidación secundario para formar así ácido tereftálico más puro.

15 Otra realización más de la presente invención se refiere a un reactor de columna de burbujas, de acuerdo con la reivindicación 25, para hacer reaccionar una corriente predominantemente en fase líquida y una corriente predominantemente en fase gaseosa para producir así un producto en fase sólida. El reactor de columna de burbujas incluye una cubierta del recipiente, una o más aberturas de gas, una o más aberturas de líquido y una o más aberturas de producto elevadas. La cubierta del recipiente define una zona de reacción alargada. La zona de  
20 reacción incluye un extremo normalmente inferior y un extremo normalmente superior separados entre sí por una distancia axial (L). La zona de reacción tiene un diámetro máximo (D) y una relación L:D de al menos 6:1. La una o más aberturas de gas introducen la corriente en fase gaseosa en la zona de reacción. Al menos una de las aberturas de gas está separada del extremo normalmente inferior de la zona de reacción por una distancia axial inferior a 0,25 D. La una o más aberturas de líquido introducen la corriente en fase líquida en la zona de reacción. Al menos el 50%  
25 del área abierta acumulada definida por la totalidad de las aberturas de líquido está separada por menos de 2,5 D de la abertura de gas situada lo más cerca del extremo normalmente inferior. La una o más aberturas de producto elevadas retiran el producto en fase sólida de la zona de reacción. Las aberturas de producto están dispuestas más axialmente desde el extremo normalmente inferior que al menos una de las aberturas de gas y al menos una de las aberturas de líquido.

30 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

A continuación se describen en detalle las realizaciones preferidas con referencia a las figuras adjuntas, donde:

35 la FIG. 1 es una vista lateral de un reactor de oxidación construido de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular la introducción de corrientes de alimentación, de oxidante y de refluo en el reactor, la presencia de un medio de reacción multifase en el reactor y la retirada de un gas y una suspensión desde la parte superior y la parte inferior del reactor, respectivamente;

40 la FIG. 2 es una vista lateral en sección transversal ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas tomada a lo largo de la línea 2-2 en la FIG. 3, que ilustra en particular el lugar y la configuración de un rociador de oxidante usado para introducir la corriente de oxidante en el reactor;

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

45 la FIG. 4 es una vista desde abajo del rociador de oxidante de la FIG. 2, que ilustra en particular las aberturas de oxidante en la parte inferior del rociador de oxidante;

la FIG. 5 es una vista lateral en sección transversal del rociador de oxidante tomada a lo largo de la línea 5-5 en la FIG. 3, que ilustra en particular la orientación de las aberturas de oxidante en la parte superior e inferior del rociador de oxidante;

50 la FIG. 6 es una vista lateral ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas, que ilustra en particular un sistema para introducir la corriente de alimentación en el reactor en múltiples lugares separados verticalmente;

la FIG. 7 es una vista desde arriba en sección transversal tomada a lo largo de la línea 7-7 en la FIG. 6, que ilustra en particular el modo en que el sistema de introducción de alimentación mostrado en la FIG. 6 distribuye la corriente de alimentación en una zona de alimentación radial preferida (FZ) y más de un cuadrante azimutal (Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>);

55 la FIG. 8 es una vista desde arriba en sección transversal similar a la FIG. 7, pero que ilustra un medio alternativo para evacuar la corriente de alimentación en el reactor usando tubos en bayoneta cada uno de los cuales tiene una pluralidad de pequeñas aberturas de alimentación;

la FIG. 9 es una vista isométrica de un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en la zona de reacción en múltiples lugares separados verticalmente sin requerir múltiples penetraciones del recipiente, que ilustra en particular que el sistema de distribución de alimentación puede estar soportado al menos parcialmente en el  
60 rociador de oxidante;

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

la FIG. 11 es una vista desde arriba en sección transversal tomada a lo largo de la línea 11-11 en la FIG. 10 y que

ilustra además el sistema de distribución de alimentación de penetración única soportado en el rociador de oxidante; la FIG. 12 es una vista isométrica de un rociador de oxidante alternativo que tiene la totalidad de las aberturas de oxidante situadas en la parte inferior del elemento anular;

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

la FIG. 14 es una vista desde abajo del rociador de oxidante alternativo de la FIG. 12 que ilustra en particular el lugar de las aberturas inferiores para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción;

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

10 la FIG. 16 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con un recipiente de desaireación interno cerca de la salida inferior del reactor;

la FIG. 17 es una vista lateral en sección transversal ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas de la FIG. 16 tomada a lo largo de la línea 17-17 en la FIG. 18, que ilustra en particular la configuración del recipiente de desaireación interno colocado en la salida inferior del reactor de columna de burbujas;

15 la FIG. 18 es una vista desde arriba en sección transversal tomada a lo largo de la línea 18-18 en la FIG. 16, que ilustra en particular un rompedor de la corriente vorticial dispuesto en el recipiente de desaireación;

la FIG. 19 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con un recipiente de desaireación externo y que ilustra la manera en que una parte de la suspensión desaireada que sale de la parte inferior del recipiente de desaireación puede usarse para irrigar una línea de desinventario acoplada con la parte inferior del reactor;

20 la FIG. 20 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con un recipiente de desaireación interno/externo híbrido para desacoplar la fase gaseosa de un medio de reacción retirado de un lugar lateral elevado en el reactor;

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

25 la FIG. 22 es una vista lateral en sección transversal ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas de la FIG. 21, que ilustra en particular el uso de un rociador de oxidante alternativo que emplea conductos de entrada que reciben la corriente de oxidante a través del cabezal inferior del reactor;

la FIG. 23 es una vista lateral en sección transversal ampliada similar a la FIG. 22 que ilustra en particular un medio alternativo para introducir la corriente de oxidante en el reactor a través de una pluralidad de aberturas en el cabezal inferior del reactor y, opcionalmente, que emplea placas de impacto para distribuir de manera más uniforme la corriente de oxidante en el reactor;

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

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

la FIG. 26 es una vista lateral en sección transversal de un dispositivo de expulsión horizontal que puede usarse para mejorar la dispersión del compuesto oxidable en un reactor de oxidación que ilustra en particular un dispositivo de expulsión que usa alimentación de líquido de entrada para extraer medio de reacción en el dispositivo de expulsión y evacua la mezcla de alimentación y el medio de reacción en una zona de reacción a alta velocidad;

40 la FIG. 27 es una vista lateral en sección transversal de un dispositivo de expulsión vertical que puede usarse para mejorar la dispersión del compuesto oxidable en un reactor de oxidación que ilustra en particular un dispositivo de expulsión que combina la alimentación de líquido y gas de entrada y usa el fluido en dos fases combinadas para extraer medio de reacción en el dispositivo de expulsión y evacuar la mezcla de alimentación de líquido, gas de entrada y medio de reacción en una zona de reacción a alta velocidad;

45 la FIG. 28 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas que contiene un medio de reacción multifase, que ilustra en particular el medio de reacción que se distribuye teóricamente en 30 cortes horizontales de igual volumen con el fin de cuantificar ciertos gradientes en el medio de reacción;

50 la FIG. 29 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas que contiene un medio de reacción multifase, que ilustra en particular volúmenes continuos del 20% discretos primero y segundo del medio de reacción que tienen sustancialmente diferentes concentraciones de oxígeno y/o tasas de consumo de oxígeno;

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

55 la FIG. 31 es una vista lateral de tres recipientes de reacción adosados, con o sin agitación mecánica opcional, que contienen un medio de reacción multifase que ilustra en particular que los recipientes contienen volúmenes continuos del 20% discretos del medio de reacción que tienen concentraciones de oxígeno y/o tasas de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes;

60 las FIG. 32A y 32B son vistas ampliadas de partículas de ácido tereftálico (CTA) en bruto producidas de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular que cada partícula de CTA es una partícula de área superficial elevada y baja densidad compuesta por una pluralidad de subpartículas de CTA unidas difusamente;

la FIG. 33A y 33B son vistas ampliadas de un CTA producido convencionalmente que ilustra en particular que la

partícula de CTA convencional tiene un tamaño de partícula mayor, menor densidad y área superficial inferior que la partícula de CTA de la invención de las FIG. 32A y 32B;

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

5 la FIG. 35 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para preparar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 Una realización de la presente invención se refiere a la oxidación parcial en fase líquida de un compuesto oxidable realizada en la fase líquida de un medio de reacción multifase contenido en un único reactor de columna de burbujas.

15 Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "reactor de columna de burbujas" denotará un reactor para facilitar reacciones químicas en un medio de reacción multifase, donde la agitación del medio de reacción se proporciona principalmente por el movimiento ascendente de burbujas de gas a través del medio de reacción. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "agitación" denotará trabajo disipado en el medio de reacción que provoca flujo y/o mezcla de fluidos. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, los términos "mayoría", "principalmente" y "predominantemente" significarán más del 50%. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "agitación mecánica" denotará agitación del medio de reacción causada por movimiento físico de uno o varios elementos rígidos o flexibles frente a o dentro del medio de reacción. Por ejemplo, la agitación mecánica puede proporcionarse por rotación, oscilación y/o vibración de agitadores, paletas, vibradores o diafragmas acústicos internos situados en el medio de reacción. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "agitación de flujo" denotará agitación del medio de reacción causada por la inyección y/o la recirculación a alta velocidad de uno o más fluidos en el medio de reacción. Por ejemplo, la agitación de flujo puede proporcionarse mediante toberas, eyectores y/o dispositivos de expulsión.

25 En una realización preferida, inferior a aproximadamente el 40% de la agitación del medio de reacción en el reactor de columna de burbujas durante la oxidación se proporciona por agitación mecánica y/o de flujo, más preferentemente menor que aproximadamente el 20% de la agitación se proporciona por agitación mecánica y/o de flujo y con la máxima preferencia menor que el 5% de la agitación se proporciona por agitación mecánica y/o de flujo. Preferentemente, la cantidad de agitación mecánica y/o de flujo impartida al medio de reacción multifase durante la oxidación es de menos de aproximadamente 3 kilovatios por metro cúbico del medio de reacción, más preferentemente de menos de aproximadamente 2 kilovatios por metro cúbico y con la máxima preferencia menos de 1 kilovatio por metro cúbico.

30 En referencia ahora a la FIG. 1, se ilustra un reactor de columna de burbujas (20) preferido que comprende una cubierta del recipiente (22) que tiene una sección de reacción (24) y una sección de desacoplamiento (26). La sección de reacción (24) define una zona de reacción (28) interna, mientras que la sección de desacoplamiento (26) define una zona de desacoplamiento (30) interna. Una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida es introducida en la zona de reacción (28) por entradas del medio de alimentación (32a,b,c,d). Una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa es introducida en la zona de reacción (28) a través de un rociador de oxidante (34) situado en la parte 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 multifase (36) en la zona de reacción (28). El medio de reacción multifase (36) comprende una fase líquida y una fase gaseosa. Más preferentemente, el medio de reacción multifase (36) comprende un medio de tres fases que tiene componentes en fase sólida, fase líquida y fase gaseosa. El componente en fase sólida del medio de reacción (36) precipita preferentemente en la zona de reacción (28) como consecuencia de la reacción de oxidación efectuada en la fase líquida del medio de reacción (36). El reactor de columna de burbujas (20) incluye una salida de suspensión (38) situada cerca de la parte inferior de la zona de reacción (28) y una salida de gas (40) situada cerca de la parte superior de la zona de desacoplamiento (30). Un efluente de suspensión que comprende componentes de fase líquida y fase sólida del medio de reacción (36) se retira de la zona de reacción (28) a través de la salida de suspensión (38), mientras que un efluente predominantemente gaseoso se retira de la zona de desacoplamiento (30) a través de la salida de gas (40).

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

60 El compuesto oxidable es para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, meta-tolualdehído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico y/o acetaldehído. Con la máxima preferencia, el compuesto oxidable es para-xileno.

Si el compuesto oxidable presente en la corriente de alimentación en fase líquida es un compuesto normalmente sólido (es decir, es un sólido a temperatura y presión normalizadas), se prefiere que el compuesto oxidable se

disuelva sustancialmente en el disolvente cuando se introduce en la zona de reacción (28). La cantidad de compuesto oxidable presente en la alimentación en fase líquida está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40% en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 20% en peso y con la máxima preferencia en el intervalo del 6 al 15% en peso.

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

El disolvente presente en la corriente de alimentación en fase líquida comprende preferentemente un componente ácido y un componente de agua. El disolvente está presente preferentemente en la corriente de alimentación en fase líquida a una concentración en el intervalo de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 98% en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 96% en peso y con la máxima preferencia en el intervalo del 85 al 94% en peso. El componente ácido del disolvente es preferentemente principalmente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente 2 átomos de carbono. Con la máxima preferencia, el componente ácido del disolvente es principalmente ácido acético. Preferentemente, el componente ácido constituye al menos aproximadamente el 75% en peso del disolvente, más preferentemente al menos aproximadamente el 80% en peso del disolvente y con la máxima preferencia del 85 al 98% en peso del disolvente, alcanzándose el equilibrio principalmente con agua. El disolvente introducido en el reactor de columna de burbujas (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, sustancias poliaromáticas y/o partículas en suspensión. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en el disolvente introducido en el reactor de columna de burbujas (20) sea inferior a aproximadamente el 3% en peso.

El sistema de catalizador presente en la corriente de alimentación en fase líquida es preferentemente un sistema de catalizador en fase líquida homogéneo capaz de promover la oxidación (incluida la oxidación parcial) del compuesto oxidable. Más preferentemente, el sistema de catalizador comprende al menos un metal de transición multivalente. Más preferentemente todavía, el metal de transición multivalente comprende cobalto. Aún más preferentemente, el sistema de catalizador comprende cobalto y bromo. Con la máxima preferencia, el sistema de catalizador comprende cobalto, bromo y manganeso.

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

Las concentraciones de cobalto, bromo y/o manganeso en la fase líquida del medio de reacción (36), proporcionadas anteriormente, se expresan sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "promediada en el tiempo" denotará un promedio de al menos 10 mediciones tomadas de manera uniforme durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "promediado en volumen" denotará un promedio de al menos 10 mediciones tomadas con separación tridimensional uniforme en el conjunto de un volumen determinado.

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

intervalo de 10:1 a 25:1.

La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujas (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, sustancias poliaromáticas y/o partículas en suspensión. Cuando el reactor de columna de burbujas (20) se emplea para la producción de ácido tereftálico, el meta-xileno y el orto-xileno también se consideran impurezas. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujas (20) sea de menos de aproximadamente el 3% en peso.

Aunque la FIG. 1 ilustra una realización donde el compuesto oxidable, el disolvente y el sistema de catalizador se mezclan conjuntamente y se introducen en el reactor de columna de burbujas (20) como una única corriente de alimentación, en una realización alternativa presente invención, el compuesto oxidable, el disolvente y el catalizador pueden introducirse por separado en el reactor de columna de burbujas (20). Por ejemplo, es posible suministrar una corriente de para-xileno pura en el reactor de columna de burbujas (20) a través de una entrada separada de la o las entradas del disolvente y el catalizador.

La corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa introducida en el reactor de columna de burbujas (20) a través del rociador de oxidante (34) comprende oxígeno molecular ( $O_2$ ). Preferentemente, la corriente de oxidante está comprendida en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40% en moles de oxígeno molecular, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30% en moles de oxígeno molecular y con la máxima preferencia en el intervalo del 18 al 24% en moles de oxígeno molecular. Se prefiere que el equilibrio de la corriente de oxidante esté formado principalmente por un gas o gases, tales como nitrógeno, que son inertes a la oxidación. Más preferentemente, la corriente de oxidante consiste esencialmente en oxígeno molecular y nitrógeno. Con la máxima preferencia, la corriente de oxidante es aire seco que comprende aproximadamente el 21% en moles de oxígeno molecular y de aproximadamente el 78 a aproximadamente el 81% en moles de nitrógeno. En una realización alternativa de la presente invención, la corriente de oxidante puede comprender oxígeno sustancialmente puro.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, el reactor de columna de burbujas (20) está equipado preferentemente con un distribuidor de reflujo (42) situado sobre una superficie superior (44) del medio de reacción (36). El distribuidor de reflujo (42) puede accionarse para introducir gotas de una corriente de reflujo predominantemente en fase líquida en la zona de desacoplamiento (30) por cualquier medio de formación de gotas conocido en la técnica. Más preferentemente, el distribuidor de reflujo (42) produce una nebulización de gotas dirigido hacia abajo hacia la superficie superior (44) del medio de reacción (36). Preferentemente, esta nebulización descendente de gotas afecta (es decir, se acopla a e influye en) al menos aproximadamente el 50% del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de desacoplamiento (30). Más preferentemente, la nebulización de gotas afecta al menos aproximadamente al 75% del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de desacoplamiento (30). Con la máxima preferencia, la nebulización de gotas afecta al menos al 90% del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de desacoplamiento (30). Esta nebulización de reflujo líquido descendente puede ayudar a prevenir la formación de espuma en o sobre la superficie superior (44) del medio de reacción (36) y puede ayudar también al desacoplamiento de las posibles gotas de líquido o suspensión arrastradas en el gas en movimiento ascendente que fluye hacia la salida de gas (40). Además, el reflujo líquido puede servir para reducir la cantidad de partículas y compuestos de posible precipitación (por ejemplo, ácido benzoico, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido tereftálico y sales de metales catalizadores disueltos) que salen del efluente gaseoso retirado de la zona de desacoplamiento (30) a través de la salida de gas (40). Además, la introducción de gotas de reflujo en la zona de desacoplamiento (30) puede usarse, por una acción de destilación, para ajustar la composición del efluente gaseoso retirado a través de la salida de gas (40).

La corriente de reflujo líquido introducida en el reactor de columna de burbujas (20) a través del distribuidor de reflujo (42) tiene preferentemente aproximadamente la misma composición que el componente de disolvente de la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujas (20) por las entradas del medio de alimentación (32a,b,c,d). Así, se prefiere que la corriente de reflujo líquido comprenda un componente ácido y agua. El componente ácido de la corriente de reflujo es preferentemente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente 2 átomos de carbono. Con la máxima preferencia, el componente ácido de la corriente de reflujo es ácido acético. Preferentemente, el componente ácido conforma al menos aproximadamente el 75% en peso de la corriente de reflujo, más preferentemente al menos aproximadamente el 80% en peso de la corriente de reflujo y con la máxima preferencia del 85 al 98% en peso de la corriente de reflujo, lográndose el equilibrio con agua. Dado que la corriente de reflujo tiene normalmente sustancialmente la misma composición que el disolvente en la corriente de alimentación en fase líquida, cuando esta descripción se refiere al "disolvente total" introducido en el reactor, dicho "disolvente total" incluirá tanto la corriente de reflujo como la parte de disolvente de la corriente de alimentación.

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujas (20), se prefiere que las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo sean introducidas sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28), mientras que las corrientes de efluentes de gas y de suspensión se retiran sustancialmente de forma continua de la zona de reacción (28). Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "sustancialmente de forma continua" significará un periodo de al menos 10 horas interrumpido por menos de 10 minutos. Durante la oxidación, se prefiere que el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) se introduzca sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28) a una velocidad de al menos aproximadamente 8.000 kilogramos por hora, más preferentemente a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 13.000 a aproximadamente 80.000 kilogramos por hora, más preferentemente todavía en el intervalo de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 50.000 kilogramos por hora y con la máxima preferencia en el intervalo de 22.000 a 30.000 kilogramos por hora. Aunque generalmente se prefiere que las velocidades de flujo de las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo de entrada sean sustancialmente estacionarias, a continuación se observa que una realización de la presente invención contempla la pulsación de la corriente de alimentación, de oxidante y/o de reflujo de entrada con el fin de mejorar el mezclado y la transferencia de masas. Cuando la corriente de alimentación, de oxidante y/o de reflujo de entrada se introduce de una forma pulsada, se prefiere que sus velocidades de flujo varíen entre aproximadamente el 0 y aproximadamente el 500% de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en la presente memoria descriptiva, más preferentemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 200% de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en la presente memoria descriptiva y con la máxima preferencia entre el 80 y el 120% de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en la presente memoria descriptiva.

La velocidad de reacción de espacio-tiempo (RET) media en el reactor de oxidación de columnas de burbujas (20) se define como la masa del compuesto oxidable suministrada por unidad de volumen del medio de reacción (36) por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de para-xileno suministrados por metro cúbico por hora). En el uso convencional, la cantidad de compuesto oxidable no convertida a producto se restaría normalmente de la cantidad de compuesto oxidable en la corriente de alimentación antes de calcular la RET. Sin embargo, las conversiones y los rendimientos suelen ser altos para muchos de los compuestos oxidables preferidos en la presente memoria descriptiva (por ejemplo, para-xileno), y es conveniente definir el término en la presente memoria descriptiva tal como se indica anteriormente. Por motivos de coste de capital e inventario operativo, entre otros, en general se prefiere que la reacción se realice con una RET elevada. Sin embargo, si la reacción se realiza a valores de RET cada vez más elevados puede resentirse la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. El reactor de columna de burbujas (20) es especialmente útil cuando la RET del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente todavía de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico por hora y con la máxima preferencia en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

La RET de oxígeno en reactor de oxidación de columnas de burbujas (20) se define como el peso de oxígeno molecular consumido por unidad de volumen del medio de reacción (36) por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de oxígeno molecular consumidos por metro cúbico por hora). Por motivos de coste de capital y consumo oxidativo de disolvente, entre otros, en general se prefiere que la reacción se realice con una RET de oxígeno alta. Sin embargo, realizar la reacción con una RET de oxígeno cada vez más alta reduce finalmente la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. Sin verse limitado por ninguna teoría, al parecer este hecho está relacionado posiblemente con la velocidad de transferencia de oxígeno molecular desde la fase gaseosa en el líquido en el área superficial de interfaz y con ello en el líquido en volumen. Una RET de oxígeno demasiado alta conduce posiblemente a un contenido de oxígeno disuelto demasiado bajo en la fase líquida en volumen del medio de reacción.

La RET de oxígeno media global se define en la presente memoria descriptiva como el peso de todo el oxígeno consumido en todo el volumen del medio de reacción (36) por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de oxígeno molecular consumidos por metro cúbico por hora). El reactor de columna de burbujas (20) es especialmente útil cuando la RET de oxígeno media global está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente todavía de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico por hora y con la máxima preferencia en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

Durante la oxidación en el reactor de columna de burbujas (20), se prefiere que la relación entre la velocidad de flujo de masa del disolvente total (de las corrientes de alimentación y de reflujo) y la velocidad de flujo de masa del compuesto oxidable que entra en la zona de reacción (28) se mantenga en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 40:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 7,5:1 a 25:1. Preferentemente, la relación entre la velocidad de flujo de

masa de disolvente introducido como parte de la corriente de alimentación y la velocidad de flujo de masa de disolvente introducido como parte de la corriente de reflujo se mantiene en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 para cualquier flujo de corriente sin reflujo, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 4:1, más preferentemente todavía en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 1,25:1 a 1,5:1.

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujas (20), se prefiere que la corriente de oxidante se introduzca en el reactor de columna de burbujas (20) en una cantidad que proporcione oxígeno molecular ligeramente por encima de la demanda de oxígeno estequiométrica. La cantidad de oxígeno molecular en exceso requerida para alcanzar los mejores resultados con un compuesto oxidable en particular influye en la economía general de la oxidación en fase líquida. Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujas (20), se prefiere que la relación entre la velocidad de flujo de masa de la corriente de oxidante y la velocidad de flujo de masa del compuesto orgánico oxidable (por ejemplo, para-xileno) que entra en el reactor (20) se mantenga en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 2:1 a 6:1.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo introducidas en el reactor de columna de burbujas (20) forman cooperativamente al menos una parte del medio de reacción multifase (36). El medio de reacción (36) es preferentemente un medio de tres fases que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. Tal como se menciona anteriormente, la oxidación del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) tiene lugar predominantemente en la fase líquida del medio de reacción (36). Así, la fase líquida del medio de reacción (36) comprende oxígeno disuelto y el compuesto oxidable. La naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación que tiene lugar en el reactor de columna de burbujas (20) lleva a que una parte del disolvente (por ejemplo, ácido acético y agua) introducida a través de las entradas del medio de alimentación (32a,b,c,d) hierva/se evapore. Así, la fase gaseosa del medio de reacción (36) en el reactor (20) está formada principalmente por disolvente vaporizado y una parte no disuelta sin reaccionar de la corriente de oxidante. Algunos 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 no deseables en el reactor y el proceso de la invención descritos en la presente memoria descriptiva. Así, se prefiere un reactor de columna de burbujas (20) que sustancialmente no incluya superficies que entren en contacto con el medio de reacción (36) y muestren un flujo de calor promediado en el tiempo superior a 30.000 vatios por metro cuadrado.

La concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción (36) está en equilibrio dinámico entre la velocidad de transferencia de masas desde la fase gaseosa y la tasa de consumo de reactivo en la fase líquida (es decir, no se ajusta simplemente por la presión parcial de oxígeno molecular en el suministro de la fase gaseosa, aunque este es uno de los factores que intervienen en la velocidad de suministro de oxígeno disuelto y afecta a la concentración superior límite de oxígeno disuelto). La cantidad de oxígeno disuelto varía localmente, siendo superior cerca de las interfaces de las burbujas. Globalmente, la cantidad de oxígeno disuelto depende del equilibrio de los factores de suministro y demanda en diferentes regiones del medio de reacción (36). Temporalmente, la cantidad de oxígeno disuelto depende de la uniformidad de la mezcla de gas y líquido con respecto a las velocidades de consumo químicas. En el diseño para establecer una correspondencia adecuada entre el suministro y la demanda de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción (36), se prefiere que la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del medio de reacción (36) se mantenga por encima de aproximadamente 1 ppm en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 1.000 ppm en moles, más preferentemente todavía en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 500 ppm en moles y con la máxima preferencia en el intervalo de 12 a 120 ppm en moles.

La reacción de oxidación en fase líquida efectuada en el reactor de columna de burbujas (20) es preferentemente una reacción de precipitación que genera sólidos. Más preferentemente, la oxidación en fase líquida efectuada en el reactor de columna de burbujas (20) hace que al menos aproximadamente el 10% en peso del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) introducido en la zona de reacción (28) forme un compuesto sólido (por ejemplo, partículas de ácido tereftálico en bruto) en el medio de reacción (36). Más preferentemente todavía, la oxidación en fase líquida hace que al menos aproximadamente el 50% en peso del compuesto oxidable forme un compuesto sólido en el medio de reacción (36). Con la máxima preferencia, la oxidación en fase líquida hace que al menos el 90% en peso del compuesto oxidable forme un compuesto sólido en el medio de reacción (36). Se prefiere que la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) sea mayor que aproximadamente el 3% en peso sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen. Más preferentemente, la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) se mantiene en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40% en peso, más preferentemente todavía en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 35% en peso y con la máxima preferencia en el intervalo del 15 al 30% en peso. Se prefiere que una parte sustancial del producto de oxidación (por ejemplo, ácido tereftálico) producido en el reactor de columna de burbujas (20) esté presente en el medio de reacción (36) en forma de sólido, en lugar de permanecer disuelta en la fase líquida del medio de reacción (36). La cantidad del producto de oxidación en fase sólida presente en el medio de reacción (36) es preferentemente de al menos aproximadamente el 25% en peso del producto de oxidación total (fase sólida y líquida) en el medio de reacción (36),

más preferentemente al menos aproximadamente el 75% en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción (36) y con la máxima preferencia al menos el 95% en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción (36). Los intervalos numéricos proporcionados anteriormente para la cantidad de sólidos en el medio de reacción (36) se aplican sustancialmente a funcionamiento en estado estacionario de la columna de burbujas (20) en un periodo de tiempo sustancialmente continuo, sin el funcionamiento en arranque, parada o subóptimo del reactor de columna de burbujas (20). La cantidad de sólidos en el medio de reacción (36) se determina mediante un método gravimétrico. En este método gravimétrico, se retira una parte representativa de la suspensión del medio de reacción y se pesa. En condiciones que mantienen de forma efectiva la distribución global sólido-líquido presente en el medio de reacción, se elimina líquido libre de la parte sólida por sedimentación o filtrado, efectivamente sin pérdida de sólidos precipitados y con menos de aproximadamente el 10% de la masa inicial de líquido residual con la parte de sólidos. El líquido restante en los sólidos se evapora hasta sequedad, efectivamente sin sublimación de sólidos. La parte restante de sólidos se pesa. La relación entre el peso de la parte de sólidos y el peso de la parte de suspensión original es la fracción de sólidos, expresada normalmente en forma de porcentaje.

La reacción de precipitación efectuada en el reactor de columna de burbujas (20) puede causar incrustación (es decir, acumulación de sólidos) en la superficie de ciertas estructuras rígidas que entran en contacto con el medio de reacción (36). Así, en una realización, se prefiere que un reactor de columna de burbujas (20) no incluya sustancialmente estructuras internas de intercambio de calor, agitación o extracción homogeneizadora en la zona de reacción (28) dado que dichas estructuras serían propensas a la incrustación. Si las estructuras internas están presentes en la zona de reacción (28), es deseable evitar estructuras internas que tengan superficies exteriores que incluyan una cantidad importante de área superficial plana orientada hacia arriba ya que dichas superficies planas orientadas hacia arriba serían propensas a la incrustación. Así, si existe alguna estructura interna presente en la zona de reacción (28), se prefiere que menos de aproximadamente el 20% del área superficial externa expuesta total orientada hacia arriba de dichas estructuras internas esté formada por superficies sustancialmente planas inclinadas menos de aproximadamente 15 grados desde la horizontal.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, la configuración física del reactor de columna de burbujas (20) ayuda a proporcionar una oxidación optimizada del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) con generación mínima de impurezas. Se prefiere una sección de reacción (24) alargada de la cubierta del recipiente (22) para incluir un cuerpo principal sustancialmente cilíndrico (46) y un cabezal 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). Un extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) se define por la menor superficie interna del cabezal inferior (48). Normalmente, el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) está situado cerca de la abertura para la salida de suspensión (38). Así, la zona de reacción alargada (28) definida en el reactor de columna de burbujas (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 elongación del cuerpo principal cilíndrico (46). La longitud "L" de la zona de reacción (28) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 75 metros y con la máxima preferencia en el intervalo de 25 a 50 metros. La zona de reacción (28) tiene un diámetro máximo (anchura) "D" que es normalmente igual al diámetro interno máximo del cuerpo principal cilíndrico (46). El diámetro máximo "D" de la zona de reacción (28) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 metros, más preferentemente todavía en el intervalo de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 9 metros y con la máxima preferencia en el intervalo de 4 a 8 metros. En una realización preferida de la presente invención, la zona de reacción (28) tiene una relación longitud-diámetro "L:D" en el intervalo de 6:1 a 30:1. Más preferentemente todavía, la zona de reacción (28) tiene una relación L:D en el intervalo de 8:1 a 20:1. Con la máxima preferencia, la zona de reacción (28) tiene una relación L:D en el intervalo de 9:1 a 15:1.

Tal como se expone anteriormente, la zona de reacción (28) del reactor de columna de burbujas (20) recibe el medio de reacción multifase (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 situado 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 posición vertical donde el contenido de la zona de reacción (28) experimenta una transición de un estado continuo en fase gaseosa a un estado continuo en fase líquida. La superficie superior (44) está colocada preferentemente en la posición vertical donde la retención de gas promediada en el tiempo local de una franja horizontal fina del contenido de la zona de reacción (28) es 0,9.

El medio de reacción (36) tiene una altura máxima "H" medida entre sus extremos superior e inferior. La anchura máxima "W" del medio de reacción (36) es normalmente igual al diámetro máximo "D" del cuerpo principal cilíndrico (46). Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujas (20), se prefiere que H se mantenga a entre aproximadamente 60 y aproximadamente el 120% de L, más preferentemente de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 110% de L y con la máxima preferencia del 85 al 100% de L. En una realización preferida de la presente invención, el medio de reacción (36) tiene una relación altura-anchura "H:W" mayor que 3:1. Más preferentemente, el medio de reacción (36) tiene una relación H:W en el intervalo de 7:1 a 25:1. Más

preferentemente todavía, el medio de reacción (36) tiene una relación H:W en el intervalo de 8:1 a 20:1. Con la máxima preferencia, el medio de reacción (36) tiene una relación H:W en el intervalo de 9:1 a 15:1. En una realización de la invención,  $L=H$  y  $D=W$  de manera que las diversas dimensiones o relaciones proporcionadas en la presente memoria descriptiva para L y D también se aplican a H y W, y a la inversa.

Las relaciones L:D y H:W relativamente altas proporcionadas de acuerdo con una realización de la invención pueden contribuir a varias ventajas importantes del sistema de la invención. Tal como se expone en mayor detalle más adelante, se ha descubierto que valores más elevados de las relaciones L:D y H:W, así como otras características determinadas expuestas más adelante, pueden promover gradientes verticales beneficiosos en las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción (36). Al contrario de lo se opina convencionalmente, que predispondría hacia un medio de reacción bien mezclado con concentraciones relativamente uniformes, se ha descubierto que la graduación vertical de las concentraciones de oxígeno y/o del compuesto oxidable facilita una reacción de oxidación más efectiva y económica. Reducir al mínimo las concentraciones de oxígeno y compuesto oxidable cerca de la parte superior del medio de reacción (36) puede ayudar a evitar pérdidas de oxígeno sin reaccionar y compuesto oxidable sin reaccionar a través de la salida de gas superior (40). Sin embargo, si las concentraciones de compuesto oxidable y oxígeno sin reaccionar son bajas en todo el medio de reacción (36), entonces la velocidad y/o la selectividad de oxidación se reducen. Así, se prefiere que las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable estén significativamente cerca de la parte inferior del medio de reacción (36) y no cerca de la parte superior del medio de reacción (36).

Además, las relaciones L:D y H:W elevadas hacen 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 resultado de la altura y la densidad del medio de reacción (36). Una ventaja de este gradiente de presión vertical es que la presión elevada en la parte inferior del recipiente promueve mayor solubilidad y transferencia de masas del oxígeno de lo que se alcanzaría para temperaturas y presiones superiores comparables en los reactores superficiales. Así, la reacción de oxidación puede efectuarse a temperaturas inferiores a lo que se requeriría en un recipiente más superficial. Cuando el reactor de columna de burbujas (20) se usa para la oxidación parcial de para-xileno en ácido tereftálico en bruto (CTA), la capacidad de funcionar a temperaturas de reacción inferiores con tasas de transferencia de masas de oxígeno iguales o superiores tiene diversas ventajas. Por ejemplo, la oxidación a baja temperatura de para-xileno reduce la cantidad de disolvente quemado durante la reacción. Tal como se expone en más detalle más adelante, la oxidación a baja temperatura también favorece la formación de pequeñas partículas de CTA fácilmente disueltas, escasamente ligadas y de alta área superficial, que pueden someterse a técnicas de purificación más económicas que las partículas de CTA densas, grandes y de baja área superficial producidas por los procesos convencionales de oxidación a alta temperatura.

Durante la oxidación en el reactor (20), se prefiere que la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (36) se mantenga en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C y con la máxima preferencia en el intervalo de 150 a 170 °C. La presión superior sobre el medio de reacción (36) se mantiene preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bar gauge (barg), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 barg y con la máxima preferencia en el intervalo de 4 a 8 barg. Preferentemente, 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 aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 bar, más preferentemente la diferencia de presión está en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3 bar y con la máxima preferencia la diferencia de presión es de 1 a 2 bar. Aunque en general se prefiere que la presión superior sobre el medio de reacción (36) se mantenga en un valor relativamente constante, una realización de la presente invención contempla la aplicación de pulsos en la presión superior para facilitar una mejora en el mezclado y/o la transferencia de masas en el medio de reacción (36). Cuando la presión superior es pulsada, se prefiere que las presiones pulsadas estén comprendidas entre aproximadamente el 60 y aproximadamente el 140% de la presión superior en estado estacionario indicada en la presente memoria descriptiva, más preferentemente entre aproximadamente el 85 y aproximadamente el 115% de la presión superior en estado estacionario indicada en la presente memoria descriptiva y con la máxima preferencia entre el 95 y el 105% de la presión superior en estado estacionario indicada en la presente memoria descriptiva.

Una ventaja adicional de la alta relación L:D de la zona de reacción (28) es que puede contribuir a un aumento en la velocidad superficial media del medio de reacción (36). El término "velocidad superficial" y "velocidad de gases superficial", tal como se usa en la presente memoria descriptiva con referencia al medio de reacción (36), denotará la velocidad de flujo volumétrica de la fase gaseosa del medio de reacción (36) en una elevación en el reactor dividida por el área en sección transversal horizontal del reactor para esa elevación. El aumento en la velocidad superficial proporcionado por la alta relación L:D de la zona de reacción (28) puede promover el mezclado local y aumentar la retención de gas del medio de reacción (36). La velocidades superficiales promediadas en el tiempo del medio de reacción (36) a un cuarto de la altura, media altura y/o tres cuartos de la altura del medio de reacción (36) son preferentemente mayores que 0,3 metros por segundo, más preferentemente en el intervalo de 0,8 a 5 metros por segundo, más preferentemente todavía en el intervalo de 0,9 a 4 metros por segundo y con la máxima

preferencia en el intervalo de 1 a 3 metros por segundo.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, la sección de desacoplamiento (26) del reactor de columna de burbujas (20) es simplemente una parte ensanchada de la cubierta del recipiente (22) situada inmediatamente encima de la sección de reacción (24). La sección de desacoplamiento (26) reduce la velocidad de la fase gaseosa de flujo ascendente en el reactor de columna de burbujas (20) cuando la fase gaseosa asciende por encima de la superficie superior (44) del medio de reacción (36) y se aproxima a la salida de gas (40). Esta reducción en la velocidad ascendente de la fase gaseosa ayuda a facilitar la retirada de líquidos y/o sólidos arrastrados en la fase gaseosa de flujo ascendente y reduce así la pérdida no deseable de determinados componentes presentes en la fase líquida del medio de reacción (36).

La sección de desacoplamiento (26) incluye preferentemente una pared de transición generalmente frustocónica (54), una pared lateral ancha generalmente cilíndrica (56) y un cabezal superior (58). El extremo inferior estrecho de la pared de transición (54) está acoplado a la parte superior del cuerpo principal cilíndrico (46) de la sección de reacción (24). El extremo superior ancho de la pared de transición (54) está acoplado a la parte inferior de la pared lateral ancha (56). Se prefiere que la pared de transición (54) se extienda hacia arriba y hacia el exterior de su extremo inferior estrecho en un ángulo en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 grados desde la vertical, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 grados desde la vertical y con la máxima preferencia en el intervalo de 15 a 45 grados desde 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), aun cuando la parte superior de la sección de reacción (24) tiene un diámetro menor que el diámetro máximo global de la sección de reacción (24), y así X puede ser en realidad menor que D. En una realización preferida de la presente invención, la relación entre el diámetro de la pared lateral ancha (56) y el diámetro máximo de la sección de reacción (24) "X:D" está en el intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 4:1, con la máxima preferencia en el intervalo de 1,1:1 a 2:1. El cabezal superior (58) está acoplado a la parte superior de la pared lateral ancha (56). El cabezal superior (58) es preferentemente un elemento delantero generalmente elíptico que define una abertura central que permite que el gas escape de la zona de desacoplamiento (30) a través de la salida de gas (40). Alternativamente, el cabezal superior (58) puede ser de cualquier forma, incluida cónica. La zona de desacoplamiento (30) tiene una altura máxima "Y" medida desde la parte superior 50 de la zona de reacción (28) a la parte más superior de la zona de desacoplamiento (30). La relación entre la longitud de la zona de reacción (28) y la altura de la zona de desacoplamiento (30) "L:Y" está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 24:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 20:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 4:1 a 16:1.

En referencia ahora a las FIG. 1-5, se abordarán en mayor detalle el lugar y la configuración del rociador de oxidante (34). Las FIG. 2 y 3 muestran que el rociador de oxidante (34) puede incluir un elemento anular (60), un elemento transversal (62) y un par de conductos de entrada de oxidante (64a,b). Convenientemente, estos conductos de entrada de oxidante (64a,b) pueden entrar en el recipiente en una elevación por encima del elemento anular (60) y después girar hacia abajo tal como se muestra en las FIG. 2 y 3. Alternativamente, un conducto de entrada de oxidante (64a,b) puede entrar en el recipiente por debajo del elemento anular (60) o aproximadamente en el mismo plano horizontal que el elemento anular (60). Cada conducto de entrada de oxidante (64a,b) incluye un primer extremo acoplado a una entrada de oxidante (66a,b) respectiva formada en la cubierta del recipiente (22) y un segundo extremo acoplado de forma fluida con el elemento anular (60). El elemento anular (60) está formado preferentemente por conductos, más preferentemente por una pluralidad de secciones de conducto rectas y con la máxima preferencia por una pluralidad de secciones de tubería rectas, acopladas rígidamente entre sí para formar un anillo poligonal tubular. Preferentemente, el elemento anular (60) está formado por al menos 3 secciones de tubería rectas, más preferentemente de 6 a 10 secciones de tubería y con la máxima preferencia 8 secciones de tubería. En consecuencia, cuando el elemento anular (60) está formado por 8 secciones de tubería, tiene una configuración generalmente octogonal. El elemento transversal (62) está formado preferentemente por una sección de tubería sustancialmente recta que está acoplada de forma fluida a y se extiende diagonalmente entre secciones opuestas de tubería de elemento anular (60). La sección de tubería usada para un elemento transversal (62) tiene preferentemente sustancialmente el mismo diámetro que las secciones de tubería usadas para formar el elemento anular (60). Se prefiere que las secciones de tubería que conforman los conductos de entrada de oxidante (64a,b), el elemento anular (60) y el elemento transversal (62) tengan un diámetro nominal mayor que aproximadamente 0,1 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 metros y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,25 a 1 metros. Como tal vez se ilustra mejor en la FIG. 3, el elemento anular (60) y el elemento transversal (62) presentan cada uno una pluralidad de aberturas de oxidante superiores (68) para evacuar la corriente de oxidante hacia arriba en la zona de reacción (28). Como tal vez se ilustra mejor en la FIG. 4, el elemento anular (60) y/o el elemento transversal (62) pueden presentar una o más aberturas de oxidante inferiores (70) para evacuar la corriente de oxidante hacia abajo en la zona de reacción (28). Las aberturas de oxidante inferiores (70) pueden usarse también para evacuar líquidos y/o sólidos que podrían entrar en el elemento anular (60) y/o el elemento transversal (62). Con el fin de prevenir que se acumulen sólidos en el rociador de oxidante (34), puede hacerse pasar una corriente de líquido de forma continua o periódica a través del rociador (34) para irrigar cualquier sólido acumulado.

En referencia de nuevo a las FIG. 1-4, durante la oxidación en el reactor de columna de burbujas (20), se fuerzan corrientes de oxidante a través de entradas de oxidante (66a,b) y en conductos de entrada de oxidante (64a,b), respectivamente. Las corrientes de oxidante son transportadas a continuación a través de conductos de entrada de oxidante (64a,b) al elemento anular (60). Una vez que la corriente de oxidante ha entrado en el elemento anular (60), la corriente de oxidante es distribuida por todos los volúmenes internos del elemento anular (60) y el elemento transversal (62). La corriente de oxidante es forzada entonces a salir del rociador de oxidante (34) y afluir a la zona de reacción (28) a través de las aberturas de oxidante superiores e inferiores (68, 70) del elemento anular (60) y el elemento transversal (62).

Las salidas de las aberturas de oxidante superiores (68) están separadas lateralmente entre sí y se colocan sustancialmente a la misma elevación en la zona de reacción (28). Así, las salidas de aberturas de oxidante superiores (68) están situadas generalmente a lo largo de un plano sustancialmente horizontal definido por la parte superior del rociador de oxidante (34). Las salidas de aberturas de oxidante inferiores (70) están separadas lateralmente entre sí y están colocadas sustancialmente en la misma elevación en la zona de reacción (28). Así, las salidas de aberturas de oxidante inferiores (70) están situadas generalmente a lo largo de un plano sustancialmente horizontal definido por la parte inferior del rociador de oxidante (34).

En una realización, el rociador de oxidante (34) tiene al menos aproximadamente 20 aberturas de oxidante superiores (68) formadas en el mismo. Más preferentemente, el rociador de oxidante (34) tiene en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 800 aberturas de oxidante superiores formadas en el mismo. Con la máxima preferencia, el rociador de oxidante (34) tiene entre 60 y 400 aberturas de oxidante superiores (68) formadas en el mismo. El rociador de oxidante (34) tiene preferentemente al menos aproximadamente 1 abertura de oxidante inferior (70) formada en el mismo. Más preferentemente, el rociador de oxidante (34) tiene en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 aberturas de oxidante inferiores (70) formadas en el mismo. Con la máxima preferencia, el rociador de oxidante (34) tiene en el intervalo de 8 a 20 aberturas de oxidante inferiores (70) formadas en el mismo. La relación entre el número de aberturas de oxidante superiores (68) y aberturas de oxidante inferiores (70) en el rociador de oxidante (34) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 25:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 8:1 a 15:1. Los diámetros de sustancialmente todas las aberturas de oxidante superiores e inferiores (68, 70) son preferentemente sustancialmente los mismos, de manera que la relación entre la velocidad de flujo volumétrica de la corriente de oxidante que sale de las aberturas superiores e inferiores (68,70) es sustancialmente la misma que las relaciones, indicadas anteriormente, para el número relativo de aberturas de oxidante superiores e inferiores (68, 70).

La FIG. 5 ilustra la dirección de evacuación de oxidante desde las aberturas de oxidante superiores e inferiores (68, 70). Con referencia a las aberturas de oxidante superiores (68), se prefiere que al menos una parte de las aberturas de oxidante superiores (68) evacue la corriente de oxidante en un ángulo "A" que está inclinado desde la vertical. Se prefiere que el porcentaje de aberturas de oxidante superiores (68) que están inclinadas desde la vertical en el ángulo "A" esté en el intervalo de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 90%, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 80%, más preferentemente todavía en el intervalo del 60 al 75% y con la máxima preferencia aproximadamente el 67%. El ángulo "A" está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 grados, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 grados y con la máxima preferencia en el intervalo de 15 a 30 grados. En cuanto a las aberturas de oxidante inferiores (70), se prefiere que sustancialmente la totalidad de aberturas de oxidante inferiores (70) estén situadas cerca de la parte más inferior del elemento anular (60) y/o el elemento transversal (62). Así, cualquier líquido y/o sólido que pueda haber entrado de forma no intencionada en el rociador de oxidante (34) puede evacuarse fácilmente desde el rociador de oxidante (34) a través de las aberturas de oxidante inferiores (70). Preferentemente, las aberturas de oxidante inferiores (70) evacuan la corriente de oxidante hacia abajo en un ángulo sustancialmente vertical. Para los fines de esta descripción, una abertura de oxidante superior puede ser cualquier abertura que evacua una corriente de oxidante en una dirección generalmente ascendente (es decir, en un ángulo por encima de la horizontal), y una abertura de oxidante inferior puede ser cualquier abertura que evacua una corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente (es decir, en un ángulo por debajo de la horizontal).

En muchos reactores de columna de burbujas convencionales que contienen un medio de reacción multifase, sustancialmente la totalidad del medio de reacción situado por debajo del rociador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción) tiene un valor de retención de gas muy bajo. Tal como se conoce en la técnica, "retención de gas" es simplemente la fracción de volumen de un medio multifase que se encuentra en estado gaseoso. Las zonas de baja retención de gas en un medio pueden referirse también como zonas "no aireadas". En muchos reactores de columna de burbujas de suspensión convencionales, una parte importante del volumen total del medio de reacción está situada por debajo del rociador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción). Así, una parte importante del medio de reacción presente en la parte inferior de reactores de columna de burbujas convencionales es no aireada.

Se ha descubierto que reducir al mínimo 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 no deseables. Las zonas no aireadas de un medio de reacción contienen relativamente pocas burbujas de oxidante. Este bajo volumen de burbujas de oxidante reduce la cantidad de oxígeno molecular disponible para disolución en la fase líquida del medio de reacción. Así, 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 no deseables, en lugar de la reacción de oxidación deseada. Por ejemplo, cuando el para-xileno se oxida parcialmente para formar ácido tereftálico, la disponibilidad insuficiente de oxígeno en la fase líquida del medio de reacción puede causar la formación de cantidades indeseablemente elevadas de ácido benzoico y anillos aromáticos acoplados, lo que incluye notablemente moléculas coloreadas altamente indeseables conocidas fluorenonas y antraquinonas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un reactor de columna de burbujas configurado y accionado de tal manera que la fracción de volumen del medio de reacción con bajos valores de retención de gases se reduce al mínimo. Esta minimización de zonas no aireadas puede cuantificarse distribuyendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción en 2.000 cortes discretos horizontales de volumen uniforme. Con la excepción de los cortes horizontales más altos y más bajos, cada corte horizontal es un volumen discreto unido en sus lados por la pared lateral del reactor y unido en su parte superior y su parte inferior por planos horizontales imaginarios. El corte horizontal más alto está unido a su parte inferior por un plano horizontal imaginario y en su parte superior por la superficie superior del medio de reacción. El corte horizontal más bajo está unido en su parte superior por un plano horizontal imaginario y en su parte inferior por el extremo inferior del recipiente. Una vez que el medio de reacción se ha distribuido teóricamente en 2.000 cortes discretos horizontales de igual volumen, puede determinarse la retención de gas promediada en el 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 tiene una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de menos de 0,1 sea de menos de 30, más preferentemente menos de 15, más preferentemente todavía menos de 6, aún más preferentemente menos de 4 y con la máxima preferencia menos de 2. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,2 sea de menos de 80, más preferentemente menos de 40, más preferentemente todavía menos de 20, aún más preferentemente menos de 12 y con la máxima preferencia menos de 5. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,3 sea de menos de 120, más preferentemente menos de 80, más preferentemente todavía menos de 40, aún más preferentemente menos de 20 y con la máxima preferencia menos de 15.

En referencia de nuevo a las FIG. 1 y 2, se ha descubierto que la colocación del rociador de oxidante (34) más abajo en la zona de reacción (28) ofrece varias ventajas, entre ellas 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 que una mayoría (es decir, > 50% en peso) de la corriente de oxidante se introduzca en la zona de reacción (28) en aproximadamente 0,025 H, 0,022 L y/o 0,25 D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente, una mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28) en aproximadamente 0,02 H, 0,018 L y/o 0,2 D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Con la máxima preferencia, una mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28) en 0,015 H, 0,013 L y/o 0,15 D de extremo inferior (52) de la zona de reacción (28).

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 inferior a aproximadamente 0,25 H, 0,022 L y/o 0,25 D, de manera que sustancialmente la totalidad de la corriente de oxidante entra en la zona de reacción (28) en aproximadamente 0,25 H, 0,022 L y/o 0,25 D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente, Y<sub>1</sub> es inferior a aproximadamente 0,02 H, 0,018 L y/o 0,2 D. Con la máxima preferencia, Y<sub>1</sub> es inferior a 0,015 H, 0,013 L y/o 0,15 D, pero superior a 0,005 H, 0,004 L y/o 0,06 D. La FIG. 2 ilustra una línea tangente (72) en el lugar donde el borde inferior del cuerpo principal cilíndrico (46) de la cubierta del recipiente (22) se une con el borde superior del cabezal inferior elíptico (48) de la cubierta del recipiente (22). Alternativamente, el cabezal inferior (48) puede tener cualquier forma, incluida la cónica, y la línea tangente es definida aún 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 preferentemente al menos aproximadamente 0,0012 H, 0,001 L y/o 0,01 D; más preferentemente al menos aproximadamente 0,005 H, 0,004 L y/o 0,05 D; y con la máxima preferencia al menos 0,01 H, 0,008 L y/o 0,1 D. La distancia vertical "Y<sub>3</sub>" entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de aberturas de oxidante inferiores (70) del rociador de oxidante (34) es preferentemente menor que aproximadamente 0,015 H, 0,013 L y/o 0,15 D; más preferentemente menor que aproximadamente 0,012 H, 0,01 L y/o 0,1 D; y con la máxima preferencia inferior a 0,01 H, 0,008 L y/o 0,075 D, pero superior a 0,003 H, 0,002 L y/o 0,025 D.

En una realización preferida de la presente invención, las aberturas que evacúan la corriente de oxidante y la corriente de alimentación en la zona de reacción están configuradas de manera que la cantidad (en peso) de la

corriente de oxidante o de alimentación evacuada desde una abertura es directamente proporcional al área abierta de la abertura. Así, por ejemplo, si el 50% del área abierta acumulada definida por todas las aberturas de oxidante está situado en 0,15 D de la parte inferior de la zona de reacción, entonces el 50% en peso de la corriente de oxidante entra en la zona de reacción en 0,15 D de la parte inferior de la zona de reacción y a la inversa.

Además de las ventajas proporcionadas al reducir al mínimo las zonas no aireadas (es decir, las zonas con baja retención de gas) en el medio de reacción (36), se ha descubierto que la oxidación puede mejorarse elevando al máximo la retención de gas de todo el medio de reacción (36). El medio de reacción (36) tiene preferentemente una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de al menos aproximadamente 0,4, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9 y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,65 a 0,85. Varios atributos físicos y operativos del reactor de columna de burbujas (20) contribuyen a la alta retención de gas expuesta anteriormente. Por ejemplo, para el tamaño de reactor y el flujo de corriente de oxidante dados, la alta relación L:D de la zona de reacción (28) produce un diámetro menor que aumenta la velocidad superficial en el medio de reacción (36) que a su vez aumenta la retención de gas. Adicionalmente, se sabe que el diámetro real de una columna de burbujas y la relación L:D influyen en la retención de gas media incluso para una velocidad superficial constante dada. Además, la minimización de las zonas no aireadas, en particular en la parte inferior de la zona de reacción (28), contribuye a un aumento en el valor de retención de gas. Además, la presión superior y la configuración mecánica del reactor de columna de burbujas pueden afectar a la estabilidad operativa a las altas velocidades superficiales y valores de retención de gases divulgados en la presente memoria descriptiva.

Además, los autores de la invención han descubierto la importancia de funcionar con una presión superior optimizada para obtener un aumento en la retención de gas y un aumento en la transferencia de masas. Puede parecer que funcionar con una presión superior inferior que reduce la solubilidad del oxígeno molecular de acuerdo con un efecto de la ley de Henry reduciría la velocidad de transferencia de masas del oxígeno molecular de gas a líquido. En un recipiente agitado mecánicamente, como suele ser el caso debido a los niveles de aireación y velocidades de transferencia de masas están dominados por el diseño del agitador y la presión superior. Sin embargo, en un reactor de columna de burbujas de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se ha descubierto el modo en que usar una presión superior inferior para provocar una masa dada de corriente de oxidante en fase gaseosa con el fin de ocupar más volumen, aumentando la velocidad superficial en el medio de reacción (36) y aumentando a su vez la retención de gas y la velocidad de transferencia de oxígeno molecular.

El equilibrio entre la coalescencia y la ruptura de las burbujas es un fenómeno extremadamente complicado que conduce, por una parte, a una tendencia a la formación de espuma que reduce las velocidades de circulación interna de la fase líquida y que puede requerir zonas de desacoplamiento extraordinariamente grandes y, por otra, a una tendencia a menos burbujas muy grandes que proporcionan una menor retención de gas y menor velocidad de transferencia de masas desde la corriente de oxidante a la fase líquida. En relación con la fase líquida, se sabe que su composición, densidad, viscosidad y tensión superficial, entre otros factores, interaccionan de una forma muy complicada para producir resultados muy complicados incluso en ausencia de una fase sólida. Por ejemplo, los investigadores de laboratorio han encontrado útil calificar si el "agua" es agua del grifo, agua destilada o agua desionizada cuando comunican y evalúan las observaciones incluso para columnas de burbujas de agua-aire sencillas. Para mezclas complejas en la fase líquida y para la adición de una fase sólida, el grado de complejidad aumenta aún más. Las irregularidades superficiales de las partículas de sólidos individuales, el tamaño medio de los sólidos, el tamaño de la distribución de partículas, la cantidad de sólidos en relación con la fase líquida y la capacidad del líquido de mojar la superficie del sólido, entre otros aspectos, son todos importantes en su interacción con la fase líquida y la corriente de oxidante en el establecimiento que provocará el comportamiento de las burbujas y los patrones de flujo de convección natural.

Así, la capacidad del reactor de columna de burbujas de funcionar de forma útil con las altas velocidades superficiales y la alta retención de gas descrita en la presente memoria descriptiva depende, por ejemplo, de una selección apropiada de: (1) la composición de la fase líquida del medio de reacción; (2) la cantidad y el tipo de sólidos precipitados, que pueden ajustarse por las condiciones de reacción; (3) la cantidad de corriente de oxidante suministrada al reactor; (4) la presión superior, que afecta al flujo volumétrico de corriente de oxidante, la estabilidad de las burbujas, y, a través del equilibrio energético, la temperatura de la reacción; (5) la temperatura de la reacción en sí, que afecta a las propiedades de los fluidos, las propiedades de los sólidos precipitados y el volumen específico de la corriente de oxidante; y (6) la geometría y los detalles mecánicos del recipiente de reacción, incluida la relación L:D.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, se ha descubierto que la mejora en la distribución del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción (36) puede proporcionarse introduciendo la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) en múltiples lugares separados verticalmente. Preferentemente, 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 preferentemente al menos 4 aberturas de alimentación. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "aberturas de alimentación" denotará aberturas donde la corriente de alimentación

en fase líquida se evacua en la zona de reacción (28) para su mezcla con medio de reacción (36). Se prefiere que al menos 2 de las aberturas de alimentación estén separadas verticalmente entre sí por al menos 0,5 D, más preferentemente al menos 1,5 D y con la máxima preferencia al menos 3 D. Sin embargo, se prefiere que la mayor abertura de alimentación esté separada verticalmente desde la abertura más baja de oxidante en no más de 0,75 H, 0,65 L y/o 8 D; más preferentemente no más de 0,5 H, 0,4 L y/o 5 D; y con la máxima preferencia no más de 0,4 H, 0,35 L y/o 4 D.

Aunque es deseable introducir la corriente de alimentación en fase líquida en múltiples lugares verticales, se ha descubierto también que una mejora en la distribución del compuesto oxidable en el medio de reacción (36) se proporciona si la mayoría de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 75% en peso 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). Con la máxima preferencia, al menos el 90% en peso 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). Además, se prefiere que al menos aproximadamente el 30% en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción (28) en aproximadamente 1,5 D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Este lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28) está normalmente en la parte inferior del rociador de oxidante; sin embargo, en una realización preferida de la presente invención se contempla una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50% en peso de la alimentación en fase líquida se introduce en 2,5 D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 75% en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en aproximadamente 5 D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28).

Cada abertura de alimentación define un área abierta a través de la cual se evacua la alimentación. Se prefiere que al menos el 30% del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación estén situadas en 1,5 D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos el 50% del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está situada en 2,5 D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos el 75% del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está situado en 5 D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28).

En 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 del recipiente (22). Estas aberturas de alimentación tienen preferentemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. El reactor de columna de burbujas (20) está equipado preferentemente con un sistema para controlar la velocidad de flujo de la corriente de alimentación en fase líquida que sale de cada abertura de alimentación. Dicho sistema de control de flujo incluye preferentemente una válvula de control de flujo individual (74a,b,c,d) para cada entrada de alimentación (32a,b,c,d) respectiva. Además, se prefiere que un reactor de columna de burbujas (20) esté equipado con un sistema de control de flujo que permite que al menos una parte de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada de al menos aproximadamente 2 metros por segundo, más preferentemente al menos aproximadamente 5 metros por segundo, más preferentemente todavía al menos aproximadamente 6 metros por segundo y con la máxima preferencia en el intervalo de 8 a 20 metros por segundo. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "velocidad superficial de entrada" denota la velocidad de flujo volumétrica promediada en el tiempo de la corriente de alimentación que sale de la abertura de alimentación dividida por el área de la abertura de alimentación. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50% en peso de la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada. Con la máxima preferencia, sustancialmente toda la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada.

En referencia ahora a las FIG. 6-7, se ilustra un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28). En esta realización, la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) en cuatro elevaciones diferentes. Cada elevación está equipada con un sistema de distribución de alimentación (76a,b,c,d) respectivo. Cada sistema de distribución de alimentación (76) incluye un conducto de alimentación principal (78) y un colector (80). Cada colector (80) se proporciona con al menos dos salidas (82,84) acopladas con conductos de inserción (86,88) respectivos, que se extienden en la zona de reacción (28) de la cubierta del recipiente (22). Cada conducto de inserción (86,88) presenta una abertura de alimentación (87,89) respectiva para evacuar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). Las aberturas de alimentación (87,89) tienen preferentemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros y con la máxima

preferencia 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) sean diametralmente opuestas de manera que la corriente de alimentación en la zona de reacción (28) se introduzca en direcciones opuestas. Además, se prefiere que las aberturas de alimentación (86,88) diametralmente opuestas de sistemas de distribución de alimentación (76) adyacentes estén orientadas en 90 grados de rotación entre sí. En funcionamiento, la corriente de alimentación en fase líquida se carga en el conducto de alimentación principal (78) y posteriormente entra en el colector (80). El colector (80) distribuye la corriente de alimentación de manera uniforme 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 en bayoneta (90,92) en lugar de conductos de inserción (86,88) (mostrados en la FIG. 7). Los tubos en bayoneta (90,92) se proyectan en la zona de reacción (28) e incluyen una pluralidad de pequeñas aberturas de alimentación (94,96) para evacuar la alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28). Se prefiere que las pequeñas aberturas de alimentación (94,96) de los tubos en bayoneta (90,92) tengan sustancialmente los mismos diámetros de menos de aproximadamente 50 milímetros, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 milímetros y con la máxima preferencia 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 lugares separados verticalmente y separados lateralmente sin requerir múltiples penetraciones de la pared lateral del reactor de columna de burbujas (20). El sistema de introducción de alimentación (100) incluye generalmente un único conducto de entrada (102), un cabezal (104), una pluralidad de tubos de distribución recta (106), un mecanismo de soporte lateral (108) y un mecanismo de soporte vertical (110). El conducto de entrada (102) penetra en la pared lateral del cuerpo principal (46) de la cubierta del recipiente (22). El conducto de entrada (102) está acoplado de forma fluida al cabezal (104). El cabezal (104) distribuye la corriente de alimentación recibida del conducto de entrada (102) de manera uniforme entre los tubos de distribución recta (106). Cada tubo de distribución (106) tiene una pluralidad de aberturas de alimentación separadas verticalmente (112a,b,c,d) para evacuar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). El mecanismo de soporte lateral (108) está acoplado a cada tubo de distribución (106) e inhibe el movimiento lateral relativo de los tubos de distribución (106). El mecanismo de soporte vertical (110) está acoplado preferentemente al mecanismo de soporte lateral (108) y a la parte superior del rociador de oxidante (34). El mecanismo de soporte vertical (110) inhibe sustancialmente el movimiento vertical de los tubos de distribución (106) en la zona de reacción (28). Se prefiere que las aberturas de alimentación (112) tengan sustancialmente los mismos diámetros de menos de aproximadamente 50 milímetros, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 milímetros y con la máxima preferencia de 4 a 15 milímetros. La separación 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 el descrito anteriormente con referencia al sistema de distribución de alimentación de la FIG. 1.

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 oxidable en el medio de reacción, especialmente cuando el compuesto oxidable se introduce principalmente a lo largo de un lado del medio de reacción. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "azimutal" denotará un ángulo o separación alrededor del eje de elongación recto de la zona de reacción. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, "recto" significará en 45° de la vertical. En una realización de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) se introduce en la zona de reacción a través de una pluralidad de aberturas de alimentación separadas azimutalmente. Estas aberturas de alimentación separadas azimutalmente pueden ayudar a prevenir regiones de concentraciones excesivamente altas y excesivamente bajas de compuesto oxidable en el medio de reacción. Los diversos sistemas de introducción de alimentación ilustrados en las FIG. 6-11 son ejemplos de sistemas que proporcionan una separación azimutal apropiada de las aberturas de alimentación.

En referencia de nuevo a la FIG. 7, con el fin de cuantificar la introducción separada 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 rectos "Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>" de aproximadamente igual volumen. Estos cuadrantes azimutales "Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>" se definen mediante un par de planos verticales perpendiculares de intersección 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 de intersección imaginarios P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> coincidirá aproximadamente 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 un volumen vertical generalmente en forma de cuña que tiene una altura igual a la altura del medio de reacción. Se prefiere que una parte sustancial del compuesto oxidable se evacue en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación situadas en al menos dos cuadrantes azimutales diferentes.

En una realización preferida de la presente invención, no más de aproximadamente el 80% en peso del compuesto oxidable se evacua en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un

único cuadrante azimutal. Más preferentemente, no más de aproximadamente el 60% en peso del compuesto oxidable se evacua en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Con la máxima preferencia, no más del 40% en peso del compuesto oxidable se evacua en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Estos parámetros para la distribución azimutal del compuesto oxidable se miden cuando los cuadrantes azimutales están orientados azimutalmente de tal manera que se evacua la máxima cantidad posible de compuesto oxidable en uno de los cuadrantes azimutales. Por ejemplo, si toda la corriente de alimentación se evacua en el medio de reacción a través de dos aberturas de alimentación que están separadas azimutalmente entre sí por 89 grados, para determinar la distribución azimutal en cuatro cuadrantes azimutales, se evacua el 100% en peso de la corriente de alimentación en el medio de reacción en un único cuadrante azimutal dado que los cuadrantes azimutales pueden estar orientados azimutalmente de tal manera que las dos aberturas de alimentación están situadas en un único cuadrante azimutal.

Además de las ventajas asociadas con la separación azimutal adecuada de las aberturas de alimentación, se ha descubierto que también puede ser importante una separación radial adecuada de las aberturas de alimentación en un reactor de columna de burbujas. Se prefiere que una parte sustancial del compuesto oxidable introducido en el medio de reacción se evacue a través de aberturas de alimentación que están separadas radialmente hacia el interior desde la pared lateral del recipiente. Así, en una realización de la presente invención, una parte sustancial del compuesto oxidable entra en la zona de reacción a través de las aberturas de alimentación situadas en una "zona de alimentación radial preferida" que está separada hacia el interior desde las paredes laterales rectas que definen la zona de reacción.

En referencia de nuevo a la FIG. 7, la zona de alimentación radial preferida "FZ" puede adoptar la forma de un cilindro teórico recto centrado en la zona de reacción (28) y que tiene un diámetro externo " $D_o$ " de  $0,9 D$ , donde " $D$ " es el diámetro de la zona de reacción (28). Así, se define un anillo externo "OA" que tiene a grosor de  $0,05 D$  entre la zona de alimentación radial preferida FZ y el interior de la pared lateral que define la zona de reacción (28). Se prefiere que poca o ninguna cantidad del compuesto oxidable se introduzca en la zona de reacción (28) a través de aberturas de alimentación situadas en este anillo externo OA.

En otra realización, se prefiere que poca o ninguna cantidad del compuesto oxidable se introduzca en el centro de la zona de reacción (28). Así, tal como se ilustra en la FIG. 8, la zona de alimentación radial preferida FZ puede adoptar la forma de un anillo teórico recto centrado en la zona de reacción (28) que tiene un diámetro externo  $D_o$  de  $0,9 D$ , y que tiene un diámetro interno  $D_i$  de  $0,2 D$ . Así, en esta realización, se "corta" un cilindro interno IC que tiene un diámetro de  $0,2 D$  del centro de la zona de alimentación radial preferida FZ. Se prefiere que poca o ninguna cantidad del compuesto oxidable se introduzca en la zona de reacción (28) a través de aberturas de alimentación situadas en este cilindro interno IC.

En una realización preferida, una parte sustancial del compuesto oxidable se introduce en el medio de reacción (36) a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida, con independencia de si la zona de alimentación radial preferida tiene la forma cilíndrica o anular descrita anteriormente. Más preferentemente, al menos aproximadamente el 25% en peso del compuesto oxidable se evacua en el medio de reacción (36) a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida. Más preferentemente todavía, al menos aproximadamente el 50% en peso del compuesto oxidable se evacua en el medio de reacción (36) a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida. Con la máxima preferencia, al menos el 75% en peso del compuesto oxidable se evacua en el medio de reacción (36) a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida.

Aunque los cuadrantes azimutales teóricos y la 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 una distribución azimutal y radial adecuada de la corriente de oxidante en fase gaseosa puede proporcionar también algunas ventajas. Así, 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 que la corriente de oxidante en fase gaseosa se introduce en el medio de reacción (36).

En referencia ahora a las FIG. 12-15, un rociador de oxidante alternativo (200) se ilustra de manera que generalmente comprende un elemento anular (202) y un par de conductos de entrada de oxidante (204,206). El rociador de oxidante (200) de las FIG. 12-15 es similar al rociador de oxidante (34) de las FIG. 1-11 con las tres siguientes diferencias principales: (1) el rociador de oxidante (200) no incluye un elemento transversal diagonal; (2) la parte superior del elemento anular (202) no tiene aberturas para evacuar el oxidante en una dirección ascendente; y (3) el rociador de oxidante (200) tiene muchas más aberturas en la parte inferior del elemento anular (202).

Como tal vez se ilustra mejor en las FIG. 14 y 15, la parte inferior del anillo del rociador de oxidante (202) presenta una pluralidad de aberturas de oxidante (208). Las aberturas de oxidante (208) están configuradas preferentemente de tal manera que al menos aproximadamente el 1% del área abierta total definida por las aberturas de oxidante

(208) está situada por debajo de la línea central (210) (FIG. 15) del elemento anular (202), donde la línea central (210) está situada en la elevación del centroide volumétrico del elemento anular (202). Más preferentemente, al menos aproximadamente el 5% del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (208) está situado por debajo de la línea central (210), de manera que al menos aproximadamente el 2% del área abierta total definida por las aberturas (208) evacua la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente en aproximadamente 30 grados de la vertical. Más preferentemente todavía, al menos aproximadamente el 20% del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (208) está situado por debajo de la línea central (210), de manera que al menos aproximadamente el 10% del área abierta total definida por las aberturas (208) evacua la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente en 30 grados desde la vertical. Con la máxima preferencia, al menos aproximadamente el 75% del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (208) está situado por debajo de la línea central (210), de manera que al menos aproximadamente el 40% del área abierta total definida por las aberturas (208) evacua la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente en 30 grados desde la vertical. La fracción del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (208) que están situadas por encima de la línea central (210) es preferentemente menor que aproximadamente el 75%, más preferentemente menor que aproximadamente el 50%, más preferentemente todavía menor que aproximadamente el 25% y con la máxima preferencia inferior al 5%.

Tal como se ilustra en las FIG. 14 y 15, las aberturas de oxidante (208) incluyen aberturas descendentes (208a) y aberturas oblicuas (208b). Las aberturas descendentes (208a) están configuradas para evacuar la corriente de oxidante generalmente hacia abajo en un ángulo en aproximadamente 30 grados desde la vertical, más preferentemente en aproximadamente 15 grados desde la vertical y con la máxima preferencia en 5 grados desde la vertical. Las aberturas oblicuas (208b) están configuradas para evacuar la corriente de oxidante generalmente hacia el exterior y hacia abajo en un ángulo "A" que está en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 grados desde la vertical, más preferentemente el ángulo A está en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 grados desde la vertical y con la máxima preferencia el ángulo A está en el intervalo de 40 a 50 grados desde la vertical.

Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas de oxidante (208) tengan aproximadamente el mismo diámetro. El diámetro de las aberturas de oxidante (208) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 milímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 120 milímetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 8 a 60 milímetros. El número total de aberturas de oxidante (208) en el elemento anular (202) se selecciona de manera que cumpla los criterios de caída de baja presión detallados más adelante. Preferentemente, el número total de aberturas de oxidante (208) formadas en el elemento anular (202) es de al menos aproximadamente 10, más preferentemente el número total de aberturas de oxidante (208) está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 y con la máxima preferencia el número total de aberturas de oxidante (208) está en el intervalo de 40 a 100.

Aunque las FIG. 12-15 ilustran una configuración muy específica para el rociador de oxidante (200), a continuación se observa que puede emplearse una diversidad de configuraciones de rociador de oxidante para conseguir las ventajas descritas en la presente memoria descriptiva. Por ejemplo, el rociador de oxidante no debe tener necesariamente la configuración de elemento anular octogonal ilustrada en las FIG. 12-13. Al contrario, es posible que el rociador de oxidante se forme en cualquier configuración de conducto o conductos de flujo que empleen una pluralidad de aberturas separadas para evacuar la corriente de oxidante. El tamaño, el número y la dirección de evacuación de las aberturas de oxidante en el conducto de flujo están preferentemente dentro de los intervalos indicados anteriormente. Además, el rociador de oxidante está configurado preferentemente para proporcionar la distribución azimutal y radial de oxígeno molecular descrita anteriormente.

Con independencia de la configuración específica del rociador de oxidante, se prefiere que el rociador de oxidante esté configurado físicamente y funcione de manera que reduzca al mínimo la caída de presión asociada con la evacuación de la corriente de oxidante fuera del o de los conductos de flujo, a través de las aberturas de oxidante, y en la zona de reacción. Dicha caída de presión se calcula como la presión estática promediada en el tiempo de la corriente de oxidante dentro del conducto de flujo en las entradas de oxidante (66a,b) del rociador de oxidante menos la presión estática promediada en el tiempo en la zona de reacción en la elevación donde la mitad de la corriente de oxidante se introduce por encima de esa posición vertical y la mitad de la corriente de oxidante se introduce por debajo de esa posición vertical. En una realización preferida de la presente invención, la caída de presión promediada en el tiempo asociada con la evacuación de la corriente de oxidante desde el rociador de oxidante es menor que aproximadamente 0,3 megapascuales (MPa), más preferentemente menor que aproximadamente 0,2 MPa, más preferentemente todavía menor que aproximadamente 0,1 MPa y con la máxima preferencia menor que 0,05 MPa. En las condiciones operativas preferidas del reactor de columna de burbujas descrito en la presente memoria descriptiva, la presión de la corriente de oxidante dentro del o de los conductos de flujo del rociador de oxidante está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 1 MPa, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,85 MPa y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,5 a 0,7 MPa.

Tal como se indica anteriormente con referencia a la configuración del rociador de oxidante ilustrada en las FIG. 2-5, puede ser conveniente purgar de forma continua o periódica el rociador de oxidante con un líquido (por ejemplo, ácido acético, agua y/o para-xileno) para prevenir que el rociador de oxidante se ensucie con sólidos. Cuando se emplea dicha purga con líquido, se prefiere hacer pasar una cantidad efectiva del líquido (es decir, no solo la cantidad menor de gotas de líquido que podría estar presente naturalmente en la corriente de oxidante) a través del rociador de oxidante y de las aberturas de oxidante durante al menos un periodo de más de un minuto al día. Cuando se evacua un líquido de forma continua o periódica desde el rociador de oxidante, se prefiere que la relación entre la velocidad de flujo de masa promediada en el tiempo del líquido a través del rociador de oxidante y la velocidad de flujo de masa 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 de 0,2:1 a 1:1.

En una realización de la presente invención, una parte importante del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) puede introducirse en la zona de reacción a través del rociador de oxidante. En dicha configuración, se prefiere que el compuesto oxidable y el oxígeno molecular se evacuen desde el rociador de oxidante a través de las mismas aberturas en el rociador de oxidante. Tal como se indica anteriormente, el compuesto oxidable es normalmente un líquido a STP. Por tanto, en esta realización, puede evacuarse una corriente en dos fases desde el rociador de oxidante, donde la fase líquida comprende el compuesto oxidable y la fase gaseosa comprende el oxígeno molecular. Debe reconocerse, sin embargo, que al menos una parte del compuesto oxidable puede encontrarse en un estado gaseoso cuando se evacua desde el rociador de oxidante. En una realización, la fase líquida evacuada desde el rociador de oxidante está formada predominantemente por el compuesto oxidable. En otra realización, la fase líquida evacuada desde el rociador de oxidante tiene sustancialmente la misma composición que la corriente de alimentación, descrita anteriormente. Cuando la fase líquida evacuada desde el rociador de oxidante tiene sustancialmente la misma composición que la corriente de alimentación, dicha fase líquida puede comprender un disolvente y/o un sistema de catalizador en las cantidades y las relaciones descritas anteriormente con referencia a la composición de la corriente de alimentación.

En una realización, se prefiere que al menos aproximadamente el 10% en peso de todo el compuesto oxidable introducido en la zona de reacción sea introducido a través del rociador de oxidante, más preferentemente al menos aproximadamente el 40% en peso del compuesto oxidable sea introducido en la zona de reacción a través del rociador de oxidante y con la máxima preferencia al menos el 80% en peso del compuesto oxidable sea introducido en la zona de reacción a través del rociador de oxidante. Cuando parte o la totalidad del compuesto oxidable se introduce en la zona de reacción a través del rociador de oxidante, se prefiere que al menos aproximadamente el 10% en peso de todo el oxígeno molecular introducido en la zona de reacción sea introducido a través del mismo rociador de oxidante, más preferentemente al menos aproximadamente el 40% en peso del compuesto oxidable sea introducido en la zona de reacción a través del mismo rociador de oxidante y con la máxima preferencia al menos el 80% en peso del compuesto oxidable sea introducido en la zona de reacción a través del mismo rociador de oxidante. Cuando una parte importante del compuesto oxidable se introduce en la zona de reacción a través del rociador de oxidante, se prefiere que uno o más dispositivos de detección de la temperatura (por ejemplo, termopares) estén dispuestos en el rociador de oxidante. Estos sensores de temperatura pueden emplearse para ayudar a asegurarse de que la temperatura en el rociador de oxidante no se hace peligrosamente elevada.

En referencia ahora a las FIG. 16-18, el reactor de columna de burbujas (20) se ilustra como poseedor de un recipiente de desaireación interno (300) dispuesto en la parte inferior de la zona de reacción (28) cerca de la salida de suspensión (38). Se ha descubierto que durante la desaireación del medio de reacción (36) tienen lugar reacciones secundarias de formación de impurezas a una tasa relativamente elevada. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, "desaireación" denotará el desacoplamiento de una fase gaseosa del medio de reacción multifase. Cuando el medio de reacción (36) está muy aireado ( $> 0,3$  de retención de gas), la formación de impurezas es mínima. Cuando el medio de reacción (36) está altamente no aireado ( $< 0,01$  de retención de gas), la formación de impurezas también es mínima. Sin embargo, cuando el medio de reacción está parcialmente aireado (0,01-0,3 de retención de gas), se promueven reacciones secundarias no deseables y se genera un aumento de las impurezas. El recipiente de desaireación (300) aborda este y otros problemas al reducir al mínimo el volumen del medio de reacción (36) en un estado parcialmente aireado, y al reducir al mínimo el tiempo que se tarda en desairear el medio de reacción (36). Se produce una suspensión sustancialmente desaireada desde la parte inferior del recipiente de desaireación (300) y sale del reactor (20) a través de la salida de suspensión (38). La suspensión sustancialmente desaireada contiene preferentemente menos de aproximadamente el 5% en volumen de fase gaseosa, más preferentemente menos de aproximadamente el 2% en volumen de fase gaseosa y con la máxima preferencia menos del 1% en volumen de fase gaseosa.

En la FIG. 16, el reactor de columna de burbujas (20) se ilustra como poseedor de un controlador de nivel (302) y una válvula de control de flujo (304). El controlador de nivel (302) y la válvula de control de flujo (304) cooperan para mantener el medio de reacción (36) a una elevación sustancialmente constante en la zona de reacción (28). El controlador de nivel (302) puede accionarse para detectar (por ejemplo, por detección del nivel de presión diferencial o por detección del nivel nuclear) la elevación de la superficie superior (44) del medio de reacción (36) y generar una

señal de control (306) que responde a la elevación del medio de reacción (36). La válvula de control de flujo (304) recibe la señal de control (306) y ajusta la velocidad de flujo de una suspensión a través de un conducto de salida de la suspensión (308). Así, la velocidad de flujo de la suspensión que sale de la salida de suspensión (38) puede variar entre una velocidad de flujo volumétrico de suspensión máxima ( $F_{max}$ ) cuando la elevación del medio de reacción (36) es demasiado elevada y una velocidad de flujo volumétrico de suspensión mínima ( $F_{min}$ ) cuando la elevación del medio de reacción (36) es demasiado baja.

Con el fin de eliminar el producto de oxidación en fase sólida de la zona de reacción (28), una parte debe pasar primero a través del recipiente de desaireación (300). El recipiente de desaireación (300) proporciona un volumen interno de baja turbulencia que permite que la fase gaseosa del medio de reacción (36) ascienda naturalmente de las fases líquida y sólida del medio de reacción (36) cuando los líquidos y los sólidos fluyen hacia abajo hacia la salida de suspensión (38). El ascenso de la fase gaseosa desde las fases líquida y sólida está provocado por fuerza ascensional natural de la fase gaseosa en las fases líquida y sólida. Cuando se emplea el recipiente de desaireación (300), la transición del medio de reacción (36) desde el medio en tres fases totalmente aireado a la suspensión en dos fases totalmente desaireada es rápida y eficiente.

En referencia ahora a las FIG. 17 y 18, el recipiente de desaireación (300) incluye una pared lateral generalmente recta (308) que define una zona de desaireación (312) intermedia. Preferentemente, la pared lateral (308) se extiende hacia arriba en aproximadamente 30 grados desde la vertical, más preferentemente en aproximadamente 10 grados desde la vertical. Con la máxima preferencia, la pared lateral (308) es sustancialmente vertical. La zona de desaireación (312) está separada de la zona de reacción (28) y tiene una altura "h" y un diámetro "d". Un extremo superior (310) de la pared lateral (308) está abierto de manera que recibe el medio de reacción de la zona de reacción (28) en el volumen interno (312). El extremo inferior de la pared lateral (308) está acoplado de forma fluida a la salida de suspensión (38) a través de una sección de transición (314). En ciertos aspectos, por ejemplo cuando la abertura de salida de suspensión (38) es grande o cuando el diámetro "d" de la pared lateral (308) es pequeño, la sección de transición (314) puede eliminarse. Como tal vez se ilustra mejor en la FIG. 18, el recipiente de desaireación (300) puede incluir también un rompedor de la corriente vorticial (316) dispuesto en la zona de desaireación (312). El rompedor de la corriente vorticial (316) puede ser cualquier estructura accionable para inhibir la formación de vórtices cuando las fases sólida y líquida fluyen hacia abajo en dirección a la salida de suspensión (38).

Con el fin de permitir un desacoplamiento apropiado de la fase gaseosa desde las fases sólida y líquida en el recipiente de desaireación (300), la altura "h" y el área en sección transversal horizontal de la zona de desaireación interna (312) se seleccionan minuciosamente. La altura "h" y el área en sección transversal horizontal de la zona de desaireación interna (312) deben proporcionar suficiente distancia y tiempo de manera que aun cuando se retire la cantidad de suspensión máxima (es decir, cuando se retire la suspensión en  $F_{max}$ ), sustancialmente la totalidad del volumen de burbujas de gas puede ascender desde las fases sólida y líquida antes de que las burbujas de gas lleguen a la salida inferior del recipiente de desaireación (300). Así, se prefiere que el área en sección transversal de la zona de desaireación (312) sea tal que la velocidad descendente máxima ( $V_{dmax}$ ) de las fases líquida y sólida a través de la zona de desaireación (312) sea sustancialmente menor que la velocidad de ascenso natural ( $V_u$ ) de las burbujas de la fase gaseosa a través de las fases líquida y sólida. La velocidad descendente máxima ( $V_{dmax}$ ) de las fases líquida y sólida a través de la zona de desaireación (312) tiene lugar a la velocidad de flujo volumétrico de suspensión máxima ( $F_{max}$ ), expuesta anteriormente. La velocidad de ascenso natural ( $V_u$ ) de las burbujas de gas a través de las fases líquida y sólida varía dependiendo del tamaño de las burbujas; sin embargo, la velocidad de ascenso natural ( $V_{u0,5}$ ) de las burbujas de gas de 0,5 centímetros de diámetro a través de las fases líquida y sólida puede usarse como valor de corte dado que sustancialmente la totalidad del volumen de las burbujas inicialmente en el medio de reacción (36) será superior a 0,5 centímetros. Preferentemente, el área en sección transversal de la zona de desaireación (312) es tal que  $V_{dmax}$  es inferior a aproximadamente el 75% de  $V_{u0,5}$ , más preferentemente  $V_{dmax}$  es inferior a aproximadamente el 40% de  $V_{u0,5}$ , con la máxima preferencia  $V_{dmax}$  es inferior al 20% de  $V_{u0,5}$ .

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

A continuación, se observa que aunque la pared lateral recta (308) del recipiente de desaireación (300) se ilustra como poseedora de una configuración cilíndrica, la pared lateral (308) podría comprender una pluralidad de paredes laterales que forman una diversidad de configuraciones (por ejemplo, triangulares, cuadradas u ovaladas), siempre que las paredes definan un volumen interno que tenga un volumen, una área en sección transversal, una anchura "d" y una altura "h" apropiadas. En una realización preferida de la presente invención, "d" está en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a

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

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

En referencia de nuevo a la FIG. 19, el reactor de columna de burbujas (20) se ilustra como poseedor de un recipiente de desaireación externo (400). En esta configuración, el medio de reacción aireado (36) se retira de la zona de reacción (28) a través de una abertura elevada en el lado de la cubierta del recipiente (22). El medio aireado retirado es transportado al recipiente de desaireación externo (400) a través de un conducto de salida (402) para el desacoplamiento de la fase gaseosa desde las fases sólida y líquida. La fase gaseosa desacoplada sale del recipiente de desaireación (400) a través del conducto (404), mientras que la suspensión sustancialmente desaireada sale del recipiente de desaireación (400) a través del conducto (406).

35 En la FIG. 19, el conducto de salida (402) se muestra como aproximadamente recto, horizontal y ortogonal con la cubierta del recipiente (22). Esta es tan sólo una configuración conveniente; y el conducto de salida (402) puede tener cualquier otra forma en cualquier aspecto, siempre que conecte de manera útil el reactor de columna de burbujas (20) con el recipiente de desaireación externo (400). En referencia de nuevo al conducto (404), es útil que este conducto se conecte en o cerca del recipiente de desaireación superior (400) con el fin de controlar las cuestiones de seguridad relativas al estancamiento de una bolsa de gas que contiene el compuesto oxidable y el oxidante. Además, los conductos (402) y (404) pueden comprender de forma útil medios de aislamiento de flujo, tales como válvulas.

45 Cuando el medio de reacción (36) se retira del reactor (20) a través de una salida elevada, tal como se muestra en la FIG. 19, se prefiere que un reactor de columna de burbujas (20) esté equipado con una salida inferior (408) cerca de la parte inferior (52) de la zona de reacción (28). La salida inferior (408) y un conducto inferior (410), acoplado a la misma, pueden usarse para desinventariar (es decir, vaciar) el reactor (20) durante las paradas. Preferentemente, se proporciona una o más salidas inferiores (408) en el tercio inferior de la altura del medio de reacción (36), más preferentemente en el cuarto inferior del medio de reacción (36) y con la máxima preferencia en el punto más bajo de la zona de reacción (28).

55 Con el sistema de retirada de la suspensión y desaireación elevado mostrado en la FIG. 19, el conducto inferior (410) y la salida (408) no se usan para retirar la suspensión de la zona de reacción (28) durante la oxidación. En la técnica se sabe que los sólidos tienden a sedimentarse por las fuerzas de la gravedad en las partes no aireadas y no agitadas por otros medios de la suspensión, lo que incluye los conductos de flujo estancado. Además, los sólidos sedimentados (por ejemplo, ácido tereftálico) pueden tender a solidificarse en grandes aglomerados mediante la precipitación continua y/o la reorganización cristalina. Así, con el fin de evitar taponar el conducto de flujo inferior (410), puede usarse una fracción de la suspensión desaireada de la parte inferior del recipiente de desaireación (400) para purgar de forma continua o intermitente el conducto inferior (410) durante el funcionamiento normal del reactor (20). Un medio preferido para proporcionar dicha purga de la suspensión en el conducto (410) consiste en abrir periódicamente una válvula (412) en el conducto (410) y dejar que una fracción de la suspensión desaireada fluya a través del conducto (410) y por la zona de reacción (28) por medio de la abertura inferior (408). Aun cuando la válvula (412) esté total o parcialmente abierta, sólo una fracción de la suspensión desaireada circula a través del conducto inferior (410) y retrocede a la zona de reacción (28). La fracción restante de la suspensión desaireada no

usada para purgar el conducto inferior (410) es conducida a través del conducto (414) fuera del reactor (20) para su posterior procesamiento corriente abajo (por ejemplo, purificación).

5 Durante el funcionamiento normal del reactor de columna de burbujas (20) en una duración de tiempo sustancial (por ejemplo, > 100 horas), se prefiere que la cantidad de suspensión desaireada usada para purgar el conducto inferior (410) sea de menos del 50% en peso de la suspensión desaireada total producida de la parte inferior del recipiente de desaireación (400), más preferentemente menos del 20% en peso y con la máxima preferencia menos del 5% en peso. Además, se prefiere que durante una duración de tiempo sustancial la velocidad de flujo de masa media de suspensión desaireada usada para purgar el conducto inferior (410) sea inferior a aproximadamente 4 veces la velocidad de flujo de masa media del compuesto oxidable en la zona de reacción (28), más preferentemente menor que aproximadamente 2 veces la velocidad de flujo de masa media del compuesto oxidable en la zona de reacción (28), más preferentemente todavía menor que la velocidad de flujo de masa media del compuesto oxidable en la zona de reacción (28) y con la máxima preferencia menor que 0,5 veces la velocidad de flujo de masa media del compuesto oxidable en la zona de reacción (28).

15 En referencia de nuevo a la FIG. 19, el recipiente de desaireación (400) incluye una pared lateral sustancialmente recta y preferentemente cilíndrica (416) que define una zona de desaireación (418). La zona de desaireación (418) tiene un diámetro "d" y una altura "h". La altura "h" se mide como la distancia vertical entre el lugar donde el medio de reacción aireado entra en el recipiente de desaireación (400) y la parte inferior de la pared lateral (416). La altura "h", el diámetro "d", el área y el volumen de la zona de desaireación (418) son preferentemente sustancialmente los mismos que se han descrito anteriormente con referencia a la zona de desaireación (312) del recipiente de desaireación (300) ilustrado en las FIG. 16-18. Además, el recipiente de desaireación (400) incluye una sección superior (420) formada por la cual se extiende la pared lateral (416) por encima de la zona de desaireación (418). La sección superior (420) del recipiente de desaireación (400) puede ser de cualquier altura, aunque preferentemente se extiende hacia arriba en o por encima del nivel del medio de reacción (36) en la zona de reacción (28). La sección superior (420) asegura que la fase gaseosa tiene espacio para desacoplarse adecuadamente de las fases líquida y sólida antes de salir del recipiente de desaireación (400) a través del conducto (404). A continuación se observa que aunque el conducto (404) se ilustra como retorno de la fase gaseosa desacoplada a la zona de desacoplamiento del reactor (20), el conducto (404) podría acoplarse alternativamente a la cubierta del recipiente (22) en cualquier elevación por encima del conducto de salida (402). Opcionalmente, el conducto (404) podría acoplarse al conducto de salida de gas (40) de manera que la fase gaseosa desacoplada del recipiente de desaireación (400) se combina con las corrientes de vapor superior eliminada en conducto (40) y se envía corriente abajo para su procesamiento posterior.

35 En referencia de nuevo a la FIG. 20, el reactor de columna de burbujas (20) se ilustra como poseedor de un recipiente de desaireación interno-externo híbrido (500). En esta configuración, una parte del medio de reacción (36) se retira de la zona de reacción (28) a través de una abertura elevada relativamente grande (502) en la pared lateral de la cubierta del recipiente (22). El medio de reacción retirado (36) se transporta a continuación a través de un conducto en forma de codo (504) de diámetro relativamente grande y entra en la parte superior del recipiente de desaireación (500). En la FIG. 20, el conducto en forma de codo (504) se muestra como conectado ortogonalmente a la pared lateral de la cubierta del recipiente (22) y comprendiendo un giro suave a través de un ángulo de aproximadamente 90 grados. Se trata simplemente de una configuración cómoda; y el conducto en forma de codo (504) puede ser de otro modo en cualquier aspecto, siempre que conecte de forma útil el reactor de columna de burbujas (20) con el recipiente de desaireación externo (500), tal como se describe. Además, el conducto en forma de codo (504) puede comprender de forma útil medios de aislamiento de flujo, tales como válvulas.

50 En el recipiente de desaireación (500), la fase gaseosa se mueve hacia arriba, mientras que las fases sólida y líquida se mueven hacia abajo. La fase gaseosa en movimiento hacia arriba puede volver a entrar en el conducto en forma de codo (504) y después escapar a través de la abertura (502) de nuevo a en la zona de reacción (28). Así, en la abertura (502) puede producirse un flujo a contracorriente del medio de reacción de entrada (36) y la salida de gas desacoplado. La suspensión desaireada sale del recipiente de desaireación (500) a través del conducto (506). El recipiente de desaireación (500) incluye una pared lateral sustancialmente recta y preferentemente cilíndrica (508) que define una zona de desaireación (510). La zona de desaireación (510) tiene una altura "h" y un diámetro "d". Se prefiere que la abertura elevada (502) y el conducto en forma de codo (504) tengan un diámetro igual a, o mayor que, el diámetro "d" de la zona de desaireación (510). La altura "h", el diámetro "d", el área y el volumen de la zona de desaireación (510) son preferentemente sustancialmente el mismo tal como se describe anteriormente con referencia a la zona de desaireación (312) del recipiente de desaireación (300) ilustrado en las FIG. 16-18.

60 Las FIG. 19 y 20 ilustran una realización del reactor de columna de burbujas (20) donde el producto sólido (por ejemplo, ácido tereftálico en bruto) producido en la zona de reacción (28) se retira de la zona de reacción (28) a través de una salida elevada. La retirada del medio de reacción aireado (36) de un lugar elevado por encima de la parte inferior del reactor de columna de burbujas (20) puede ayudar a evitar la acumulación y el estancamiento de un medio de reacción aireado deficientemente (36) en la parte inferior (52) de la zona de reacción (28). De acuerdo con otros aspectos de la presente invención, las concentraciones de oxígeno y el compuesto oxidable (por ejemplo, para-

xileno) en el medio de reacción (36) cerca de la parte superior del medio de reacción (36) son preferentemente menores que cerca de la parte inferior. Así, la retirada del medio de reacción (36) en un lugar elevado puede aumentar el rendimiento al reducir la cantidad de reactivos sin reaccionar retirados del reactor (20). Además, la temperatura del medio de reacción (36) varía significativamente en la dirección vertical cuando el reactor de columna de burbujas (20) se hace funcionar con la RET elevada y los gradientes de composición química que se divulgan en la presente memoria descriptiva. En estas condiciones, la temperatura del medio de reacción (36) tendrá normalmente mínimos locales cerca del extremo inferior y el extremo superior de la zona de reacción (28). Cerca del extremo inferior, el mínimo se refiere a la evaporación de disolvente cerca de donde se admite parte o la totalidad del oxidante. Cerca del extremo superior, el mínimo se debe de nuevo a la evaporación de disolvente, aun cuando en este caso se deba al descenso de presión dentro del medio de reacción. Además, pueden aparecer otros mínimos locales entre los extremos superior e inferior siempre que se admita alimentación u oxidante adicional en el medio de reacción. Así, existe uno o más máximos de temperatura, alimentados por el calor exotérmico de las reacciones de oxidación, entre el extremo inferior y el extremo superior de la zona de reacción (28). La retirada del medio de reacción (36) en un lugar elevado de mayor temperatura puede ser especialmente ventajosa cuando el procesamiento corriente abajo tiene lugar a temperaturas más elevadas, debido a que se reducen los costes de energía asociados con el calentamiento del medio retirado para el procesamiento corriente abajo.

Así, en una realización preferida de la presente invención y especialmente cuando el procesamiento corriente abajo tiene lugar a temperaturas más elevadas, el medio de reacción (36) se retira del reactor de columna de burbujas (20) a través de una o varias salidas elevadas colocada sobre el lugar o los lugares donde al menos el 50% en peso de la corriente de alimentación en fase líquida y/o la corriente de oxidante en fase gaseosa entran en la zona de reacción (28). Más preferentemente, el medio de reacción (36) se retira del reactor de columna de burbujas (20) a través de una o varias salidas elevadas colocadas encima del lugar o los lugares donde sustancialmente la totalidad de la corriente de alimentación en fase líquida y/o la corriente de oxidante en fase gaseosa entran en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos el 50% en peso de los componentes en fase sólida y fase líquida retirados del reactor de columna de burbujas (20) son retirados a través de una o varias salidas elevadas. Más preferentemente, sustancialmente la totalidad de los componentes en fase sólida y fase líquida retirados del reactor de columna de burbujas (20) son retirados a través de una o varias salidas elevadas. Preferentemente, la salida o salidas elevadas están situadas al menos aproximadamente 1 D por encima del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente, la salida o salidas elevadas están situadas al menos aproximadamente 2 D por encima del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Con la máxima preferencia, la salida o salidas elevadas están situadas al menos 3 D por encima del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Dada una altura "H" del medio de reacción (36), se prefiere que la salida o salidas elevadas esté situada verticalmente entre aproximadamente 0,2 H y aproximadamente 0,8 H, más preferentemente entre aproximadamente 0,3 H y aproximadamente 0,7 H y con la máxima preferencia entre 0,4 H y 0,6 H. Además, se prefiere que la temperatura del medio de reacción (36) en una salida elevada de la zona de reacción (28) sea al menos 1 °C mayor que la temperatura del medio de reacción (36) en el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente, la temperatura del medio de reacción (36) en la salida elevada de la zona de reacción (28) está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 16 °C más caliente que la temperatura del medio de reacción (36) en el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Con la máxima preferencia, la temperatura del medio de reacción (36) en la salida elevada de la zona de reacción (28) está en el intervalo de 2 a 12 °C más caliente que la temperatura del medio de reacción (36) en el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28).

En referencia ahora a la FIG. 21, el reactor de columna de burbujas (20) se ilustra como poseedor de un recipiente de desaireación híbrido alternativo (600) colocado en la parte inferior del reactor (20). En esta configuración, el medio de reacción aireado (36) se retira de la zona de reacción (28) a través de una abertura relativamente grande (602) en el extremo inferior (52) de la cubierta del recipiente (22). La abertura (602) define el extremo superior abierto del recipiente de desaireación (600). En el recipiente de desaireación (600), la fase gaseosa se mueve hacia arriba, mientras que las fases sólida y líquida se mueven hacia abajo. La fase gaseosa en movimiento hacia arriba puede volver a entrar en la zona de reacción (28) a través de la abertura (602). Así, en la abertura (602) puede producirse un flujo a contracorriente del medio de reacción de entrada (36) y la salida de gas desacoplado. La suspensión desaireada sale del recipiente de desaireación (600) a través del conducto (604). El recipiente de desaireación (600) incluye una pared lateral sustancialmente recta y preferentemente cilíndrica (606) que define una zona de desaireación (608). La zona de desaireación (608) tiene una altura "h" y un diámetro "d". Se prefiere que la abertura (602) tenga un diámetro igual, o mayor, que el diámetro "d" de la zona de desaireación (608). La altura "h", el diámetro "d", el área y el volumen de la zona de desaireación (608) son preferentemente sustancialmente iguales tal como se describe anteriormente con referencia a la zona de desaireación (312) del recipiente de desaireación (300) ilustrado en las FIG. 16-18.

En referencia ahora a la FIG. 22, el reactor de columna de burbujas (20) de la FIG. 21 se ilustra como poseedor de un rociador de oxidante alternativo (620). El rociador de oxidante (620) incluye un elemento anular (622) y un par de conductos de entrada (624,626). El elemento anular (622) tiene preferentemente sustancialmente la misma configuración que el elemento anular (202), descrito anteriormente con referencia a las FIG. 12-15. Los conductos de entrada (624,626) se extienden hacia arriba a través de las aberturas en el cabezal inferior (48) de la cubierta del

recipiente (22) y proporcionan la corriente de oxidante al elemento anular (622).

En referencia ahora a la FIG. 23, el reactor de columna de burbujas (20) de la FIG. 21 se ilustra como poseedor de un medio sin rociador para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). En la configuración de la FIG. 23, la corriente de oxidante se proporciona al reactor (20) a través de los conductos de oxidante (630,632). Los conductos de oxidante (630,632) están acoplados a las aberturas de oxidante (634,636) respectivas en el cabezal inferior (48) de la cubierta del recipiente (22). La corriente de oxidante se introduce directamente en la zona de reacción (28) a través de las aberturas de oxidante (634,636). Pueden proporcionarse placas de impacto (638,640) opcionales para desviar el flujo de la corriente de oxidante una vez que ha entrado inicialmente en la zona de reacción (28).

Tal como se menciona anteriormente, se prefiere que el reactor de oxidación esté configurado y operado de manera que evite zonas de alta concentración de compuesto oxidable en el medio de reacción dado que dichas zonas pueden conducir a la formación de impurezas. Una forma de mejorar la dispersión inicial del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción consiste en diluir el compuesto oxidable con un líquido. El líquido usado para diluir el compuesto oxidable puede originarse en una parte del medio de reacción situada a una distancia sustancial del lugar o lugares donde se suministra el compuesto oxidable a la zona de reacción. Este líquido de una parte distante del medio de reacción puede hacerse circular a un lugar próximo al lugar de entrada del compuesto oxidable a través de un conducto de flujo que está dispuesto interna y/o externamente al recipiente de reacción principal.

Las FIG. 24 y 25 ilustran dos procedimientos preferidos de circulación de líquido desde una parte distante del medio de reacción a un lugar cerca de la entrada del compuesto oxidable usando un conducto interno (FIG. 24) o externo (FIG. 25). Preferentemente, la longitud del conducto de flujo desde su entrada (es decir, la abertura o aberturas donde el líquido entra en el conducto) a su salida (es decir, abertura o aberturas donde el líquido es evacuado del conducto) es mayor que aproximadamente 1 metro, más preferentemente mayor que aproximadamente 3 metros, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 6 metros y con la máxima preferencia mayor que 9 metros. Sin embargo, la longitud real del conducto se hace menos relevante si el líquido se obtiene de un recipiente separado, tal vez situado inmediatamente por encima o al lado del recipiente en el que la alimentación del compuesto oxidable se libera inicialmente. El líquido de cualquier recipiente separado que contiene al menos parte del medio de reacción es una fuente preferida de dilución inicial del compuesto oxidable.

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

Es deseable mantener el flujo a través del conducto a una velocidad suficientemente baja para que el líquido que circula suprima el gradiente global deseable de compuesto oxidable en el medio de reacción. A este respecto, es preferible que la relación entre la masa de la fase líquida en la zona de reacción a la que se libera inicialmente el incremento de compuesto oxidable y la velocidad de flujo de masa de líquido que circula a través del conducto sea mayor que aproximadamente 0,3 minutos, más preferentemente mayor que aproximadamente 1 minuto, más preferentemente todavía entre aproximadamente 2 minutos y aproximadamente 120 minutos y con la máxima preferencia entre 3 minutos y 60 minutos.

Existen muchos medios para impulsar el líquido para que circule flujo a través del conducto. Los medios preferidos incluyen la gravedad, dispositivos de expulsión de todos los tipos que emplean gas o líquido o el fluido motor y bombas mecánicas de cualquier tipo. Cuando se usa un dispositivo de expulsión, una realización de la invención usa como fluido motor al menos un fluido seleccionado de entre el grupo que consiste en: alimentación de compuesto oxidable (líquido o gas), alimentación de oxidante (gas), alimentación de disolvente (líquido) y una fuente bombeada del medio de reacción (suspensión). Otra realización usa como fluido motor al menos dos fluidos seleccionados de entre el grupo que consiste en: alimentación de compuesto oxidable, alimentación de oxidante y alimentación de disolvente. Otra realización más usa como fluido motor una combinación de alimentación de compuesto oxidable, alimentación de oxidante y alimentación de disolvente.

El diámetro o diámetros apropiados del conducto de circulación pueden variar de acuerdo con la cantidad y las

propiedades de material que se transporta, la energía disponible para impulsar el movimiento de flujo y la consideración de los costes de capital. Es preferible que el diámetro mínimo para dicho conducto sea mayor que aproximadamente 0,02 metros, más preferentemente entre aproximadamente 0,06 metros y aproximadamente 2 metros y con la máxima preferencia entre 0,12 y 0,8 metros

5 Tal como se indica anteriormente, es deseable controlar el flujo a través del conducto en ciertos intervalos preferidos. Existen muchos medios conocidos en la técnica para influir en este control ajustando una geometría fija apropiada durante la construcción del conducto de flujo. Otra realización preferida consiste en usar geometrías que son variables durante el funcionamiento, que incluyen especialmente válvulas de todas las clases y descripciones, que incluyen de funcionamiento manual y operación eléctrica por cualquier medio, lo que incluye bucles de control de retroalimentación desde un elemento detector o sin ellos. Otro medio preferido de control del flujo del líquido de dilución consiste en variar la entrada de energía entre la entrada y la salida del conducto. Los medios preferidos incluyen el cambio de la velocidad de flujo de uno o más motores de fluido a un dispositivo de expulsión, el cambio de la entrada de energía para bombear un impulsor y el cambio de la diferencia de densidad o la diferencia de elevación cuando se usa fuerza gravitatoria. Estos medios preferidos pueden usarse también en todas las combinaciones.

20 El conducto usado para la circulación de líquido desde el medio de reacción puede ser de cualquier tipo conocido en la técnica. Una realización emplea un conducto construido en parte o en su totalidad usando materiales de tuberías convencionales. Otra realización emplea un conducto construido en parte o en su totalidad usando la pared del recipiente de reacción como parte del conducto. Un conducto puede estar construido enteramente dentro de los límites del recipiente de reacción (FIG. 24) o puede estar construido completamente fuera del recipiente de reacción (FIG. 25) o puede comprender secciones con y sin el recipiente de reacción.

25 Los autores de la invención contemplan que, en especial en los reactores más grandes, puede ser conveniente tener múltiples conductos y de diversos diseños para el movimiento del líquido a través del conducto. Además, puede ser conveniente proporcionar múltiples salidas en múltiples posiciones en uno o en la totalidad de los conductos. Las particularidades del diseño equilibrarán el gradiente global deseable en las concentraciones en equilibrio de compuesto oxidable con la dilución inicial deseable de la alimentación del compuesto oxidable, de acuerdo con otros aspectos de la invención actual.

35 Las FIG. 24 y 25 ilustran diseños que emplean un recipiente de desaireación acoplado al conducto. Este recipiente de desaireación asegura que la parte del medio de reacción usada para diluir el compuesto oxidable de entrada es sustancialmente suspensión desaireada. Debe observarse ahora, sin embargo, que el líquido o suspensión usados para diluir el compuesto oxidable de entrada puede estar en forma aireada así como en forma desaireada.

40 El uso de un líquido que circula a través de un conducto para proporcionar una dilución de la alimentación del compuesto oxidable es especialmente útil en reactores de columna de burbujas. Además, en reactores de columna de burbujas, puede conseguirse un beneficio adecuado para la dilución inicial de la alimentación del compuesto oxidable incluso sin añadir la alimentación del compuesto oxidable directamente en el conducto, siempre que la salida del conducto esté situada suficientemente cerca de la posición de adición del compuesto oxidable. En dicha realización, es preferible que la salida del conducto esté situada en aproximadamente 27 diámetros del conducto de salida de la posición de adición más cercana para el compuesto oxidable, más preferentemente en aproximadamente 9 diámetros del conducto de salida, más preferentemente todavía en aproximadamente 3 diámetros del conducto de salida y con la máxima preferencia dentro de un 1 diámetro del conducto de salida.

50 Se ha descubierto también que los dispositivos de expulsión de flujo pueden ser útiles para la dilución inicial de la alimentación del compuesto oxidable en columnas de burbujas de oxidación de acuerdo con una realización de la presente invención, incluso sin el uso de conductos para obtener el líquido de dilución desde una parte distante del medio de reacción. En dichos casos, el dispositivo de expulsión está situado en el medio de reacción y tiene una vía abierta desde el medio de reacción en la garganta del dispositivo de expulsión, donde se extrae baja presión en el medio de reacción adyacente. En las FIG. 26 y 27 se ilustran ejemplos de dos posibles configuraciones de dispositivos de expulsión. En una realización preferida de estos dispositivos de expulsión, la posición más próxima de alimentación de compuesto oxidable está en aproximadamente 4 metros, más preferentemente en aproximadamente 1 metro y con la máxima preferencia 0,3 metros de la garganta del dispositivo de expulsión. En otra realización, el compuesto oxidable se suministra bajo presión como fluido motor. En otra realización más, el disolvente o el oxidante se suministran bajo presión como fluido motor adicional junto con el compuesto oxidable. En otra realización más, el disolvente y un oxidante se suministran bajo presión como fluido motor adicional junto con el compuesto oxidable.

60 Los autores de la invención contemplan que, en especial en reactores grandes, puede ser conveniente tener múltiples dispositivos de expulsión y diversos diseños situados en distintas posiciones en el medio de reacción. Las particularidades del diseño equilibrarán el gradiente global deseable en concentraciones en equilibrio del compuesto oxidable con la dilución inicial conveniente de la alimentación del compuesto oxidable, de acuerdo con otros

aspectos de la presente invención. Además, los autores de la invención contemplan que las trayectorias del flujo de salida desde un dispositivo de expulsión pueden estar orientadas en cualquier dirección. Cuando se usan múltiples dispositivos de expulsión, cada dispositivo de expulsión puede estar orientado por separado, de nuevo en cualquier dirección.

5 Tal como se menciona anteriormente, ciertas características físicas y operativas del reactor de columna de burbujas (20), descrito anteriormente con referencia a las FIG. 1-27, proporcionan gradientes verticales en las concentraciones de presión, temperatura y reactivo (es decir, oxígeno y compuesto oxidable) del medio de reacción (36). Tal como se expone anteriormente, estos gradientes verticales pueden proporcionar un proceso de oxidación más efectivo y económico que los procesos de oxidación convencionales, lo que favorece un medio de reacción bien mezclado de presión, temperatura y concentración de reactivo relativamente uniforme en el mismo. A continuación se abordarán en mayor detalle los gradientes verticales de oxígeno, compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) y temperatura hechos posibles empleando un sistema de oxidación de acuerdo con una realización de la presente invención.

15 En referencia ahora a la FIG. 28, con el fin de cuantificar los gradientes de concentración de reactivos que existen en el medio de reacción (36) durante la oxidación en el reactor de columna de burbujas (20), el volumen completo del medio de reacción (36) puede dividirse teóricamente en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen. La FIG. 28 ilustra el concepto de división del medio de reacción (36) en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen. Con la excepción de los cortes horizontales más alto y más bajo, cada corte horizontal es un volumen discreto delimitado en su parte superior e inferior por planos horizontales imaginarios y delimitado en sus laterales por la pared del reactor (20). El corte horizontal más elevado está unido en su parte inferior por un plano horizontal imaginario y en su parte superior por la superficie superior del medio de reacción (36). El corte horizontal más bajo está unido en su parte superior por un plano horizontal imaginario y en su parte inferior por la parte inferior de la cubierta del recipiente. Una vez que el medio de reacción (36) ha sido dividido teóricamente en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen, puede determinarse la concentración promediada en el 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 "corte horizontal C-máx". El corte horizontal individual situado por encima del corte horizontal C-máx y que tiene la concentración mínima de todos los cortes horizontales situados por encima del corte horizontal C-máx puede identificarse como "corte horizontal C-mín". Entonces puede calcularse el gradiente de concentración vertical como la relación entre la concentración en el corte horizontal C-máx y la concentración en el corte horizontal C-mín.

35 Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de oxígeno, cuando el medio de reacción (36) se divide teóricamente en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen, se identifica un corte horizontal O<sub>2</sub>-máx como el que tiene la máxima concentración de oxígeno de los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal O<sub>2</sub>-mín como el que tiene la mínima concentración de oxígeno de los cortes horizontales situados por encima del corte horizontal O<sub>2</sub>-máx. Las concentraciones de oxígeno de los cortes horizontales se miden en la fase gaseosa del medio de reacción (36) en una base húmeda promediada en el tiempo y promediada en volumen molar. Se prefiere que la relación entre la concentración de oxígeno del corte horizontal O<sub>2</sub>-máx y la concentración de oxígeno del corte horizontal O<sub>2</sub>-mín esté en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 4:1 a 10:1.

45 Normalmente, el corte horizontal O<sub>2</sub>-máx estará situado cerca de la parte inferior del medio de reacción (36), mientras que el corte horizontal O<sub>2</sub>-mín estará situado cerca de la parte superior del medio de reacción (36). Preferentemente, el corte horizontal O<sub>2</sub>-mín es uno de los 5 cortes horizontales más superiores de los 30 cortes discretos horizontales. Con la máxima preferencia, el corte horizontal O<sub>2</sub>-mín es el más superior de los 30 cortes discretos horizontales, tal como se ilustra en la FIG. 28. Preferentemente, el corte horizontal O<sub>2</sub>-máx es uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes discretos horizontales. Con la máxima preferencia, el corte horizontal O<sub>2</sub>-máx es uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes discretos horizontales. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra el corte horizontal O<sub>2</sub>-máx como el tercer corte horizontal de la parte inferior del reactor (20). Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales O<sub>2</sub>-mín y O<sub>2</sub>-máx sea de al menos aproximadamente 2 W, más preferentemente al menos aproximadamente 4 W y con la máxima preferencia al menos 6 W. Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales O<sub>2</sub>-mín y O<sub>2</sub>-máx sea al menos aproximadamente 0,2 H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4 H y con la máxima preferencia al menos 0,6 H

60 La concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, del corte horizontal O<sub>2</sub>-mín está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3% en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 2% en moles y con la máxima preferencia en el intervalo del 0,5 al 1,5% en moles. La concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen del corte horizontal O<sub>2</sub>-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 20% en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 5 a

aproximadamente el 15% en moles y con la máxima preferencia en el intervalo del 6 al 12% en moles. La concentración de oxígeno promediada en el tiempo, sobre una base seca, en el efluente gaseoso evacuado del reactor (20) a través de la salida de gas (40) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 9% en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 7% en moles y con la máxima preferencia en el intervalo del 1,5 al 5% en moles.

Dado que la concentración de oxígeno disminuye de forma tan acusada hacia la parte superior del medio de reacción (36), es deseable que la demanda de oxígeno se reduzca en la parte superior del medio de reacción (36). Esta demanda reducida de oxígeno cerca de la parte superior del medio de reacción (36) puede conseguirse creando un gradiente vertical en la concentración del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno), donde la concentración mínima de compuesto oxidable está situada cerca de la parte superior del medio de reacción (36).

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno), cuando el medio de reacción (36) se divide teóricamente en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen, se identifica un corte horizontal OC-máx como el que tiene la máxima concentración de compuesto oxidable de los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal OC-mín como el que tiene la mínima concentración de compuesto oxidable de los cortes horizontales situados por encima del corte horizontal OC-máx. Las concentraciones del compuesto oxidable de los cortes horizontales se miden en la fase líquida sobre una base de fracción de masas promediada en el tiempo y promediada en volumen. Se prefiere que la relación entre la concentración de compuesto oxidable del corte horizontal OC-máx y la concentración de compuesto oxidable del corte horizontal OC-mín sea mayor que aproximadamente 5:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 10:1, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 20:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 40:1 a 1.000:1.

Normalmente, el corte horizontal OC-máx estará situado cerca de la parte inferior del medio de reacción (36), mientras que el corte horizontal OC-mín estará situado cerca de la parte superior del medio de reacción (36). Preferentemente, el corte horizontal OC-mín es uno de los 5 cortes horizontales más superiores de los 30 cortes discretos horizontales. Con la máxima preferencia, el corte horizontal OC-mín es el más superior de los 30 cortes discretos horizontales, tal como se ilustra en la FIG. 28. Preferentemente, el corte horizontal OC-máx es uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes discretos horizontales. Con la máxima preferencia, el corte horizontal OC-máx es uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes discretos horizontales. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra el corte horizontal OC-máx como el quinto corte horizontal de la parte inferior del reactor (20). Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales OC-mín y OC-máx sean de al menos aproximadamente 2 W, donde "W" es la anchura máxima del medio de reacción (36). Más preferentemente, la separación vertical entre los cortes horizontales OC-mín y OC-máx es de al menos aproximadamente 4 W y con la máxima preferencia al menos 6 W. Dada una altura "H" del medio de reacción (36), se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales OC-mín y OC-máx sean de al menos aproximadamente 0,2 H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4 H y con la máxima preferencia al menos 0,6 H.

La concentración de compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del corte horizontal OC-mín es preferentemente menor que aproximadamente 5.000 ppmp, más preferentemente menor que aproximadamente 2.000 ppmp, más preferentemente todavía menor que aproximadamente 400 ppmp y con la máxima preferencia en el intervalo de 1 ppmp a 100 ppmp. La concentración de compuesto oxidable promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del corte horizontal OC-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 ppmp a aproximadamente 10.000 ppmp, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 200 ppmp a aproximadamente 5.000 ppmp y con la máxima preferencia en el intervalo de 500 ppmp a 3.000 ppmp.

Aunque se prefiere que un reactor de columna de burbujas (20) proporcione gradientes verticales en la concentración del compuesto oxidable, se prefiere también que el porcentaje en volumen del medio de reacción (36) que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp se reduzca al mínimo. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción (36) que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp es inferior a aproximadamente el 9%, más preferentemente menor que aproximadamente el 6% y con la máxima preferencia inferior al 3%. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción (36) que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 2.500 ppmp es inferior a aproximadamente el 1,5%, más preferentemente menor que aproximadamente el 1% y con la máxima preferencia inferior al 0,5%. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción (36) que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 10.000 ppmp es inferior a aproximadamente el 0,3%, más preferentemente menor que aproximadamente el 0,1% y con la máxima preferencia inferior al 0,03%. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción (36) que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 25.000 ppmp es inferior a aproximadamente el 0,03%, más preferentemente menor que aproximadamente el 0,015% y con la máxima preferencia menor que el 0,007%. Los autores de la invención observan que no es necesario que el volumen del

medio de reacción (36) que tiene los niveles elevados de compuesto oxidable esté situado en un único volumen contiguo. En muchas ocasiones, los patrones de flujo caóticos en un recipiente de reacción de columna de burbujas producen simultáneamente dos o más partes continuas aunque segregadas del medio de reacción (36) que tiene los niveles elevados de compuesto oxidable. Cada vez que se usan en el promediado temporal, todos aquellos volúmenes continuos pero segregados mayores que el 0.0001% en volumen del medio de reacción total se añaden conjuntamente para determinar el volumen total que tiene los niveles elevados de concentración de compuesto oxidable en la fase líquida.

Además de los gradientes de concentración de oxígeno y compuesto oxidable, expuestos anteriormente, se prefiere que exista un gradiente de temperatura en el medio de reacción (36). En referencia de nuevo a la FIG. 28, este gradiente de temperatura puede cuantificarse de una forma similar a los gradientes de concentración dividiendo teóricamente el medio de reacción (36) en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen y midiendo la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte. El corte horizontal con la menor temperatura de los 15 cortes horizontales más bajos puede identificarse entonces como el corte horizontal T-mín, y el corte horizontal situado por encima del corte horizontal T-mín y que tiene la temperatura máxima de todos los cortes por encima corte horizontal T-mín puede identificarse entonces como el "corte horizontal T-máx". Se prefiere que la temperatura del corte horizontal T-máx sea al menos aproximadamente 1 °C superior que la temperatura del corte horizontal T-mín. Más preferentemente la temperatura del corte horizontal T-máx está en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 12 °C mayor que la temperatura del corte horizontal T-mín. Con la máxima preferencia la temperatura del corte horizontal T-máx está en el intervalo de 2 a 8 °C mayor que la temperatura del corte horizontal T-mín. La temperatura del corte horizontal T-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C y con la máxima preferencia en el intervalo de 150 a 170 °C.

Normalmente, el corte horizontal T-máx estará situado cerca del centro del medio de reacción (36), mientras que el corte horizontal T-mín estará situado cerca de la parte inferior del medio de reacción (36). Preferentemente, el corte horizontal T-mín es uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 15 cortes horizontales más inferiores. Con la máxima preferencia, el corte horizontal T-mín es uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 15 cortes horizontales más inferiores. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra el corte horizontal T-mín como el segundo corte horizontal de la parte inferior del reactor (20). Preferentemente, el corte horizontal T-máx es uno de los 20 cortes horizontales medios de los 30 cortes discretos horizontales. Con la máxima preferencia, el corte horizontal T-mín es uno de los 14 cortes horizontales medios de los 30 cortes discretos horizontales. Por ejemplo, la FIG. 28 ilustra el corte horizontal T-máx como el vigésimo corte horizontal de la parte inferior del reactor (20) (es decir, uno de los 10 cortes horizontales medios). Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales T-mín y T-máx sea al menos aproximadamente 2 W, más preferentemente al menos aproximadamente 4 W y con la máxima preferencia al menos 6 W. Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales T-mín y T-máx sea al menos aproximadamente 0,2 H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4 H y con la máxima preferencia al menos 0,6 H.

Tal como se expone anteriormente, cuando existe un gradiente de temperatura vertical en el medio de reacción (36), puede ser ventajoso retirar el medio de reacción (36) en un lugar elevado donde la temperatura del medio de reacción es máxima, especialmente cuando el producto retirado se somete a un procesamiento adicional corriente abajo a temperaturas más elevadas. Así, cuando el medio de reacción (36) se retira de la zona de reacción (28) a través de una o más salidas elevadas, tal como se ilustra en las FIG. 19 y 20, se prefiere que la(s) salida(s) elevada(s) esté(n) situada(s) cerca del corte horizontal T-máx. Preferentemente, la salida elevada está situada en 10 cortes horizontales del corte horizontal T-máx, más preferentemente en 5 cortes horizontales del corte horizontal T-máx y con la máxima preferencia en 2 cortes horizontales del corte horizontal T-máx.

A continuación se observa que muchas de las características de la invención descritas en la presente memoria descriptiva pueden emplearse en múltiples sistemas de reactores de oxidación, no sólo en sistemas que emplean un único reactor de oxidación. Por ejemplo, los autores de la invención han descubierto algunas ventajas asociadas con la graduación/variación de la concentración de oxígeno y/o la tasa de consumo de oxígeno en el medio de reacción. Las ventajas obtenidas por la graduación de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción pueden obtenerse si el volumen total del medio de reacción está contenido en un único recipiente o en múltiples recipientes.

Una forma de cuantificar el grado de graduación de la concentración de oxígeno y/o la tasa de consumo en un medio de reacción consiste en comparar dos o más volúmenes continuos distintos al 20% del medio de reacción. No es necesario definir estos volúmenes continuos al 20% de ninguna forma en particular. Sin embargo, cada volumen continuo al 20% debe estar formado por un volumen contiguo del medio de reacción (es decir, cada volumen es "continuo"), y los volúmenes continuos al 20% no deben superponerse entre sí (es decir, los volúmenes son "distintos"). Las FIG. 29-31 ilustran que estos volúmenes continuos al 20% distintos pueden estar situados en el mismo reactor (FIG. 29) o en múltiples reactores (FIG. 30 y 31). Debe observarse que los reactores ilustrado en las FIG. 29-31 pueden ser reactores agitados mecánicamente, agitados por flujo y/o agitados por burbujas. En una realización, se prefiere que los reactores ilustrados en las FIG. 29-31 sean reactores agitados por burbujas (es decir,

los reactores de columna de burbujas).

En referencia ahora a la FIG. 29, el reactor (20) se ilustra como poseedor de un medio de reacción (36). El medio de reacción (36) incluye un primer volumen continuo al 20% distinto (37) y un segundo volumen continuo al 20% distinto (39).

En referencia ahora a la FIG. 30, un sistema de reactores múltiples se ilustra como poseedor de un primer reactor (720a) y un segundo reactor (720b). Los reactores (720a,b) contienen cooperativamente un volumen total de un medio de reacción (736). El primer reactor (720a) contiene una primera parte del medio de reacción (736a), mientras que el segundo reactor (720b) contiene una segunda parte del medio de reacción (736b). Un primer volumen continuo al 20% distinto (737) del medio de reacción (736) se muestra como definido en el primer reactor (720a), mientras que un segundo volumen continuo al 20% distinto (739) del medio de reacción (736) se muestra como definido en el segundo reactor (720b).

En referencia ahora a la FIG. 31, un sistema de reactores múltiples se ilustra como poseedor de un primer reactor (820a), un segundo reactor (820b) y un tercer reactor (820c). Los reactores (820a,b,c) contienen cooperativamente un volumen total de un medio de reacción (836). El primer reactor (820a) contiene una primera parte del medio de reacción (836a); el segundo reactor (820b) contiene una segunda parte del medio de reacción (836b); y el tercer reactor (820c) contiene una tercera parte del medio de reacción (836c). Un primer volumen continuo al 20% distinto (837) del medio de reacción (836) se muestra como definido en el primer reactor (820a); un segundo volumen continuo al 20% distinto (839) del medio de reacción (836) se muestra como definido en el segundo reactor (820b); y un tercer volumen continuo al 20% distinto (841) del medio de reacción (836) es mostran como definido en el tercer reactor (820c).

La graduación de la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse en referencia al volumen continuo al 20% del medio de reacción que tiene la fracción molar más abundante de oxígeno en la fase gaseosa y en referencia al volumen continuo al 20% del medio de reacción que tiene la fracción molar de oxígeno más agotada en la fase gaseosa. En la fase gaseosa del volumen continuo al 20% distinto del medio de reacción que contiene la mayor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 18% en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 3,5 a aproximadamente el 14% en moles y con la máxima preferencia en el intervalo del 4 al 10% en moles. En la fase gaseosa del volumen continuo al 20% distinto del medio de reacción que contiene la menor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 5% en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,6 a aproximadamente el 4% en moles y con la máxima preferencia en el intervalo del 0,9 al 3% en moles. Además, la relación entre la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, en el volumen continuo al 20% más abundante del medio de reacción comparado con el volumen continuo al 20% más agotado del medio de reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 3:1 a 9:1.

La graduación de la tasa de consumo de oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse en términos de una RET de oxígeno, descrita inicialmente antes. La RET de oxígeno se describió anteriormente en un sentido global (es decir, desde la perspectiva de la RET de oxígeno media de todo el medio de reacción); sin embargo, la RET de oxígeno puede considerarse también en un sentido local (es decir, una parte del medio de reacción) con el fin de cuantificar la graduación de la tasa de consumo de oxígeno en todo el medio de reacción.

Los autores de la invención han descubierto que es muy útil hacer que la RET de oxígeno varíe en todo el medio de reacción en armonía general con los gradientes deseables divulgados en la presente memoria descriptiva en relación con la presión en el medio de reacción y con la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción. Así, es preferible que la relación entre la RET de oxígeno, de un primer volumen continuo al 20% distinto del medio de reacción comparada con la RET de oxígeno de un segundo volumen continuo al 20% distinto del medio de reacción esté en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 3:1 a 9:1. En una realización el "primer volumen continuo al 20% distinto" está situado más cerca que el "segundo volumen continuo al 20% distinto" del lugar donde inicialmente se introduce el oxígeno molecular en el medio de reacción. Estos grandes gradientes en la RET de oxígeno son adecuados. Es decir, cuando existe un gradiente en la presión y/o la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción, los autores de la invención han descubierto que es deseable crear un gradiente similar en la demanda química para el oxígeno disuelto por los medios divulgados en la presente memoria descriptiva.

Un medio preferido para hacer que la RET de oxígeno local varíe es mediante el control de los lugares de

alimentación del compuesto oxidable y mediante el control de la mezcla de la fase líquida del medio de reacción para gradientes de control en una concentración de compuesto oxidable de acuerdo con otras descripciones de la presente invención. Otro medio útil para hacer que la RET de oxígeno local varíe incluye provocar la variación en la actividad de reacción causando la variación de temperatura local y cambiando la mezcla de los componentes de catalizador local y de disolvente (por ejemplo, introduciendo un gas adicional para provocar el enfriamiento por evaporación en una parte determinada del medio de reacción y añadiendo una corriente de disolvente que contiene una mayor cantidad de agua para reducir la actividad en una parte determinada del medio de reacción).

Tal como se expone anteriormente con referencia a las FIG. 30 y 31, la reacción parcial de oxidación puede realizarse de forma útil en múltiples recipientes de reacción donde al menos una parte, preferentemente al menos el 25%, más preferentemente al menos el 50% y con la máxima preferencia al menos el 75%, del oxígeno molecular que sale de un primer recipiente de reacción es dirigida a uno o más recipientes de reacción posteriores para el consumo de un incremento adicional, preferentemente más del 10%, más preferentemente más del 20% y con la máxima preferencia más del 40%, del oxígeno molecular que sale del recipiente de reacción primero/corriente arriba. Cuando se usa dicho flujo en serie de oxígeno molecular desde un reactor a los demás, es deseable que el primer recipiente de reacción se maneje con una intensidad de reacción superior a la de al menos uno de los recipientes de reacción posteriores, preferentemente donde la relación entre la RET de oxígeno media del recipiente en el primer recipiente de reacción y la RET de oxígeno media del recipiente en el recipiente de reacción posterior esté en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 3:1 a 9:1.

Tal como se expone anteriormente, todos los tipos de primer recipiente de reacción (por ejemplo; columna de burbujas, agitación mecánica, mezcla inversa, graduación interna, flujo de pistón y así sucesivamente) y todos los tipos de recipientes de reacción posteriores, que pueden ser o no de un tipo diferente al primer recipiente de reacción, son útiles para el flujo en serie de oxígeno molecular en recipientes de reacción posteriores de acuerdo con la presente invención. Los medios para provocar una disminución de la RET de oxígeno media del recipiente en los recipientes de reacción posteriores incluyen de forma útil reducción de la temperatura, reducción de las concentraciones de compuesto oxidable y reducción de la actividad de reacción de la mezcla determinada de componentes catalíticos y disolvente (por ejemplo, reducción de la concentración de cobalto, aumento de la concentración de agua y adición de un retardante catalítico tal como pequeñas cantidades de cobre iónico).

En el flujo desde el primer recipiente de reacción a un recipiente de reacción posterior, la corriente de oxidante puede ser tratada por cualquier medio conocido en la técnica tal como compresión o reducción de la presión, enfriamiento o calentamiento y eliminación de masa o adición de masa en cualquier tipo o cantidad. Sin embargo, el uso de una disminución en la RET de oxígeno media del recipiente en los recipientes de reacción posteriores es especialmente útil cuando la presión absoluta en la parte superior del primer recipiente de reacción es inferior a aproximadamente 2,0 megapascales, más preferentemente menor que aproximadamente 1,6 megapascales y con la máxima preferencia menor que 1,2 megapascales. Además, el uso de una disminución de la RET de oxígeno media del recipiente en los recipientes de reacción posteriores es especialmente útil cuando la relación entre la presión absoluta en la parte superior del primer recipiente de reacción comparada y la presión absoluta en la parte superior de al menos un recipiente de reacción posterior está en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a 6:1, más preferentemente en un intervalo desde aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 4:1 y con la máxima preferencia en un intervalo desde 0,7:1 a 2:1. Las reducciones de presión en los recipientes posteriores por debajo de estos límites inferiores reducen en exceso la disponibilidad de oxígeno molecular, y los aumentos de presión por encima de estos límites superiores son cada vez más costosos en comparación con el uso de un suministro nuevo de oxidante.

Cuando se usa flujo en serie de oxígeno molecular en recipientes de reacción posteriores que tienen una RET de oxígeno media del recipiente en disminución, las nuevas corrientes de alimentación de compuesto oxidable, disolvente y oxidante pueden circular a recipientes de reacción posteriores y/o al primer recipiente de reacción. Los flujos de la fase líquida y la fase sólida, si están presentes, del medio de reacción pueden circular en cualquier dirección entre los recipientes de reacción. Parte o la totalidad de la fase gaseosa que sale del primer recipiente de reacción y entra en un recipiente de reacción posterior puede circular de forma separada o combinada con las partes de la fase líquida o la fase sólida, si están presentes, del medio de reacción desde el primer recipiente de reacción. Un flujo de corriente del producto que comprende fase líquida y fase sólida, si está presente, puede retirarse del medio de reacción en cualquier recipiente de reacción en el sistema.

En referencia de nuevo a las FIG. 1-29, la oxidación se lleva a cabo preferentemente en el reactor de columna de burbujas (20) en condiciones que son marcadamente diferentes, de acuerdo con las realizaciones preferidas divulgadas en la presente memoria descriptiva, que en los reactores de oxidación convencionales. Cuando el reactor de columna de burbujas (20) se usa para llevar a cabo la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en ácido tereftálico en bruto (CTA) de acuerdo con realizaciones preferidas divulgadas en la presente memoria descriptiva, los perfiles espaciales de intensidad de reacción local, de intensidad de evaporación local y de temperatura local combinados con los patrones de flujo de líquido en el medio de reacción y las temperaturas de oxidación preferidas

relativamente bajas contribuyen a la formación de partículas de CTA que tienen propiedades únicas y ventajosas.

Las FIG. 32A y 32B ilustran partículas de CTA de base producidas de acuerdo con una realización de la presente invención. La FIG. 32A muestra las partículas de base de CTA con un aumento de 500 veces, mientras que la FIG. 32B amplía una de las partículas de base de CTA y muestra dicha partícula con un aumento de 2.000 veces. Como tal vez se ilustra mejor en la FIG. 32B, cada partícula de base de CTA está formada normalmente por un gran número de pequeñas subpartículas de CTA aglomeradas, lo que confiere a la partícula de base de CTA un área superficial relativamente alta, alta porosidad, baja densidad y buena solvabilidad. Las partículas de base de CTA tienen normalmente un tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 micrómetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 40 a 90 micrómetros. Las subpartículas de CTA tienen normalmente un tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 micrómetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 2 a 5 micrómetros. El área superficial relativamente elevada de las partículas de CTA ilustradas en las FIG. 32A y 32B, puede cuantificarse usando un método de medida de áreas superficiales de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferentemente, las partículas de base de CTA tienen una superficie BET media de al menos aproximadamente 0,6 metros cuadrados por gramo (m<sup>2</sup>/g). Más preferentemente, las partículas de base de CTA tienen un área superficial BET media en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4 m<sup>2</sup>/g. Con la máxima preferencia, las partículas de base de CTA tienen un área superficial BET media en el intervalo de 0,9 a 2 m<sup>2</sup>/g. Las propiedades físicas (por ejemplo, tamaño de partícula, área superficial BET, porosidad y solvabilidad) de las partículas de base de CTA formadas por 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, tal como se describe en más detalle más adelante con respecto a la FIG. 35.

Los valores de tamaño medio de partículas proporcionados anteriormente se determinaron usando microscopio de luz polarizada y análisis de imágenes. El equipo empleado en el análisis del tamaño de partículas incluyó un microscopio óptico Nikon E800 con un objetivo 4x Plan Flour A.N. 0.13, una cámara digital Spot RT™ y un ordenador personal con el software de análisis de imágenes Image Pro Plus™ V4.5.0.19. El procedimiento de análisis del tamaño de partículas incluyó las siguientes etapas principales: (1) dispersión de los polvos de CTA en aceite mineral; (2) preparación de un portaobjetos/cubreobjetos de microscopio de la dispersión; (3) examen del portaobjetos usando microscopio de luz polarizada (condición de nicoles cruzados; las partículas aparecen como objetos brillantes sobre fondo oscuro); (4) captura de diferentes imágenes para cada preparación de muestra (tamaño de campo = 3 x 2,25 mm; tamaño de píxel = 1,84 micrómetros/píxel); (5) realización de análisis de imagen con software Image Pro Plus™; (6) exportación de las medidas de las partículas a una hoja de cálculo; y (7) realización de caracterización estadística en la hoja de cálculo. La etapa (5) de "realización de análisis de imagen con el software Image Pro Plus™" incluyó las subetapas de: (a) establecimiento del umbral de imagen para detectar partículas blancas sobre fondo oscuro; (b) creación de una imagen binaria; (c) ejecución de un filtro abierto de paso único para filtrar el ruido de píxeles; (d) medidas de todas las partículas en la imagen; y (e) comunicación del diámetro medio medido para cada partícula. El software Image Pro Plus™ define el diámetro medio de las partículas individuales como la longitud media en número de los diámetros de una partícula medida en intervalos de 2 grados y el paso a través del centroide de la partícula. La etapa 7 de "realización de caracterización estadística en la hoja de cálculo" comprende el cálculo del tamaño de partícula ponderado en volumen del modo siguiente. El volumen de cada una de las n partículas en una muestra se calcula como si fueran esféricas usando  $\pi/6 * d_i^3$ ; multiplicando el volumen de cada partícula por su diámetro para calcular  $\pi/6 * d_i^4$ ; sumando para todas las partículas en la muestra los valores de  $\pi/6 * d_i^4$ ; sumando los volúmenes de todas las partículas en la muestra; y calculando el diámetro de partículas ponderado en volumen como la suma de las n partículas de la muestra de  $(\pi/6 * d_i^4)$  dividido por la suma de las n partículas de la muestra de  $(\pi/6 * d_i^3)$ . Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, "tamaño de partícula medio" se refiere al tamaño de partícula medio ponderado en volumen determinado de acuerdo con el procedimiento de prueba descrito anteriormente; y también se refiere 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 la determinación del tamaño de partículas para el cual varias fracciones del volumen total de muestra son menores. Por ejemplo, D(v,0.1) es el tamaño de partícula para el cual el 10% del volumen total de muestra es menor y el 90% es mayor; D(v,0.5) es el tamaño de partícula para el cual la mitad del volumen de la muestra es mayor y la mitad es menor; D(v,0.9) es el tamaño de partícula para el cual el 90% del volumen total de la muestra; y así sucesivamente. Además, la etapa 7 comprende el cálculo del valor de D(v,0.9) menos D(v,0.1), que en la presente memoria descriptiva se define como la "extensión del tamaño de partícula"; y la etapa 7 comprende el cálculo del valor de la extensión del tamaño de partícula dividido por D(4,3), que en la presente memoria descriptiva se define como la "extensión relativa del tamaño de partícula".

Además, es preferible que el  $D(v,0.1)$  de las partículas de CTA tal como se mide anteriormente esté en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 65 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 55 micrómetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 25 a 45 micrómetros. Es preferible que el  $D(v,0.5)$  de las partículas de CTA tal como se mide anteriormente esté en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 micrómetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 30 a 70 micrómetros. Es preferible que el  $D(v,0.9)$  de las partículas de CTA tal como se mide anteriormente esté en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 130 micrómetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 50 a 110 micrómetros. Es preferible que el tamaño de dispersión relativa de partículas esté en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,5 y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,7 a 1,3.

Los valores de área superficial BET proporcionados anteriormente fueron medidos con Micromeritics ASAP2000 (disponible en Micromeritics Instrument Corporation de Norcross, GA). En la primera etapa del proceso de medición, se pesaron de 2 a 4 gramos de muestra de las partículas y se secaron al vacío a 50 °C. A continuación se colocó la muestra en el colector de gas de análisis y se enfrió a 77°K. Se midió una isoterma de adsorción de nitrógeno a un mínimo de 5 presiones de equilibrio por exposición de la muestra a volúmenes conocidos de gas nitrógeno y midiendo la disminución de presión. Las presiones de equilibrio se situaron de manera apropiada en el intervalo de  $P/P_0 = 0,01-0,20$ , donde  $P$  es la presión de equilibrio y  $P_0$  es la presión de vapor del nitrógeno líquido a 77°K. A continuación se representó gráficamente la isoterma resultante de acuerdo con la siguiente ecuación BET:

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

donde  $V_a$  es el volumen de gas adsorbido por la muestra en  $P$ ,  $V_m$  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 representación gráfica se determinaron  $V_m$  y  $C$ . A continuación  $V_m$  se convirtió en un área superficial usando el área en sección transversal del nitrógeno a 77°K mediante:

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

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

Tal como se indica anteriormente, el CTA formado de acuerdo con una realización de la presente invención muestra propiedades de disolución superiores que el CTA convencional obtenido por otros procesos. Esta tasa de disolución mejorada permite que el CTA de la invención sea purificado por procesos de purificación más eficientes y/o más efectivos. La siguiente descripción aborda la manera en que puede cuantificarse la velocidad de disolución de CTA.

La velocidad de disolución de una cantidad conocida de sólidos en una cantidad conocida de disolvente en una mezcla agitada puede medirse mediante diversos protocolos. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, un procedimiento de medición denominado "prueba de disolución con el tiempo" se define del modo siguiente. Durante toda la prueba de disolución con el tiempo se usa una presión ambiente de aproximadamente 0,1 megapascales. La temperatura ambiente usada durante toda la prueba de disolución con el tiempo es de aproximadamente 22 °C. Además, los sólidos, el disolvente y todo el aparato de disolución están totalmente equilibrados térmicamente a esta temperatura antes de iniciar la prueba, y no existe un calentamiento o enfriamiento apreciable del vaso de precipitado o de su contenido durante el periodo de tiempo de disolución. Se coloca una parte de disolvente de calidad analítica HPLC nuevo de tetrahidrofurano (> 99,9% de pureza), y después THF, que mide 250 gramos en un vaso de precipitado de vidrio de 400 mililitros alto KIMAX limpio (Kimble® número de pieza 14020, Kimble / Kontes, Vineland, NJ), que está sin aislar, de lado liso y generalmente de forma cilíndrica. Se coloca una barra de agitación magnética recubierta con Teflón (VWR número de pieza 58948-230, aproximadamente 1 pulgada de longitud con 3/8 pulgadas de diámetro, sección transversal octogonal, VWR International, West Chester, PA 19380) en el vaso de precipitado, donde se sedimenta en el fondo de forma natural. Se agita la muestra usando un agitador magnético 15 multipunto Variomag® (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemania) ajustado a 800 revoluciones por minuto. Esta agitación comienza no más de 5 minutos antes de la adición de sólidos y continúa de forma constante durante al menos 30 minutos después de añadir los sólidos. Se pesa una muestra de sólido de TPA en bruto o purificadas que suman 250 miligramos en una bandeja de pesada de muestras no adherente. En el instante de partida designado como  $t = 0$ , se vierten los sólidos pesados todos de una vez en el THF agitado, y al mismo tiempo se pone en marcha un temporizador. Si se lleva a cabo de forma adecuada, el THF humidifica muy rápidamente los sólidos y forma una suspensión diluida y bien agitada en 5 segundos. Posteriormente, las muestras de esta mezcla se obtienen en los siguientes instantes, 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. Cada pequeña muestra se retira de la mezcla diluida y bien agitada usando una nueva jeringa desechable (Becton, Dickinson and Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Inmediatamente después de la retirada del vaso de precipitado, se evacuan con rapidez aproximadamente 2 mililitros de muestra de líquido transparente mediante un nuevo filtro de jeringa no usado (25 mm de diámetro, 0,45 micrómetros, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) en un nuevo vial de muestras de vidrio etiquetado. La duración de cada operación de llenado de la jeringa, colocación del filtro y evacuación en un vial de muestras es correctamente inferior a aproximadamente 5 segundos, y este intervalo se inicia y se termina, de forma apropiada, en aproximadamente 3 segundos a ambos lados del tiempo de muestreo objetivo. En aproximadamente cinco minutos después de cada llenado, se cierran los viales de muestras con tapón y se mantienen a temperatura aproximadamente constante hasta la realización del siguiente análisis químico. Después de tomar la muestra final en un tiempo de 30 minutos después de  $t = 0$ , se analizan las dieciséis muestras para determinar la cantidad de TPA disuelto usando un procedimiento HPLC-DAD generalmente tal como se describe en otro lugar de la presente descripción. Sin embargo, en la presente prueba, los patrones de calibrado y los resultados comunicados se basan en miligramos de TPA disuelto por gramo de disolvente de THF (en lo sucesivo "ppm en THF"). Por ejemplo, si la totalidad de los 250 miligramos de sólidos fueran de TPA muy puro y si toda esta cantidad se disolviera completamente en los 250 gramos de disolvente de THF antes de la toma de una muestra en particular, la concentración medida correctamente sería de aproximadamente 1.000 ppm en THF.

Cuando el CTA de acuerdo con la presente invención se somete a la prueba de disolución con el tiempo descrita anteriormente, se prefiere que una muestra tomada un minuto después de  $t = 0$  se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 500 ppm en THF, más preferentemente a al menos 600 ppm en THF. Para una muestra tomada dos minutos después de  $t = 0$ , se prefiere que el CTA de acuerdo con la presente invención se disuelva hasta una concentración de al menos aproximadamente 700 ppm en THF, más preferentemente a al menos 750 ppm en THF. Para una muestra tomada cuatro minutos después de  $t = 0$ , se prefiere que el CTA de acuerdo con la presente invención se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 840 ppm en THF, más preferentemente a al menos 880 ppm en THF.

Los autores de la invención han encontrado que un modelo de crecimiento exponencial negativo relativamente simple resulta útil para describir la dependencia con el tiempo de todo el conjunto de datos obtenido de una prueba de disolución con el tiempo completa, con independencia de cuál sea la complejidad de las muestras de partículas y el proceso de disolución. La forma de la ecuación, en lo sucesivo el "modelo de disolución con el tiempo", es la siguiente:

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

donde

$t$  = tiempo en unidades de minutos;

$S$  = solubilidad, en unidades de ppm en THF, en el instante  $t$ ;

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

$A$ ,  $B$  = constantes de regresión en unidades de ppm en THF, donde  $A$  se relaciona principalmente con la rápida disolución de las partículas más pequeñas en tiempos muy breves, y donde la suma de  $A + B$  se relaciona principalmente con 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 reducir al mínimo la suma de los cuadrados de los errores entre los puntos de datos reales y los valores del modelo correspondientes, un procedimiento que suele denominarse ajuste de "mínimos cuadrados". Un paquete de software preferido para ejecutar esta regresión de datos es JMP Release 5.1.2 (SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC 27513).

Cuando se prueba el CTA de acuerdo con la presente invención con la prueba de disolución con el tiempo y se ajusta al modelo de disolución con el tiempo descrito anteriormente, se prefiere que el CTA tenga una constante de tiempo " $C$ " mayor que aproximadamente 0,5 minutos recíprocos, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,6 minutos recíprocos y con la máxima preferencia mayor que 0,7 minutos recíprocos.

Las FIG. 33A y 33B ilustran una partícula de CTA convencional formada por un proceso de oxidación convencional a alta temperatura en un reactor en depósitos en agitación continua (RDAC). La FIG. 33A muestra la partícula de CTA convencional con un aumento de 500 veces, mientras que la FIG. 33B lo amplía y muestra la partícula de CTA con un aumento de 2.000 veces. Una comparación visual de las partículas de CTA de la invención ilustradas en las FIG. 32A y 32B y la partícula de CTA convencional ilustrada en las FIG. 33A y 33B muestra que la partícula de CTA

convencional tiene mayor densidad, menor área superficial, menor porosidad y mayor tamaño de partícula que las partículas de CTA de la invención. De hecho, la CTA convencional representada en las FIG. 33A y 33B tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 205 micrómetros y un área superficial BET de aproximadamente 0,57 m<sup>2</sup>/g.

5 La FIG. 34 ilustra un proceso convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). En el proceso de PTA convencional, se oxida para-xileno parcialmente en un reactor de oxidación de alta temperatura con agitación mecánica (700). Una suspensión que comprende CTA se retira del reactor (700) y después se purifica en un sistema de purificación (702). El producto de PTA del sistema de purificación (702) se introduce en un sistema de separación (706) para la separación y el secado de las partículas de PTA. El sistema de purificación (702) representa una gran parte de los costes asociados con la producción de partículas de PTA por procedimientos convencionales. El sistema de purificación (702) incluye generalmente un sistema de adición de agua/intercambio (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 de agua/intercambio (708), una parte sustancial de las aguas madres se desplaza con agua. Después de la adición de agua, la suspensión de agua/CTA se introduce en el sistema de disolución (710) donde la mezcla de agua/CTA se calienta hasta que las partículas de CTA se disuelven totalmente en el agua. Después de la disolución de CTA, la solución de CTA en agua se somete a hidrogenación en el sistema de hidrogenación (712). El efluente hidrogenado del sistema de hidrogenación (712) se somete a continuación a tres etapas de cristalización en los recipientes de cristalización (704a,b,c), seguido por separación de PTA en el sistema de separación (706).

20 La FIG. 35 ilustra un proceso mejorado proceso para producir PTA que emplea un reactor de oxidación de columna de burbujas (800) configurado de acuerdo con una realización de la presente invención. Una suspensión inicial que comprende partículas sólidas de CTA y aguas madres líquidas se retira del reactor (800). Normalmente, la suspensión inicial puede contener un intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50% en peso de partículas de CTA sólidas, equilibrado con aguas madres líquidas. Las partículas de CTA sólidas presentes en la suspensión inicial contienen normalmente al menos aproximadamente 400 ppmp de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), más normalmente al menos aproximadamente 800 ppmp de 4-CBA y con la máxima normalidad en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmp de 4-CBA. La suspensión inicial retirada del reactor (800) se introduce en un 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 a partir del sistema de purificación (802) y se somete a separación y secado en un sistema de separación (804) para producir así partículas de ácido tereftálico sólido más puro que comprende menos de aproximadamente 400 ppmp de 4-CBA, más preferentemente menos de aproximadamente 250 ppmp de 4-CBA y con la máxima preferencia en el intervalo de 10 a 200 ppmp de 4-CBA.

35 El sistema de purificación (802) del sistema de producción de PTA ilustrado en la FIG. 35 proporciona una serie de ventajas con respecto al sistema de purificación (802) del sistema del estado de la técnica ilustrado en la FIG. 34. Preferentemente, el sistema de purificación (802) incluye generalmente un sistema de intercambio de aguas madres (806), un digestor (808) y un cristizador único (810). En el sistema de intercambio de aguas madres (806), al menos aproximadamente el 50% en peso de las aguas madres presentes en la suspensión inicial es sustituido por un disolvente de sustitución nuevo para proporcionar así una suspensión de intercambio de disolvente que comprende las partículas de CTA y el disolvente de sustitución. La suspensión de intercambio de disolvente que sale del sistema de intercambio de aguas madres (806) se introduce en el digestor (o reactor de oxidación secundario) (808). En el digestor (808) se lleva a cabo una reacción de oxidación secundaria a temperaturas ligeramente superiores a las que se usaron en la reacción de oxidación inicial/primaria realizada en el reactor de columna de burbujas (800). Tal como se expone anteriormente, la alta área superficial, el pequeño tamaño de partícula y la baja densidad de las partículas de CTA producidas en el reactor (800) provocan el atrapamiento de impurezas en las partículas de CTA que quedan a disposición para oxidación en el digestor (808) sin requerir la disolución completa de las partículas de CTA en el digestor (808). Así, la temperatura en el digestor (808) puede ser inferior a muchos procesos similares del estado de la técnica. La oxidación secundaria llevada a cabo en el digestor (808) reduce preferentemente la concentración de 4-CBA en el CTA en al menos 200 ppmp, más preferentemente al menos aproximadamente 400 ppmp y con la máxima preferencia en el intervalo de 600 a 6.000 ppmp. Preferentemente, la temperatura de oxidación secundaria en el digestor (808) es de al menos aproximadamente 10 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor de columna de burbujas 800, más preferentemente aproximadamente 20 a aproximadamente 80 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800) y con la máxima preferencia 30 a 50 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800). La temperatura de oxidación secundaria está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 240 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 180 a aproximadamente 220 °C y con la máxima preferencia en el intervalo de 190 a 210 °C. El producto purificado del digestor (808) requiere una única etapa de cristalización en el cristizador (810) antes de la separación en el sistema de separación (804). Las técnicas de oxidación/digestión secundarias adecuadas se exponen en mayor detalle en la solicitud de patente de EE. UU. nº publicación 2005/0.065.373.

El ácido tereftálico (es decir, PTA) producido por el sistema ilustrado en la FIG. 35 está formado preferentemente por partículas de PTA que tienen un tamaño de partícula medio de al menos aproximadamente 40 micrómetros, más

preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 micrómetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 60 a 200 micrómetros. Las partículas de PTA tienen preferentemente un área superficial BET media inferior a aproximadamente 0,25 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 m<sup>2</sup>/g y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,01 a 0,18 m<sup>2</sup>/g. El PTA producido por el sistema ilustrado en la FIG. 35 es adecuado para su uso como materia prima en la preparación de PET. Normalmente, el PET se prepara a través de esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol, seguido por policondensación. Preferentemente, el ácido tereftálico producido por una realización de la presente invención se emplea como alimentación al proceso PET de reactor de tuberías descrito en la solicitud de patente de EE. UU. n.º serie 10/013.318, presentada el 7 de diciembre de 2001, cuya descripción completa se incorpora en la presente memoria descriptiva como referencia.

Las partículas de CTA con la morfología preferida divulgada en la presente memoria descriptiva son útiles especialmente 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 una amplia gama de otros procesos posteriores que implican la disolución y/o la reacción química de las partículas. Estos procesos posteriores adicionales incluyen, pero no se limitan a, la reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo para formar compuestos de éster, especialmente la reacción de CTA con metanol para formar tereftalato de dimetilo y ésteres de impurezas; la reacción con al menos un diol para formar compuestos de monómeros y/o polímeros de ésteres, especialmente la reacción de CTA con etilenglicol para formar tereftalato de polietileno (PET); y la disolución total o parcial en disolventes, lo que incluye, pero no se limita a, agua, ácido acético y N-metil-2-pirrolidona, que puede incluir su procesamiento posterior, lo que incluye, pero no se limita a, reprecipitación de un ácido tereftálico más puro y/o reducción química selectiva de grupos carbonilo distintos de los grupos de ácido carboxílico. Notablemente se incluye 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.

Los autores de la invención también contemplan que las partículas de CTA que tienen las propiedades preferidas divulgadas en la presente memoria descriptiva pueden producirse a partir de partículas de CTA no conformes con las propiedades preferidas divulgadas en la presente memoria descriptiva (partículas de CTA no conformes) por medios que incluyen, pero no se limitan a, cominución mecánica de partículas de CTA no conformes y disolución total o parcial de partículas de CTA no conformes seguido por reprecipitación total o parcial.

De acuerdo con una realización, se proporciona un proceso para oxidar parcialmente un compuesto oxidable aromático con uno o más tipos de ácido carboxílico aromático donde la pureza de la parte del disolvente de la alimentación (es decir, la "alimentación de disolvente") y la pureza de la parte del compuesto oxidable de la alimentación (es decir, la "alimentación del compuesto oxidable") están controladas dentro de ciertos intervalos especificados más adelante. Junto con otras realizaciones, esto permite que la pureza de la fase líquida y, si está presente, la fase sólida y la fase de suspensión combinada (es decir, sólido más líquido) del medio de reacción sea controlada en determinados intervalos preferidos, que se exponen más adelante.

Con respecto a la alimentación de disolvente, se sabe cómo oxidar uno o varios compuestos oxidables aromáticos para producir un ácido carboxílico aromático donde la alimentación de disolvente introducido 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. Análogamente, se sabe cómo realizar la oxidación de compuesto oxidable aromático en ácido carboxílico aromático donde el disolvente que sale del medio de reacción se separa del ácido carboxílico aromático producido y después se recicla al medio de reacción como disolvente de alimentación, principalmente por motivos de coste de fabricación. Este reciclado del disolvente provoca la acumulación con el tiempo de ciertas impurezas de alimentación y subproductos del proceso en el disolvente reciclado. En la técnica se conocen varios medios para ayudar a purificar el disolvente reciclado antes de la reintroducción en el medio de reacción. En general, un mayor grado de purificación del disolvente reciclado conduce a un coste de fabricación significativamente mayor que un grado de purificación menor por medios similares. Una realización de la presente invención se refiere a la comprensión y a la definición de los intervalos preferidos de un gran número de impurezas en la alimentación de disolvente, muchas de las cuales se cree que son en gran medida benignas, con el fin de encontrar un equilibrio óptimo entre el coste de fabricación global y la pureza global de los productos.

La "alimentación de disolvente reciclado" se define en la presente memoria descriptiva como la alimentación de disolvente que comprende al menos aproximadamente el 5% en peso de masa que ha pasado anteriormente a través de un medio de reacción que contiene uno o más compuestos oxidables aromáticos que se someten a oxidación parcial. Por motivos de inventario del disolvente y de tiempo en la corriente en una unidad de fabricación, es preferible que las partes de disolvente reciclado pasen a través del medio de reacción al menos una vez al día de funcionamiento, más preferentemente al menos una vez al día durante al menos siete días consecutivos de operación y con la máxima preferencia al menos una vez al día durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento. Por motivos económicos, es preferible que al menos aproximadamente el 20% en peso de la alimentación de disolvente en el medio de reacción de la presente invención sea disolvente reciclado, más preferentemente al menos aproximadamente el 40% en peso, más preferentemente todavía al menos

aproximadamente el 80% en peso y con la máxima preferencia al menos el 90% en peso.

Los autores de la invención han descubierto que, por motivos de actividad de reacción y en consideración de las impurezas metálicas que quedan en el producto de oxidación, las concentraciones de metales multivalentes seleccionados en la alimentación de disolvente reciclado están preferentemente en los intervalos que se especifican inmediatamente a continuación. La concentración de hierro en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y con la máxima preferencia entre 0 y 8 ppmp. La concentración de níquel en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y con la máxima preferencia entre 0 y 8 ppmp. La concentración de cromo en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y con la máxima preferencia entre 0 y 8 ppmp. La concentración de molibdeno en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 75 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp y con la máxima preferencia entre 0 y 4 ppmp. La concentración de titanio en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 75 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp y con la máxima preferencia entre 0 y 4 ppmp. La concentración de cobre en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 4 ppmp y con la máxima preferencia entre 0 y 1 ppmp. Otras impurezas metálicas están presentes también normalmente en el disolvente reciclado, generalmente variando en los niveles inferiores en proporción con uno o más de los metales enumerados anteriormente. El control de los metales enumerados anteriormente en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas metálicas en niveles adecuados.

Estos metales pueden aparecer como impurezas en cualquiera de las alimentaciones del proceso de entrada (por ejemplo, en compuesto oxidable, disolvente, oxidante y compuestos de catalizador de entrada). Alternativamente, los metales pueden aparecer como productos de corrosión de cualquiera de las unidades del 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 el seguimiento apropiados de la pureza de diversas alimentaciones y el uso apropiado de materiales de construcción, lo que incluye, pero no se limita a, muchas calidades comerciales de titanio y de aceros inoxidables incluidas las calidades conocidas como aceros inoxidables dúplex y aceros inoxidables ricos en molibdeno.

Los autores de la invención han descubierto también intervalos preferidos para compuestos aromáticos seleccionados en el disolvente reciclado. Entre ellos se incluyen compuestos precipitados y disueltos en el disolvente reciclado.

Sorprendentemente, incluso el producto precipitado (por ejemplo, TPA) a partir de una oxidación parcial de para-xileno es un contaminante que debe manejarse en el disolvente reciclado. Debido a que existen intervalos sorprendentemente preferidos para los niveles de sólidos en el medio de reacción, cualquier producto precipitado en la alimentación de disolvente se resta directamente de la cantidad de compuesto oxidable que puede suministrarse de forma concertada. Además, se ha descubierto que el suministro de sólidos de TPA precipitados en el disolvente reciclado a niveles elevados influye adversamente en el carácter de las partículas formadas en el medio de oxidación de precipitación, lo que conduce a un carácter indeseable en las operaciones corriente abajo (por ejemplo, filtrado del producto, lavado del disolvente, digestión oxidativa de producto en bruto, disolución de producto en bruto para su procesamiento posterior, y así sucesivamente). Otra característica no deseable de los sólidos precipitados en la alimentación de disolvente reciclado es que a menudo contienen niveles muy elevados de impurezas precipitadas, en comparación con las concentraciones de impurezas en el grueso de los sólidos dentro de las suspensiones de TPA a partir de las cuales se obtiene buena parte del disolvente reciclado. Posiblemente, los niveles elevados de impurezas observados en los sólidos suspendidos en el filtrado reciclado pueden estar relacionados con los tiempos de nucleación para la precipitación de determinadas impurezas desde el disolvente reciclado y/o el enfriamiento del disolvente reciclado, ya sea intencionado o debido a pérdidas ambientales. Por ejemplo, se han observado concentraciones de 2,6-dicarboxifluorenona altamente coloreada y no deseable en niveles muy superiores en los sólidos presentes en disolvente reciclado a 80 °C que las que se observan en sólidos de TPA separados del disolvente reciclado a 160 °C. Análogamente, se han observado concentraciones de ácido isoftálico a niveles muy superiores de sólidos presentes en el disolvente reciclado en comparación con los niveles observados en los sólidos de TPA del medio de reacción. Exactamente el modo en el que se comportan las impurezas precipitadas específicas arrastradas con el disolvente reciclado cuando se reintroducen en el medio de reacción parece variar. Esto depende tal vez de la solubilidad relativa de la impureza en la fase líquida del medio de reacción, tal vez del modo en que se distribuye en capas la impureza precipitada en los sólidos precipitados, y tal vez de la velocidad local de precipitación de TPA con que el sólido vuelve a entrar primero en el medio de reacción. Así, los autores de la invención han encontrado útil controlar el nivel de ciertas impurezas en el disolvente reciclado, tal como se describe más adelante, sin que importe si estas impurezas están presentes en el disolvente reciclado en forma disuelta o son partículas arrastradas en el mismo.

La cantidad de sólidos precipitados presente en el filtrado reciclado se determina por un método gravimétrico del

modo siguiente. Se retira una muestra representativa del suministro de disolvente en el medio de reacción mientras que el disolvente se hace circular en un conducto hacia el medio de reacción. Un tamaño de muestra útil es de aproximadamente 100 gramos capturado en un contenedor de vidrio que tiene aproximadamente 250 mililitros de volumen interno. Antes de ser liberado a presión atmosférica, pero mientras circula de forma continua hacia el contenedor de muestras, el filtrado reciclado se enfría a menos de 100 °C; este enfriamiento tiene la finalidad de limitar la evaporación de disolvente durante el breve intervalo antes de ser cerrado herméticamente en el contenedor de vidrio. Después de la captura de la muestra a presión atmosférica, el contenedor de vidrio se cierra herméticamente de inmediato. A continuación se deja enfriar la muestra a aproximadamente 20 °C mientras está rodeada por aire a aproximadamente 20 °C y sin convección forzada. Después de alcanzar aproximadamente 20 °C, se mantiene la muestra en este estado durante al menos aproximadamente 2 horas. Después, el contenedor cerrado se agita vigorosamente hasta que se obtiene una distribución de sólidos visiblemente uniforme. Inmediatamente después, se añade una barra de agitación magnética al contenedor de muestra y se hace girar a suficiente velocidad para mantener una distribución de sólidos efectivamente uniforme. Se retira una parte alícuota de 10 mililitros del líquido mezclado con sólidos en suspensión mediante pipeta y se pesa. A continuación se separa el grueso de la fase líquida de esta parte alícuota mediante filtrado al vacío, todavía aproximadamente a 20 °C y efectivamente sin pérdida de sólidos. A continuación se secan los sólidos húmedos filtrados a partir de esta parte alícuota, efectivamente sin sublimación de sólidos, y estos sólidos secados se pesan. La relación entre el peso de los sólidos secados y el peso de la parte alícuota de suspensión original es la fracción de sólidos, expresada normalmente como un porcentaje y referida en la presente memoria descriptiva como el contenido de filtrado reciclado de los sólidos precipitados a 20 °C.

Los autores de la invención 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 (por ejemplo, ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido ftálico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo) son sorprendentemente componentes perniciosos. Aunque estos compuestos tienen una actividad química muy reducida en el medio de reacción objeto en comparación con los compuestos oxidables que tienen grupos hidrocarbilo no aromáticos, los autores de la invención han descubierto que estos compuestos experimentan no obstante numerosas reacciones perjudiciales. Así, resulta 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 del compuesto oxidable aromático.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en ácido tereftálico (TPA), los autores de la invención han descubierto que la impureza no deseable y altamente coloreada 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF) es virtualmente indetectable en el medio de reacción y el tubo de descarga del producto cuando los compuestos aromáticos sustituidos en meta están a niveles muy bajos en el medio de reacción. Los autores de la invención han descubierto que cuando las impurezas de ácido isoftálico están presentes en niveles aumentados en la alimentación de disolvente, la formación de 2,7-DCF aumenta casi en proporción directa. Los autores de la invención han descubierto también que cuando existen impurezas de meta-xileno en la alimentación de para-xileno, la formación de 2,7-DCF aumenta de nuevo casi en proporción directa. Además, incluso si la alimentación de disolvente y la alimentación del compuesto oxidable están desprovistas de compuestos aromáticos sustituidos en meta, los autores de la invención han descubierto que se forma algo de ácido isoftálico durante una oxidación parcial típica de para-xileno muy puro, en particular cuando el ácido benzoico está presente en la fase líquida del medio de reacción. Este ácido isoftálico autogenerado puede acumularse con el tiempo, debido a su mayor solubilidad que el TPA en el disolvente que comprende ácido acético y agua, en unidades comerciales que emplean disolvente reciclado. Así, la cantidad de ácido isoftálico en la alimentación de disolvente, la cantidad de meta-xileno en la alimentación del compuesto oxidable aromático y la velocidad de la autocreación de ácido isoftálico en el medio de reacción se consideran apropiadamente en equilibrio entre sí y en equilibrio con cualquier reacción que consume ácido isoftálico. Se ha descubierto que el ácido isoftálico experimenta reacciones de consunción además de la formación de 2,7-DCF, tal como se describe más adelante. Además, los autores de la invención han descubierto que existen otras cuestiones que deben tenerse en cuenta cuando se establecen los intervalos apropiados para las especies aromáticas sustituidas en meta en la oxidación parcial de para-xileno en TPA. Otras impurezas altamente coloreadas e indeseables, tales como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), parecen guardar relación en gran medida con las especies aromáticas disueltas sustituidas en para, que están siempre presentes con la alimentación de para-xileno a la oxidación en fase líquida. Así, la supresión de 2,7-DCF se considera mejor en perspectiva con el nivel de producción de otras impurezas coloreadas.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que la formación de ácido trimelítico aumenta cuando los niveles ácido isoftálico y ácido ftálico ascienden en el medio de reacción. El ácido trimelítico es un ácido carboxílico trifuncional que conduce a la ramificación de cadenas de polímeros durante la producción de PET a partir de TPA. En muchas aplicaciones de PET, los niveles de ramificación deben controlarse en niveles bajos y por ello es preciso controlar el ácido trimelítico en niveles bajos en el TPA purificado. Además de conducir a ácido trimelítico, la presencia de especies sustituidas en meta y sustituidas en orto en el medio de reacción también da lugar a otros ácidos tricarbóxicos (por ejemplo,

1,3,5-tricarboxibenceno). Además, el aumento en la presencia de ácidos tricarbóxicos en el medio de reacción incrementa la cantidad de formación de ácido tetracarboxílico (por ejemplo, 1,2,4,5-tetracarboxibenceno). El control de la producción acumulada de todos los ácidos carboxílicos aromáticos que tienen más de dos grupos ácido carboxílico es un factor en el establecimiento de los niveles preferidos de especies sustituidas en meta y sustituidas en orto en la alimentación de disolvente reciclado, en la alimentación del compuesto oxidable y en el medio de reacción de acuerdo con la presente invención.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que el aumento en los niveles en la fase líquida del medio de reacción de varios ácidos carboxílicos aromáticos disueltos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos conduce directamente al aumento en la producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Este aumento en la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento en oxidante y en compuesto oxidable, el segundo porque muchos de los ácidos carboxílicos aromáticos coproducidos, que por una parte pueden verse como impurezas, por otra parte también tienen valor comercial. Así, la eliminación apropiada de ácidos carboxílicos relativamente solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos de disolvente reciclado tiene un valor económico para prevenir la pérdida de rendimiento de compuesto oxidable aromático 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 en TPA, los autores de la invención han descubierto que la formación de 2,5,4'-tricarboxibifenilo es aparentemente inevitable. El 2,5,4'-tricarboxibifenilo es un ácido tricarbóxico aromático formado por el acoplamiento de dos anillos aromáticos, tal vez por el acoplamiento de una especie aromática sustituida disuelta en para con un radical arilo, tal vez un radical arilo formado por descarboxilación o descarbonilación de una especie aromática sustituida en para. Por suerte, el 2,5,4'-tricarboxibifenilo es producido normalmente a niveles inferiores que el ácido trimelítico y normalmente no conduce a un aumento significativo de las dificultades en la ramificación de moléculas de polímeros durante la producción de PET. Sin embargo, los autores de la invención han descubierto que niveles elevados de 2,5,4'-tricarboxibifenilo en un medio de reacción que comprende la oxidación de productos aromáticos de alquilo de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención conducen a un aumento en los niveles de 2,6-DCF altamente coloreado e indeseable. El aumento de 2,6-DCF se genera posiblemente a partir del 2,5,4'-tricarboxibifenilo por el cierre de los anillos con pérdida de una molécula de agua, aunque el mecanismo exacto de reacción no se conoce con certeza. Si se deja que el 2,5,4'-tricarboxibifenilo, que es más soluble en disolvente que comprende ácido acético y agua que el TPA, se acumule demasiado en el disolvente reciclado, las tasas de conversión en 2,6-DCF pueden hacerse inaceptablemente grandes.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que ácidos carboxílicos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico) conducen generalmente a una ligera supresión de la actividad química del medio de reacción cuando está presente en la fase líquida en concentración suficiente.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que muy a menudo la precipitación no es ideal (es decir, no está en equilibrio) con respecto a las concentraciones relativas de diferentes especies químicas en la fase sólida y en la fase líquida. Tal vez, esto se deba a que la velocidad de precipitación es muy rápida para las velocidades de reacción de espacio-tiempo preferidas en la presente memoria descriptiva, lo que conduce a una coprecipitación de impurezas no ideal, o incluso a la oclusión. Así, cuando se desea limitar la concentración de ciertas impurezas (por ejemplo, ácido trimelítico y 2,6-DCF) en TPA en bruto, debido a la configuración de las operaciones en unidades corriente abajo, es preferible controlar su concentración en la alimentación de disolvente así como su tasa de generación en el medio de reacción.

Por ejemplo, los autores de la invención han descubierto que los compuestos de benzofenona (por ejemplo, 4,4'-dicarboxibenzofenona y 2,5,4'-tricarboxibenzofenona) preparados durante la oxidación parcial de para-xileno tienen efectos no deseables en un medio de reacción PET aun cuando los compuestos de benzofenona no están tan coloreados en TPA de por sí como las fluorenonas y las antraquinonas. En consecuencia, es deseable limitar la presencia de benzofenonas y precursores seleccionados en disolvente reciclado y en la alimentación del compuesto oxidable. Además, los autores de la invención han descubierto que la presencia de niveles de ácido benzoico elevados, ya se admitan en disolvente reciclado o se formen en el medio de reacción, conduce a tasas elevadas de producción de 4,4'-dicarboxibenzofenona.

En la revisión, los autores de la invención han descubierto y cuantificado suficientemente una matriz sorprendente de reacciones para compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos que están presentes en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA. Recapitulando tan solo el caso único del ácido benzoico, los autores de la invención han descubierto que un aumento en los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción de ciertas realizaciones de la presente invención conduce a un aumento importante de la producción del altamente coloreado e indeseable ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, a un aumento importante de los niveles de 4,4'-dicarboxibifenilo, a un aumento en los niveles de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a una ligera supresión de la actividad

química de la oxidación pretendida de para-xileno y a un aumento en los niveles de óxidos de carbono y las pérdidas de rendimiento consiguientes. Los autores de la invención han descubierto que el aumento en los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción también conduce a un aumento en la producción de ácido isoftálico y ácido ftálico, cuyos niveles están controlados de forma deseable en bajos intervalos de acuerdo con aspectos similares de la presente invención. El número y la importancia de las reacciones que afectan al ácido benzoico son tal vez todavía más sorprendentes dado que algunos autores de invenciones recientes contemplan el uso de ácido benzoico en lugar de ácido acético como componente primario del disolvente (véase, por ejemplo, patente de EE. UU. nº 6.562.997). Además, los autores de la presente invención han observado que el ácido benzoico se autogenera durante la oxidación de para-xileno a tasas que son bastante importantes en relación con su formación de impurezas, tales como tolueno y etilbenceno, encontradas comúnmente en la alimentación del compuesto oxidable que comprende para-xileno de pureza comercial.

Por otra parte, los autores de la invención han descubierto escaso valor en la regulación adicional de la composición de disolvente reciclado en lo que se refiere a la presencia de compuesto oxidable aromático y en lo relativo a los productos intermedios de reacción aromáticos, donde los dos retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos y son también relativamente solubles en el disolvente reciclado. En general, estos compuestos son suministrados o bien se crean en el medio de reacción a velocidades sustancialmente mayores que su presencia en el disolvente reciclado; y la tasa de consumo de estos compuestos en el medio de reacción es suficientemente elevada, reteniendo uno o más grupos hidrocarbilo no aromáticos, para limitar de forma apropiada su acumulación en el disolvente reciclado. Por ejemplo, durante la oxidación parcial de para-xileno en un medio de reacción multifase, el para-xileno se evapora en una magnitud limitada junto con grandes cantidades de disolvente. Cuando este disolvente evaporado sale del reactor como parte del gas desprendido y se condensa para su recuperación como disolvente reciclado, una parte sustancial del para-xileno evaporado se condensa también en él. No es necesario limitar la concentración de este para-xileno en disolvente reciclado. Por ejemplo, si el disolvente se separa de los sólidos tras la suspensión que sale de un medio de reacción de oxidación de para-xileno, este disolvente recuperado contendrá una concentración similar de ácido para-toluico disuelto al presente en el punto de eliminación del medio de reacción. Aunque puede ser importante limitar la concentración estacionaria de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción, véase más adelante, no es necesario regular por separado el ácido para-toluico en esta parte de disolvente reciclado debido a su relativamente buena solubilidad y a su baja velocidad de flujo de masa con respecto a la creación de ácido para-toluico en el medio de reacción. Análogamente, los autores de la invención han descubierto pocas razones para limitar las concentraciones en disolvente reciclado de compuestos aromáticos con sustituyentes de metilo (por ejemplo, ácidos toluicos), aldehídos aromáticos (por ejemplo, tereftaldehído), de compuestos aromáticos con sustituyentes de hidroximetilo (por ejemplo, ácido 4-hidroximetilbenzoico) y de compuestos aromáticos bromados que retienen al menos un grupo hidrocarbilo no aromático (por ejemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico) por debajo de las encontradas inherentemente en la fase líquida que sale del medio de reacción que tiene lugar en la oxidación parcial de xileno de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención. Sorprendentemente, los autores de la invención han descubierto también que tampoco es necesario regular en disolvente reciclado la concentración de fenoles seleccionados producidos intrínsecamente durante la oxidación parcial de xileno, ya que estos compuestos se crean y se destruyen en el medio de reacción a velocidades muy superiores a su presencia en el disolvente reciclado. Por ejemplo, los autores de la invención han descubierto que el ácido 4-hidroxibenzoico tiene efectos relativamente reducidos en la actividad química en las realizaciones preferidas de la presente invención cuando se suministra conjuntamente a velocidades de más de 2 gramos de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 kilogramo de para-xileno, muy por encima de la presencia natural en disolvente reciclado, a pesar de que en otras fuentes se ha referido como un tóxico importante en un medio de reacción similar (véase, por ejemplo, W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) p. 81).

Así, existen numerosas reacciones y numerosas consideraciones en el establecimiento de los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la alimentación de disolvente tal como se describe actualmente. Estos descubrimientos se enuncian en términos de la composición media en peso agregada de todas las corrientes de disolvente que se suministran al medio de reacción durante el transcurso de un periodo de tiempo establecido, preferentemente un día, más preferentemente una hora y con la máxima preferencia un minuto. Por ejemplo, si una alimentación de disolvente circula sustancialmente de forma continua con una composición de 40 ppmp de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 7 kilogramos por minuto, una segunda alimentación de disolvente circula sustancialmente de forma continua con una composición de 2.000 ppmp de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 10 kilogramos por minuto, y no existen otras corrientes de disolventes de alimentación que entren en el medio de reacción, y después la composición media en peso agregada de la alimentación de disolvente se calcula como  $(40 * 7 + 2.000 * 10) / (7 + 10) = 1.193$  ppmp de ácido isoftálico. Es significativo el hecho de que el peso de cualquier alimentación del compuesto oxidable o de cualquier alimentación de oxidante que tal vez estén mezcladas con la alimentación de disolvente antes de entrar en el medio de reacción no se consideren en el cálculo de la composición media en peso agregada de la alimentación de disolvente.

La Tabla 1, mostrada a continuación, recoge los valores preferidos para ciertos componentes en la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción. Los componentes de la alimentación de disolvente enumerados en la Tabla 1 son los siguientes: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-

dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totales que incluyen otras fluorenonas no recogidas 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 mostrada a continuación proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención.

**TABLA 1 – Componentes de suministro de disolvente introducidos en el medio de reacción**

Identificación de componente	Ctd. preferida (ppmp)	Ctd. más preferida (ppmp)	La ctd. 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 presentes normalmente en disolvente reciclado, que varía generalmente en niveles todavía inferiores y/o en proporción con uno o más de los compuestos aromáticos divulgados. Los procedimientos para controlar los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrán normalmente otras impurezas aromáticas en niveles adecuados.

Cuando se usa bromo en el medio de reacción, se conoce la existencia de un gran número de formas iónicas y orgánicas en un equilibrio dinámico. Estas diversas formas de bromo tienen diferentes características de estabilidad una vez que salen del medio de reacción y pasan a través de diversas operaciones unitarias relativas al disolvente reciclado. Por ejemplo, el ácido alfa-bromo-para-toluico puede persistir como tal en algunas condiciones o bien puede hidrolizarse rápidamente en otras condiciones para formar ácido 4-hidroximetilbenzoico y bromuro de hidrógeno. Es preferible que al menos aproximadamente el 40% en peso, más preferible que al menos aproximadamente el 60% en peso, y con la máxima preferencia que al menos aproximadamente el 80% en peso de la masa total de bromo presente en la alimentación de disolvente agregado al medio de reacción se encuentre en una o más de las siguientes formas químicas: bromo iónico, ácido alfa-bromo-para-toluico y ácido bromoacético.

Aunque la importancia y el valor de controlar la pureza media en peso agregada de la alimentación de disolvente en los intervalos deseados divulgados de la presente invención no se ha descubierto y/o divulgado anteriormente, los medios adecuados para controlar la pureza de la alimentación de disolvente pueden reunirse a partir de diversos procedimientos ya conocidos en la técnica. En primer lugar, cualquier disolvente evaporado del medio de reacción es normalmente de pureza adecuada siempre que el líquido o los sólidos del medio de reacción no sean arrastrados junto con el disolvente evaporado. La alimentación de gotas de disolvente de reflujo en el gas desprendido que se desacopla del espacio por encima del medio de reacción, tal como se describe en la presente memoria descriptiva, limita de forma apropiada dicho arrastre; y el disolvente reciclado de pureza adecuada con respecto al compuesto aromático puede condensarse a partir de dicho gas desprendido. En segundo lugar, la más difícil y costosa purificación de la alimentación de disolvente reciclado se refiere normalmente al disolvente tomado del medio de

reacción en forma líquida y al disolvente que posteriormente entra en contacto con las fases líquida y/o sólida del medio de reacción retirado del recipiente de reacción (por ejemplo, disolvente reciclado obtenido de un filtro en el que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado obtenido de una centrifuga en la que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado tomado de una operación de cristalización, y así sucesivamente). Sin embargo, en la técnica se conocen también medios para efectuar la purificación necesaria de estas corrientes de disolvente reciclado usando una o más descripciones anteriores. Con respecto al control de que los sólidos precipitados en disolvente reciclado estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control adecuados incluyen, pero no se limitan a, sedimentación gravimétrica, filtrado mecánico usando tela de filtro en filtros de correa rotatorios y filtros de tambor rotatorios, filtrado mecánico usando medio de filtro estacionario en recipientes de presión, hidrociclones y centrifugas. Con respecto al control para que las especies aromáticas disueltas en disolvente reciclado estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control incluyen, pero no se limitan a, los divulgados en la patente de EE. UU. n° 4.939.297 y la solicitud de patente de EE. UU. n° publicación 2005-0.038.288. Sin embargo, ninguna de estas invenciones anteriores descubrieron y divulgaron los niveles preferidos de pureza en la alimentación de disolvente agregada tal como se describe en la presente memoria descriptiva. Al contrario, estas invenciones anteriores simplemente proporcionaron medios para purificar corrientes seleccionadas y parciales de disolvente reciclado sin deducir los valores óptimos de la presente invención de la composición de la alimentación de disolvente media en peso agregada al medio de reacción.

En referencia de nuevo a la pureza de la alimentación de compuesto oxidable, se sabe que ciertos niveles de ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico están presentes y son tolerables a bajos niveles en TPA purificado usado para la producción de polímeros. Por otra parte, se sabe que estas especies son relativamente más solubles en muchos disolventes y pueden eliminarse ventajosamente del TPA purificado por procesos de cristalización. Sin embargo, a partir de una realización de la invención divulgada en la presente memoria descriptiva, se sabe ahora que el control del nivel de varias especies aromáticas relativamente solubles, lo que incluye en particular ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico, en la fase líquida del medio de reacción es sorprendentemente importante para controlar el nivel de compuestos aromáticos policíclicos y coloreados creados en el medio de reacción, para controlar los compuestos con más de 2 funciones de ácido carboxílico por molécula, para controlar la actividad de reacción en el medio de reacción de oxidación parcial y para controlar pérdidas de rendimiento de oxidante y de compuesto aromático.

En la técnica se sabe que el ácido isoftálico, el ácido ftálico y el ácido benzoico se forman en el medio de reacción del modo siguiente. La impureza de la alimentación de meta-xileno se oxida en buena conversión y rendimiento en IPA. La impureza de alimentación de orto-xileno se oxida en buena conversión y rendimiento en ácido ftálico. Las impurezas de alimentación de etilbenceno y tolueno se oxidan en buena conversión y rendimiento en ácido benzoico. Sin embargo, los autores de la invención han observado que se forman también cantidades importantes 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, descarbonilación, la reorganización de los estados de transición y la adición de radicales metilo y carbonilo en anillos aromáticos.

En la determinación de los intervalos preferidos de impurezas en la alimentación de compuesto oxidable son relevantes muchos factores. Cualquier impureza en la alimentación se traduce probablemente en una pérdida directa de rendimiento y en un coste de purificación del producto si los requisitos de pureza del producto oxidado son suficientemente estrictos (por ejemplo, en un medio de reacción para oxidación parcial de para-xileno, el tolueno y el etilbenceno presentes normalmente en para-xileno de pureza comercial conducen a ácido benzoico, y este ácido benzoico se elimina en gran medida del TPA más comercial). Cuando el producto de oxidación parcial de una impureza de la alimentación participa en reacciones adicionales, factores distintos que la simple pérdida de rendimiento y la eliminación se convierten en apropiados cuando se considera la magnitud del coste de purificación de la alimentación en que se incurre (por ejemplo, en un medio de reacción para oxidación parcial de para-xileno, el etilbenceno conduce a ácido benzoico y el ácido benzoico conduce posteriormente a un ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente coloreado, a ácido isoftálico, a ácido ftálico y a un aumento de los óxidos de carbono, entre otros). Cuando el medio de reacción autogenera cantidades adicionales de una impureza por mecanismos químicos no relacionados directamente con las impurezas de la alimentación, el análisis se hace todavía más complejo (por ejemplo, en un medio de reacción para la oxidación parcial de para-xileno, el ácido benzoico también se autogenera a partir del para-xileno en sí). Además, el procesamiento corriente abajo del producto de oxidación en bruto puede afectar a las consideraciones sobre la pureza de alimentación preferida. Por ejemplo, el coste de eliminar hasta niveles adecuados una impureza directa (ácido benzoico) y las posteriores impurezas (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenona-2-carboxílico y así sucesivamente) puede ser uno y el mismo, puede ser diferente para cada caso y puede ser diferente de los requisitos de la eliminación de una impureza en gran medida no relacionada (por ejemplo, producto de oxidación 4-CBA incompleto en la oxidación de para-xileno en TPA).

Se prefieren los siguientes intervalos de pureza de la alimentación descrita de para-xileno donde el para-xileno se suministra con disolvente y oxidante a un medio de reacción para su oxidación parcial con el fin de producir TPA. Estos intervalos son más preferidos en el proceso de producción de TPA que tiene etapas posteriores a la oxidación

- para la eliminación de las impurezas del medio de reacción distintas del oxidante y el disolvente (por ejemplo, metales catalizadores). Estos intervalos siguen siendo más preferidos en los procesos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA (por ejemplo, por conversión de CTA en tereftalato de dimetilo más ésteres de impurezas y la posterior separación del éster metílico de 4-CBA por destilación, mediante procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA, por procedimientos de hidrogenación para convertir 4-CBA en ácido para-toluico, que después se separa por procedimientos de cristalización parcial). Estos intervalos son más preferidos en procesos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA por procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA.
- Usando el nuevo conocimiento de intervalos preferidos de compuestos aromáticos reciclados y las cantidades relativas de los compuestos aromáticos formados directamente a partir de la oxidación de impurezas de alimentación en comparación con otras vías químicas intrínsecas, se han descubierto intervalos mejorados para impurezas para para-xileno impuro que se suministra a un proceso de oxidación parcial para la producción de TPA. La Tabla 2, mostrada a continuación, proporciona valores preferidos para la cantidad de meta-xileno, orto-xileno y etilbenceno + tolueno en la alimentación de para-xileno.

**TABLA 2 – Componentes de suministro de para-xileno impuro**

Identificación de componente	Ctd. preferida (ppmp)	Ctd. más preferida (ppmp)	La ctd. más preferida (ppmp)
meta-xileno	20 - 800	50 - 600	100 - 400
orto-xileno	10 - 300	20 - 200	30 - 100
etilbenceno + tolueno*	20 - 700	5 - 500	100 - 300
total	50 - 900	100 - 800	200 - 700

\* La especificación para etilbenceno + tolueno se ofrece por separado y en forma de suma

- Los expertos en la materia reconocerán ahora que las impurezas anteriores dentro del para-xileno impuro pueden tener su mayor efecto en el medio de reacción después de que sus productos de oxidación parcial se han acumulado en el disolvente reciclado. Por ejemplo, el suministro de la cantidad superior del intervalo más preferido de meta-xileno, 400 ppmp, producirá de inmediato aproximadamente 200 ppmp de ácido isoftálico en la fase líquida del medio de reacción cuando se maneja con aproximadamente el 33% en peso de sólidos en el medio de reacción. Este valor se compara con una entrada desde la cantidad superior del intervalo más preferido para ácido isoftálico en disolvente reciclado de 400 ppmp que, después de permitir la evaporación típica del disolvente para enfriar el medio de reacción, se eleva a aproximadamente 1.200 ppmp de ácido isoftálico en la fase líquida del medio de reacción. Así, es la acumulación de productos de oxidación parcial con el tiempo en el disolvente reciclado la que representa el impacto más probable de las impurezas de meta-xileno, orto-xileno, etilbenceno y tolueno en la alimentación de para-xileno impuro. En consecuencia, se prefiere que los intervalos anteriores de impurezas en la alimentación de para-xileno impuro se mantengan durante al menos la mitad de cada día de operación de cualquier medio de reacción de oxidación parcial en una unidad de fabricación en particular, más preferentemente durante al menos tres cuartos de cada día durante al menos siete días consecutivos de operación y con la máxima preferencia cuando las medias ponderadas en masa de la composición de alimentación de para-xileno impura están dentro de los intervalos preferidos durante al menos 30 días consecutivos de operación.

- Los medios para obtener para-xileno impuro de pureza preferida son ya conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, destilación, procedimientos de cristalización parcial a temperaturas subambiente y procedimientos de cribado molecular usando adsorción selectiva de tamaño de poro. Sin embargo, los intervalos preferidos de pureza especificados en la presente memoria descriptiva son, en su extremo superior, más exigentes y costosos de lo que se practica de forma característica entre proveedores comerciales de para-xileno; y todavía en el extremo inferior, los intervalos preferidos evitan una costosa purificación en exceso de para-xileno para su suministro a un medio de reacción de oxidación parcial mediante el descubrimiento y la descripción de donde los efectos combinados de autogeneración de impurezas a partir del para-xileno en sí y las reacciones de consumo de las impurezas en el medio de reacción se hacen 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 etil-benceno y/o tolueno, la oxidación de estas impurezas puede generar ácido benzoico. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "ácido benzoico generado por impurezas" denotará ácido benzoico obtenido de cualquier fuente distinta del xileno durante la oxidación del xileno.

- Tal como se describe en la presente memoria descriptiva, una parte del ácido benzoico producida durante la oxidación de xileno se obtiene del xileno en sí. Esta producción de ácido benzoico a partir de xileno es distinta además a cualquier parte de producción de ácido benzoico que puede ser ácido benzoico generado por impurezas. Sin verse limitado por ninguna teoría, se cree que el ácido benzoico procede del xileno en el medio de reacción cuando varios productos de oxidación intermedios de xileno se descarboxilan espontáneamente (pérdida de monóxido de carbono) o se decarboxilan (pérdida de dióxido de carbono) para producir así radicales arilo. Estos

radicales arilo pueden extraer entonces un átomo de hidrógeno de una de las muchas fuentes disponibles en el medio de reacción y producen ácido benzoico autogenerado. Con independencia del mecanismo químico, el término "ácido benzoico autogenerado", tal como se usa en la presente memoria descriptiva, denotará ácido benzoico derivado de xileno durante la oxidación de xileno.

5 Como también se divulga en la presente memoria descriptiva, cuando el para-xileno se oxida para producir ácido tereftálico (TPA), la producción de ácido benzoico autogenerado provoca 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 guarda correlación con el incremento de muchas reacciones secundarias no deseables, lo que incluye en particular la generación de compuestos altamente coloreados denominados mono-carboxi-fluorenonas. El ácido benzoico autogenerado también contribuye a la acumulación no deseable de ácido benzoico en el filtrado reciclado lo que eleva aún más la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción. Así, la formación de ácido benzoico autogenerado se reduce al mínimo de forma deseable, pero esto se considera también de forma apropiada simultáneamente con el ácido benzoico generado por impurezas, con factores que influyen en el consumo de ácido benzoico, con factores que corresponden a otras cuestiones relacionadas con la selectividad de la reacción y con el enfoque económico general.

Los autores de la invención han descubierto que la autogeneración de ácido benzoico puede controlarse en niveles bajos mediante la selección apropiada, por ejemplo, de la temperatura, la distribución del xileno y la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción durante la oxidación. Sin desear verse limitado por ninguna teoría, las menores temperaturas y la mejora en la disponibilidad de oxígeno parecen suprimir las tasas de descarboxilación y/o descarboxilación, evitando así el aspecto de la pérdida de rendimiento del ácido benzoico autogenerado. Una suficiente disponibilidad de oxígeno 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 los radicales arilo en ácido benzoico o en ácidos hidroxibenzoicos. Con independencia de los mecanismos químicos, los autores de la invención han descubierto condiciones de reacción que, aunque suficientemente ligeras para reducir la producción de ácido benzoico, son suficientemente intensas para oxidar una alta fracción de la producción de ácido hidroxibenzoico en monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, que se eliminan fácilmente del producto de oxidación.

En una realización preferida, el reactor de oxidación está configurado y accionado de tal manera que la formación de ácido benzoico autogenerado se reduce al mínimo y la oxidación de ácidos hidroxibenzoicos en monóxido de carbono y/o dióxido de carbono se eleva al máximo. Cuando el reactor de oxidación se emplea para oxidar el para-xileno en ácido tereftálico, se prefiere que el para-xileno constituya al menos aproximadamente el 50% en peso del xileno total en la corriente de alimentación introducida en el reactor. Más preferentemente, el para-xileno constituye al menos aproximadamente el 75% en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Más preferentemente todavía, el para-xileno constituye al menos el 95% en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Con la máxima preferencia, el para-xileno constituye sustancialmente la totalidad del xileno total en la corriente de alimentación.

40 Cuando el reactor se emplea para oxidar el para-xileno en ácido tereftálico, se prefiere que la tasa de producción de ácido tereftálico se eleve al máximo, mientras que la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado se reduce al mínimo. Preferentemente, la relación entre la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico y la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico autogenerado es de al menos aproximadamente 500:1, más preferentemente al menos aproximadamente 1.000:1 y con la máxima preferencia al menos 1.500:1. Tal como se verá más adelante, la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción está por debajo de 2.000 ppmp, más preferentemente por debajo de 1.000 ppmp y con la máxima preferencia por debajo de 500 ppmp, dado que estas bajas concentraciones suprimen a tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten el ácido benzoico en otros compuestos.

55 Combinando el ácido benzoico autogenerado y el ácido benzoico generado por impurezas, la relación entre la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico y la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico total es preferentemente de al menos aproximadamente 400:1, más preferentemente al menos aproximadamente 700:1 y con la máxima preferencia al menos 1,100:1. Tal como se verá más adelante, la suma de la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado más ácido benzoico generado por impurezas se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción está por debajo de 2.000 ppmp, más preferentemente por debajo de 1.000 ppmp y con la máxima preferencia por debajo de 500 ppmp, dado que estas bajas concentraciones suprimen a tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten el ácido benzoico en otros compuestos.

60 Tal como se describe en la presente memoria descriptiva, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento en la formación de otros muchos compuestos aromáticos, varios de los cuales son impurezas perjudiciales en TPA; y, tal como se describe en la presente memoria descriptiva,

las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento en la formación de gases de óxidos de carbono, cuya formación representa una pérdida de rendimiento en el oxidante y en los compuestos aromáticos y/o el disolvente. Además, se describe ahora que los autores de la invención han descubierto que una parte considerable de este aumento en la formación de otros compuestos aromáticos y de óxidos de carbono procede de reacciones que convierten parte de las moléculas del ácido benzoico en sí, en contraste con el ácido benzoico que cataliza otras reacciones sin ser consumido en sí mismo. En consecuencia, la "generación neta de ácido benzoico" se define en la presente memoria descriptiva como el peso promediado en el tiempo de todo el ácido benzoico que sale del medio de reacción menos el peso promediado en el tiempo de todo el ácido benzoico que entra en el medio de reacción durante el mismo periodo de tiempo. Esta generación neta de ácido benzoico es a menudo positiva, impulsada por las tasas de formación de ácido benzoico generado por impurezas y de ácido benzoico autogenerado. Sin embargo, los autores de la invención han descubierto que la tasa de conversión de ácido benzoico en óxidos de carbono, y en otros varios compuestos, parece aumentar de forma aproximadamente lineal cuando la concentración de ácido benzoico se incrementa en la fase líquida del medio de reacción, medida cuando otras condiciones de reacción que comprenden temperatura, disponibilidad de oxígeno, RET y actividad de reacción se mantienen adecuadamente constantes. Así, cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es suficientemente alta, tal vez debido a una concentración elevada de ácido benzoico en disolvente reciclado, entonces la conversión de moléculas de ácido benzoico en otros compuestos, incluidos los óxidos de carbono, puede hacerse 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 hacerse incluso negativa. Los autores de la invención han descubierto que cuando la generación neta de ácido benzoico es positiva, entonces la relación entre la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción comparada con la tasa de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción está preferentemente por encima de aproximadamente 700:1, más preferentemente por encima de aproximadamente 1.100:1 y con la máxima preferencia por encima de 4.000:1. Los autores de la invención han descubierto que cuando la generación neta de ácido benzoico es negativa, la relación entre la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción comparada con la tasa de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción está preferentemente por encima de aproximadamente 200:(-1), más preferentemente por encima de aproximadamente 1.000:(-1) y con la máxima preferencia por encima de 5.000:(-1).

Los autores de la invención han descubierto también intervalos preferidos para la composición de la suspensión (líquido + sólido) retirada del medio de reacción y para la parte de CTA sólido de la suspensión. La suspensión preferida y las composiciones de CTA preferidas son sorprendentemente superiores y útiles. Por ejemplo, el TPA purificado producido a partir de este CTA preferido por digestión oxidativa tiene un nivel suficientemente bajo de impurezas totales y de impurezas coloreadas de forma que el TPA purificado es adecuado, sin hidrogenación de 4-CBA adicional y/o impurezas coloreadas, para una amplia variedad de aplicaciones en fibras de PET y aplicaciones de envasado en PET. Por ejemplo, la composición de suspensión preferida proporciona una fase líquida del medio de reacción que es relativamente baja en concentración de impurezas importantes y esto reduce enormemente la creación de otras impurezas todavía más indeseables tal como se describe en la presente memoria descriptiva. Además, la composición de suspensión preferida ayuda de forma importante al posterior procesamiento de líquido a partir de la suspensión para volverse disolvente reciclado adecuadamente puro.

El CTA producido 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 aquellas que emplean disolvente reciclado. Las impurezas que pueden estar presentes en CTA incluyen las siguientes: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), ácido para-toluico (PTAC), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP). La Tabla 3, mostrada a continuación, proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención.

**TABLA 3 – Impurezas de CTA**

Identificación de impurezas	Ctd. preferida (ppmp)	Ctd. más preferida (ppmp)	La ctd. más preferida (ppmp)
4-CBA	< 15.000	100 - 8.000	400 - 2.000
4,4'-DCS	< 12	< 6	< 3
2,6-DCA	< 9	< 6	< 2
2,6-DCF	< 100	2 - 50	5 - 25
2,7-DCF	< 30	< 15	< 5

ES 2 611 152 T3

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	5 - 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 con respecto al CTA producido por procesos y aparatos convencionales, en particular los que emplean disolvente reciclado. Así, 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 el 25%, más preferentemente de al menos aproximadamente el 50% y con la máxima preferencia de al menos el 60%. 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 el 88%, más preferentemente de al menos aproximadamente el 90% y con la máxima preferencia de al menos el 92%.
- La prueba de la transmitancia porcentual proporciona una medida de las impurezas coloreadas de absorción de luz presentes en TPA o CTA. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, la prueba se refiere a mediciones realizadas en una parte de una solución preparada disolviendo 2,00 gramos de TPA o CTA sólido seco en 20,0 mililitros de sulfóxido de dimetilo (DMSO), de calidad analítica o superior. Una parte de esta solución se coloca a continuación en una célula de flujo semi-micro Hellma, PN 176.700, que está hecha de cuarzo y tiene un camino luminoso de 1,0 cm y un volumen de 0,39 mililitros (Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803). Se usa un espectrofotómetro de matrices de diodos Agilent 8453 para medir la transmitancia de diferentes longitudes de onda de la luz a través de esta célula de flujo rellena (Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Después de la corrección apropiada para la absorbancia con respecto al fondo, lo que incluye pero no se limita a la célula y el disolvente usados, los resultados de transmitancia porcentual, que caracterizan a la fracción de luz incidente que se transmite a través de la solución, son comunicados directamente por la máquina. Los valores de transmitancia porcentual en las longitudes de onda de luz de 340 nanómetros y 400 nanómetros son útiles especialmente para discriminar el TPA puro de muchas de las impurezas presentes normalmente en el mismo.
- A continuación, en la Tabla 4 se proporcionan los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la fase de suspensión (sólido + líquido) del medio de reacción.

TABLA 4 – Impurezas de la suspensión

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

- 5 Estas composiciones preferidas para la suspensión comprenden la composición preferida de la fase líquida del medio de reacción mientras que evitan de forma útil las dificultades experimentales relativas a la precipitación de los componentes de fase líquida adicionales de los componentes en fase sólida del medio de reacción durante el muestreo del medio de reacción, la separación de líquidos y sólidos y el desplazamiento en las condiciones analíticas.
- 10 En la fase de suspensión del medio de reacción y en el CTA del medio de reacción están presentes también normalmente muchas otras impurezas aromáticas, que varían generalmente a niveles todavía inferiores y/o en proporción con uno o más de los compuestos aromáticos divulgados. El control de los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas aromáticas en niveles adecuados. Se permite que estas composiciones ventajosas para la fase de suspensión en el medio de reacción y para el CTA sólido tomado
- 15 directamente de la suspensión actúen con realizaciones de la invención divulgada en la presente memoria descriptiva para la oxidación parcial de para-xileno en TPA.
- La medida de la concentración de los componentes de bajo nivel en el disolvente, el disolvente reciclado, el CTA, la suspensión del medio de reacción y el PTA se realiza usando procedimientos de cromatografía líquida. A
- 20 continuación se describen dos realizaciones intercambiables.
- El procedimiento al que se refiere la presente memoria descriptiva como HPLC-DAD comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) unida a detector de matrices de diodos (DAD) para proporcionar la separación y la
- 25 cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. El instrumento usado en esta medición es un modelo 1100 HPLC equipado con un DAD, proporcionado por Agilent Technologies (Palo Alto, CA), aun cuando también existen en el comercio otros instrumentos adecuados y de otros proveedores. Tal como se conoce en la técnica, el tiempo de elución y la respuesta del detector se calibran usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para los que aparecen en las muestras desconocidas reales.
- 30 El procedimiento al que se refiere la presente memoria descriptiva como HPLC-MS comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) junto con espectrometría de masas (MS) para proporcionar la separación, la identificación y la cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. Los instrumentos usados en esta medición son Alliance HPLC y ZQ MS proporcionados por Waters Corp. (Milford, MA), aun cuando existen en el comercio
- 35 otros instrumentos adecuados y de otros proveedores. Tal como se conoce en la técnica, el tiempo de elución y la respuesta de espectrometría de masas se calibran usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para los que aparecen en las muestras desconocidas reales.
- 40 Otra realización se refiere a la oxidación parcial de un compuesto aromático oxidable con equilibrio apropiado de la supresión de impurezas aromáticas perjudiciales, por una parte, frente a la producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, colectivamente óxidos de carbono (COx), por otra. Estos óxidos de carbono salen

- normalmente del recipiente de reacción en el gas desprendido, y corresponden a la pérdida destructiva de disolvente y de compuesto oxidable, lo que incluye los derivados oxidados preferidos en última instancia (por ejemplo, ácido acético, para-xileno y TPA). Los autores de la invención han descubierto límites inferiores para la producción de óxidos de carbono por debajo de los cuales parece que la creación elevada de impurezas aromáticas perjudiciales, tal como se describe más adelante, y el bajo nivel global de conversión nivel son inevitablemente demasiado bajos para tener utilidad económica. Los autores de la invención han descubierto también límites superiores de óxidos de carbono por encima de los cuales la generación de óxidos de carbono sigue aumentando con escaso valor adicional proporcionado por la reducción en la generación de impurezas aromáticas perjudiciales.
- Los autores de la invención han descubierto que la reducción de las concentraciones en fase líquida de la alimentación de compuesto aromático oxidable y de las especies intermedias aromáticas en un medio de reacción conduce a menores tasas de generación de impurezas perjudiciales durante la oxidación parcial del compuesto oxidable aromático. Estas impurezas perjudiciales incluyen anillos aromáticos acoplados y/o moléculas aromáticas que contienen más que el número deseado de grupos de ácidos carboxílicos (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las impurezas perjudiciales incluyen 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,6-dicarboxifluorena, ácido trimelítico, 2,5,4'-tricarboxifenilo y 2,5,4'-benzofenona). Las especies intermedias aromáticas incluyen compuestos aromáticos procedentes de la alimentación de compuesto oxidable aromático y que todavía conservan grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las especies intermedias aromáticas comprenden para-tolualdehído, tereftaldehído, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzoico y ácido alfa-bromo-para-toluico). La alimentación del compuesto aromático oxidable y las especies intermedias aromáticas que conservan grupos hidrocarbilo no aromáticos, cuando están presentes en la fase líquida del medio de reacción, parecen conducir a impurezas perjudiciales de una forma semejante a la ya descrita en la presente memoria descriptiva para especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico).
- En contra de esta necesidad de una mayor actividad de reacción para suprimir la formación de impurezas aromáticas perjudiciales durante la oxidación parcial del compuesto oxidable aromático, los autores de la invención han descubierto que el resultado esperado no deseable es un aumento en la producción de óxidos de carbono. Es importante comprender que estos óxidos de carbono representan una pérdida de rendimiento de compuesto oxidable y oxidante, no sólo de disolvente. Explícitamente, una fracción sustancial y a veces principal de los óxidos de carbono procede del compuesto oxidable, y sus derivados, más que del disolvente; y a menudo el compuesto oxidable cuesta más por unidad de carbono que el disolvente. Además, es importante comprender que el producto deseado de ácido carboxílico (por ejemplo, TPA) también está sometido a exceso de oxidación en óxidos de carbono cuando está en la fase líquida del medio de reacción.
- También es importante comprender que la presente invención se refiere a reacciones en la fase líquida del medio de reacción y a concentraciones del reactivo que contiene. Esto contrasta con algunas invenciones anteriores que se refieren directamente a la creación en forma sólida precipitada de un compuesto aromático que conserva grupos hidrocarbilo no aromáticos. Específicamente, para la oxidación parcial de para-xileno en TPA, algunas invenciones anteriores se refieren a la cantidad de 4-CBA precipitado en la fase sólida de CTA. Sin embargo, los autores de la presente invención han descubierto una variación de más de dos a uno para la relación entre 4-CBA en la fase sólida y 4-CBA en la fase líquida, usando las mismas especificaciones de temperatura, presión, catálisis, composición de disolvente y velocidad de reacción de espacio-tiempo de para-xileno, dependiendo de si la oxidación parcial se realiza en un autoclave bien mezclado o en un medio de reacción con graduación de oxígeno y para-xileno de acuerdo con la presente invención. Además, los autores de la invención han observado que la relación entre 4-CBA en la fase sólida y 4-CBA en la fase líquida puede variar también en dos a uno en medio de reacción bien mezclado o graduado dependiendo de la velocidad de reacción de espacio-tiempo de para-xileno con especificaciones similares de temperatura, presión, catálisis y composición de disolvente. Además, el 4-CBA en la fase sólida CTA no parece contribuir a la formación de impurezas perjudiciales, y el 4-CBA en la fase sólida puede recuperarse y oxidarse en TPA de forma sencilla y con alto rendimiento (por ejemplo, mediante digestión oxidativa de la suspensión de CTA tal como se describe en la presente memoria descriptiva); mientras que la eliminación de impurezas perjudiciales es bastante más difícil y costosa que la eliminación de 4-CBA de la fase sólida, y la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento permanente. Así, es importante distinguir que este aspecto de la presente invención se refiere a composiciones en fase líquida en el medio de reacción.
- Con independencia de que proceda de disolvente o de compuesto oxidable, los autores de la invención han descubierto que en las conversiones de utilidad comercial la producción de óxidos de carbono está relacionada intensamente con el 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 pH, concentración de agua empleada para obtener el nivel de actividad de reacción global. Los autores de la invención han encontrado útil la oxidación parcial de xileno para evaluar el nivel de actividad de reacción global usando la concentración en fase líquida de ácidos toluicos a media altura del medio de reacción, en la parte inferior del medio de reacción y en la parte superior del medio de reacción.

Así, aparece un importante equilibrado simultáneo para reducir al mínimo la creación de impurezas perjudiciales

aumentando la actividad de reacción y además minimizar la creación de óxidos de carbono reduciendo la actividad de reacción. Es decir, si la producción global de óxidos de carbono se suprime a niveles demasiado bajos, se forman entonces niveles excesivos de impurezas perjudiciales, y a la inversa.

5 Además, los autores de la invención han descubierto que la solubilidad y la reactividad relativa del ácido carboxílico deseado (por ejemplo, TPA) y la presencia de otras especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos introducen un punto de apoyo muy importante en este equilibrado de óxidos de carbono frente a impurezas perjudiciales. El producto deseado de ácido carboxílico se disuelve normalmente en la fase líquida del medio de reacción, aun cuando esté 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 en niveles comprendidos entre aproximadamente mil ppmp y un exceso del 1% en peso, donde la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura. Aun cuando existan diferencias en las velocidades de reacción hacia la formación de diversas impurezas perjudiciales a partir de la alimentación del compuesto oxidable aromático (por ejemplo, para-xileno), de productos intermedios de reacción aromáticos (por ejemplo, ácido para-toluico), del producto deseado de ácido carboxílico aromático (por ejemplo, TPA) y de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico), la presencia y reactividad de los dos últimos grupos establece una región de retornos en disminución en lo relativo a la supresión adicional de los dos primeros grupos, la alimentación del compuesto oxidable aromático y los productos intermedios de reacción aromáticos. Por ejemplo, en una oxidación parcial de para-xileno en TPA, si el TPA disuelto suma 7.000 ppmp en la fase líquida del medio de reacción en condiciones dadas, el ácido benzoico disuelto suma 8.000 ppmp, el ácido isoftálico disuelto suma 6.000 ppmp y el ácido ftálico disuelto suma 2.000 ppmp, entonces el valor hacia una reducción adicional de los compuestos perjudiciales totales empieza a disminuir cuando se incrementa 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 la 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 ampliar hacia arriba la región de disminución de retornos para reducir la concentración de productos intermedios de reacción con el fin de suprimir la formación de impurezas perjudiciales.

Así, una realización de la presente invención proporciona intervalos preferidos de óxidos de carbono, unidos en el extremo inferior por una baja actividad de reacción y una formación excesiva de impurezas perjudiciales y en el extremo superior por pérdidas excesivas de carbono, pero a niveles inferiores a los descubiertos anteriormente y descritos como comercialmente útiles. En consecuencia, la formación de óxidos de carbono se controla preferentemente del modo siguiente. La relación entre moles de óxidos de carbono totales producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrado es preferentemente mayor que aproximadamente 0,02:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,04:1, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 0,05:1 y con la máxima preferencia mayor que 0,06:1. Al mismo tiempo, la relación entre moles de óxidos de carbono totales producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrado es preferentemente mayor que aproximadamente 0,24:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,22:1, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 0,19:1 y con la máxima preferencia menor que 0,15:1. La relación entre moles de dióxido de carbono producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrado es preferentemente mayor que aproximadamente 0,01:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,03:1, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 0,04:1 y con la máxima preferencia mayor que 0,05:1. Al mismo tiempo, la relación entre moles de dióxido de carbono producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrado es preferentemente mayor que aproximadamente 0,21:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,19:1, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 0,16:1 y con la máxima preferencia menor que 0,11. La relación entre moles de monóxido de carbono producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrado es preferentemente mayor que aproximadamente 0,005:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,010:1, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 0,015:1 y con la máxima preferencia mayor que 0,020:1. Al mismo tiempo, la relación entre moles de monóxido de carbono producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrado es preferentemente mayor que aproximadamente 0,09:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,07:1, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente 0,05:1 y con la máxima preferencia menor que 0,04:1

El contenido de dióxido de carbono en gas seco desprendido del reactor de oxidación es preferentemente mayor que aproximadamente el 0,10% en moles, más preferentemente mayor que aproximadamente el 0,20% en moles, más preferentemente todavía mayor que aproximadamente el 0,25% en moles y con la máxima preferencia mayor que el 0,30% en moles. Al mismo tiempo, el contenido de dióxido de carbono en gas seco desprendido del reactor de oxidación es preferentemente menor que aproximadamente el 1,5% en moles, más preferentemente menor que aproximadamente el 1,2% en moles, más preferentemente todavía menor que aproximadamente el 0,9% en moles y con la máxima preferencia menor que el 0,8% en moles. El contenido de monóxido de carbono en gas seco desprendido del reactor de oxidación es preferentemente mayor que aproximadamente el 0,05% en moles, más preferentemente mayor que aproximadamente el 0,10% en moles, más preferentemente todavía mayor que el 0,15% y con la máxima preferencia mayor que el 0,18% en moles. Al mismo tiempo, el contenido de monóxido de carbono en gas seco desprendido del reactor de oxidación es preferentemente menor que aproximadamente el 0,60% en

moles, más preferentemente menor que aproximadamente el 0,50% en moles, más preferentemente todavía menor que aproximadamente el 0,35% en moles y con la máxima preferencia menor que el 0,28% en moles.

5 Los autores de la invención han descubierto que un factor importante para reducir la producción de óxidos de carbono a estos intervalos preferidos consiste en mejorar la pureza del filtrado reciclado y de la alimentación de compuesto oxidable para reducir la concentración de compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos de acuerdo con descripciones de la presente invención, lo cual reduce simultáneamente la formación de óxidos de carbono y de impurezas perjudiciales. Otro factor es la mejora de la distribución de para-xileno y oxidante en el recipiente de reacción de acuerdo con las descripciones de la presente invención. Otros factores que permiten  
10 los niveles preferidos anteriores de óxidos de carbono son operar con los gradientes en el medio de reacción tal como se describe en la presente memoria descriptiva para presión, temperatura, concentración de compuesto oxidable en la fase líquida y oxidante en la fase gaseosa. Otros factores que permiten los niveles preferidos anteriores de óxidos de carbono son operar en las descripciones en la presente memoria descriptiva preferidas para velocidad de reacción de espacio-tiempo, presión, temperatura, composición de disolvente, composición del catalizador y geometría mecánica del recipiente de reacción.

Una ventaja importante de trabajar en los intervalos preferidos de formación de óxidos de carbono es que el uso de oxígeno molecular puede reducirse, aunque no a valores estequiométricos. Con independencia de la buena graduación de oxidante y compuesto oxidable de acuerdo con la presente invención, un exceso de oxígeno debe conservarse por encima del valor estequiométrico, tal como se calcula para la alimentación de compuesto oxidable en solitario, con el fin de permitir algunas pérdidas en óxidos de carbono y de proporcionar un exceso de oxígeno molecular para controlar la formación de impurezas perjudiciales. Específicamente para el caso en que el xileno es la alimentación de compuesto oxidable, la relación de alimentación entre el peso de oxígeno molecular y el peso de xileno es preferentemente mayor que aproximadamente 0,91:1,00, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,95:1,00 y con la máxima preferencia mayor que 0,99:1,00. Al mismo tiempo, la relación de alimentación entre el peso de oxígeno molecular y el peso de xileno es preferentemente menor que aproximadamente 1,20:1,00, más preferentemente menor que aproximadamente 1,12:1,00 y con la máxima preferencia menor que 1,06:1,00. Específicamente para alimentación de xileno, el contenido promediado en el tiempo de oxígeno molecular en el gas seco desprendido del reactor de oxidación es preferentemente mayor que aproximadamente el 0,1% en moles, más preferentemente mayor que aproximadamente el 1% en moles y con la máxima preferencia mayor que el 1,5% en moles. Al mismo tiempo, el contenido promediado en el tiempo de oxígeno molecular en el gas seco desprendido del reactor de oxidación es preferentemente menor que aproximadamente el 6% en moles, más preferentemente menor que aproximadamente el 4% en moles y con la máxima preferencia menor que el 3% en moles.

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

Otro aspecto implica la producción de acetato de metilo en un medio de reacción que comprende ácido acético y uno o más compuestos oxidables aromáticos. Este acetato de metilo es relativamente volátil en comparación con el agua y el ácido acético y tiende así a seguir al gas desprendido salvo que se emplee un enfriamiento adicional u otras operaciones en la unidad para recuperarlo y/o destruirlo antes de que libere el gas desprendido de nuevo en el ambiente. La formación de acetato de metilo representa así un coste operativo y también un coste de capital. Tal vez el acetato de metilo se forma combinando primero un radical metilo, tal vez a partir de la descomposición de ácido acético, con oxígeno para producir hidroperóxido de metilo, de la descomposición posterior para formar metanol y finalmente de la reacción del metanol producido con el ácido acético restante para formar acetato de metilo. Con independencia de la vía química, los autores de la invención han descubierto que cuando la producción de acetato

de metilo tiene lugar a una velocidad demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono es también demasiado baja y la producción de impurezas aromáticas perjudiciales es demasiado alta. Si la producción de acetato de metilo tiene lugar a una velocidad demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono es también innecesariamente alta lo que conduce a pérdidas de rendimiento de disolvente, compuesto oxidable y oxidante. Cuando se emplean las realizaciones preferidas descritas en la presente memoria descriptiva, la relación de producción entre moles de acetato de metilo producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrados es preferentemente mayor que aproximadamente 0,005:1, más preferentemente mayor que aproximadamente 0,010:1 y con la máxima preferencia mayor que 0,020:1. Al mismo tiempo, la relación de producción entre moles de acetato de metilo producidos y moles de compuesto oxidable aromático suministrados es preferentemente menor que aproximadamente 0,09:1, más preferentemente menor que aproximadamente 0,07:1, más preferentemente todavía menor que aproximadamente 0,05:1 y con la máxima preferencia menor que 0,04:1.

#### EJEMPLO 1 (Estado de la técnica)

Este es un ejemplo operativo de una oxidación comercial de para-xileno en un reactor de columna de burbujas. Este ejemplo demuestra, por ejemplo, que existen gradientes verticales importantes para concentraciones de para-xileno cuando se emplean condiciones geométricas y de proceso apropiadas de acuerdo con los aspectos de la presente invención.

Este ejemplo empleó un recipiente de oxidación de columna de burbujas comercial que tenía un cuerpo casi vertical esencialmente cilíndrico con un diámetro interior de aproximadamente 2,44 metros. La altura de la columna del recipiente de oxidación de burbujas era de aproximadamente 32 metros desde la línea tangente (LT) inferior a la LT superior. El recipiente estaba provisto de aproximadamente 2:1 cabezales elípticos en la parte superior e inferior del cilindro. El nivel operativo era de aproximadamente 25 metros del medio de reacción por encima de la LT inferior. La velocidad de alimentación de para-xileno de pureza comercial era efectivamente estacionaria a una velocidad de aproximadamente 81 kilogramos por minuto, para entrar en el recipiente de reacción a través de un orificio circular situado en la pared de la sección cilíndrica a una elevación de aproximadamente 4,35 metros por encima de la LT inferior. El diámetro interno de dicho orificio en la pared era de aproximadamente 0,076 metros. Se suministró un disolvente de filtrado a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 777 kilogramos por minuto. Una fracción no medida de este disolvente de filtrado, estimada por los tamaños de los conductos y las caídas de presión en aproximadamente 20 kilogramos por minuto, se suministró como un purgante líquido al rociador de oxidante. El equilibrio del disolvente de filtrado, aproximadamente 757 kilogramos por minuto, se suministró mezclado íntimamente con el para-xileno de pureza comercial. La corriente de alimentación en fase líquida combinada de disolvente de filtrado y para-xileno de pureza comercial se cuantificó así como aproximadamente 838 kilogramos por minuto para producir una velocidad superficial del flujo de entrada a través de dicho orificio en la pared de aproximadamente 3 metros por segundo. Este disolvente de filtrado procedía de un sistema de reciclado de planta y estaba formado por más de aproximadamente el 97% en peso de ácido acético y agua. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado fue tal que la composición en la fase líquida del medio de reacción fue de aproximadamente 1.777 ppmp de cobalto, aproximadamente 1.518 ppmp de bromo y aproximadamente 107 ppmp de manganeso. Se suministró una corriente de disolvente de reflujo separada en forma de gotas en la zona de desacoplamiento de gases por encima del nivel operativo del medio de reacción a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 572 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo estaba formado por más de aproximadamente el 99% en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo procedía de un sistema de reciclado de planta separado que no tenía niveles significativos de componentes de catalizador. El contenido de agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo fue tal que la concentración de agua en la fase líquida del medio de reacción fue de aproximadamente el 6,0% en peso. El oxidante era aire comprimido suministrado a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 384 kilogramos por minuto a través de un rociador de oxidante similar al ilustrado en las FIG. 2-5. Este rociador de oxidante estaba formado por un conducto de flujo medido que era aproximadamente un octágono de lados iguales con un elemento transversal que conectaba desde un lado al lado opuesto y atravesaba el eje de simetría vertical del recipiente de reacción. El conducto de flujo medido estaba hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 12 pulgadas nominales. La anchura del octágono desde el centroide de un lado del conducto de flujo al centroide del lado opuesto era de aproximadamente 1,83 metros. El octágono se tiende aproximadamente en horizontal, y la elevación media del conducto octogonal era de aproximadamente 0,11 metros por encima de la LT inferior del recipiente de reacción. El rociador de oxidante contenía 75 orificios circulares que tenían aproximadamente 0,025 metros de diámetro. Los orificios estaban situados aproximadamente de manera uniforme en torno al octágono y el elemento transversal, tendidos cerca de la parte superior de dicha tubería de 12 pulgadas. Había un orificio circular con un diámetro de aproximadamente 0,012 metros cerca de la parte inferior de un lado sólo del conducto octogonal. La presión operativa en el gas superior del recipiente de reacción era estacionaria a aproximadamente 0,52 megapascal gauge. La reacción se llevó a cabo de una forma sustancialmente adiabática de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones de entrada y evaporó buena parte del disolvente de entrada. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura operativa era de aproximadamente 160 °C. Una suspensión de salida que comprendía ácido tereftálico en bruto (CTA) se eliminó de cerca de la parte inferior del cabezal elíptico inferior del recipiente de reacción a una velocidad

efectivamente estacionaria. La velocidad de flujo de la suspensión de salida era de aproximadamente 408 kilogramos por minuto.

5 Las muestras de suspensión del medio de reacción se obtuvieron de tres elevaciones en el recipiente de reacción, tal como se describe más adelante. Para determinar la concentración de diversas especies en distintas posiciones en el medio de reacción fue necesario tener en cuenta la naturaleza estocástica del sistema tomando suficientes muestras para determinar un valor promediado en el tiempo de suficiente resolución.

10 Se tomó un conjunto de cinco muestras del conducto de suspensión de salida de cerca de la parte inferior del cabezal elíptico inferior del recipiente de reacción. Se obtuvo otro conjunto de cinco muestras de un orificio en la pared situada en una elevación de aproximadamente 12,4 metros por encima de la LT inferior del recipiente de reacción. El tercer conjunto de cinco muestras se obtuvo de un orificio en la pared situada a una elevación de aproximadamente 17,2 metros por encima de la LT inferior del recipiente de reacción.

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

20

**TABLA 5**

Posición de la muestra	para-xileno (ppmp)	para-tolualdehído (ppmp)
Pared lateral aproximadamente 17,2 metros	21	140
Pared lateral aproximadamente 12,4 metros	63	317
Subdesbordamiento del cabezal inferior	455	960

25 Estos resultados muestran gradientes importantes producidos verticalmente en las concentraciones locales de para-xileno y para-tolualdehído. Por ejemplo, el gradiente en concentración de para-xileno observado en los datos de la Tabla 5 estuvo por encima de 20:1 (455:21). Estos resultados revelan que la mezcla de fluido inherente de la alimentación de para-xileno de entrada en la columna de burbujas fue significativamente más lenta que las velocidades de reacción inherentes. En menor medida, se observaron también gradientes verticales para las concentraciones de otras especies reactivas aromáticas relacionadas en el medio de reacción (por ejemplo, ácido para-tolúico y 4-carboxi-benzaldehído).

30

Tal como se recoge en ejemplos posteriores, los modelos de cálculo detallados muestran que el intervalo real de concentración de para-xileno en la fase líquida del medio de reacción de este ejemplo estaba muy por encima de 100:1. Incluso sin aplicar un modelo de cálculo riguroso, los expertos en la materia reconocerán que la concentración máxima real de para-xileno tuvo lugar en la región cerca de donde se introdujo la alimentación de para-xileno en el recipiente de reacción de columna de burbujas a través de la pared del recipiente. Esta elevación de la concentración máxima de para-xileno es de aproximadamente 4,35 metros por encima de la LT inferior, entre las muestras tomadas entre aproximadamente 12,4 metros y desde el subdesbordamiento. Análogamente, la concentración mínima real de para-xileno tuvo lugar probablemente en o muy cerca de la parte superior del medio de reacción a aproximadamente 25 metros, muy por encima de la mayor elevación desde la cual se tomaron las muestras anteriores.

35

40

Las concentraciones de para-xileno y otros compuestos oxidables pueden medirse para otros lugares en el medio de reacción empleando dispositivos mecánicos adecuados para el muestreo en cualquier posición vertical u horizontalmente en el medio de reacción. Opcionalmente, las concentraciones para posiciones no muestreadas físicamente y analizadas químicamente pueden calcularse con precisión razonable usando modelos de cálculo de suficiente complejidad para abordar los patrones altamente complejos de flujo de fluido, la cinética de las reacciones químicas, el equilibrio de energía, el equilibrio de vapor-líquido-sólido y las tasas de intercambio entre fases.

45

## 50 EJEMPLOS 2-5

Los Ejemplos 2-5 son modelos de cálculo de reactores de columna de burbujas ya sean idénticos al reactor del Ejemplo 1 o en general similares con mejoras especificadas. La modelización de dinámica de fluidos computacional fluido (CFD) realizada para generar los Ejemplos 2-5 se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de modelización descrito en la solicitud de patente de EE. UU. pendiente de trámite nº serie 60/594.774 titulada "Modelización de oxidación en fase líquida".

55

En los Ejemplos 2-5, la modelización CFD se realiza usando CFX versión 5.7 (ANSYS, Inc. 275 Technology Drive, Canonsburg, PA 15317). Los Ejemplos 2-5 comprenden más de aproximadamente 100.000 células computacionales de señales discretas cada uno. Las etapas temporales útiles en los Ejemplos 2-5 son de menos de 0,1 segundos.

60

Los múltiples tamaños de burbujas que comprenden diámetros desde aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,20 metros son útiles para ajustar el modelo CFD con el fin de aproximarse cerca de la retención media de burbujas evaluada a través de la medición de presiones diferenciales, del perfil de retención de burbujas vertical evaluado a través de barrido gamma y de los perfiles horizontales de retención de burbujas evaluados a través de exploraciones de tomografía computarizada (CT). Para seleccionar tamaños y poblaciones de burbujas apropiados en los modelos CFD de los Ejemplos 2-5, se obtuvieron datos operativos reales de plantas para columnas de burbujas de suspensión con diámetros interiores cilíndricos de aproximadamente 2,44 metros y aproximadamente 3,05 metros operativos con el medio de reacción cerca de las condiciones pertinentes de composición y proceso tal como se describe más adelante. Los datos de referencia para retención global de burbujas se obtuvieron usando presiones diferenciales medidas desde cerca de la base del recipiente y hasta el gas desprendido superior. Los datos de referencia para perfil de retención de burbujas vertical se obtuvieron usando una fuente radiactiva y un procedimiento de detección de emisión gamma incrementado hasta el exterior del recipiente de reacción en etapas comprendidas desde aproximadamente 0,05 metros a aproximadamente 0,3 metros. Los datos de referencia para perfiles de retención de burbujas horizontales se obtuvieron por exploraciones de CT realizadas en una retícula de nueve por nueve a través de un plano horizontal de la columna de burbujas operativa usando una fuente radiactiva y un procedimiento de detección de emisión gamma. Es decir, la fuente estaba colocada a una elevación dada en nueve posiciones diferentes separadas aproximadamente de manera uniforme alrededor del perímetro de la columna de burbujas. Para cada posición de la fuente de radiación gamma, la cantidad de radiación gamma que pasaba a través del recipiente de reacción y el medio de reacción se detectó en nueve posiciones diferentes separadas aproximadamente de manera uniforme alrededor del perímetro de la columna de burbujas. A continuación se aplicaron varios modelos matemáticos a estos datos discretos para producir estimaciones de la variación de retención de burbujas en el medio de reacción para dicha elevación. Se obtuvieron múltiples exploraciones de CT horizontales en dos días diferentes, para dos elevaciones diferentes y con dos velocidades de alimentación diferentes de para-xileno, aire comprimido, etc.

El modelo de reacción química para el consumo de para-xileno en este entorno se ajusta para hacerlo corresponder con los perfiles de reacción de para-xileno tal como se encuentra en el Ejemplo 1 junto con otros datos para valores similares de temperaturas, presiones, intensidades de reacción, catálisis, concentración de agua, y así sucesivamente, de pruebas de escala comercial y piloto. Como una aproximación indicativa, la constante de tiempo de seudoprimer orden para la desintegración de trazador reactivo de para-xileno es igual a aproximadamente 0,2 segundos recíprocos para aproximadamente 160 °C y aproximadamente las condiciones medias del medio de reacción usadas en los Ejemplos 2-4.

De forma importante, los modelos CFD de campos de flujo obtenidos en los Ejemplos 2-4 producen fluctuaciones a gran escala en los conjuntos de burbujas y los incrementos súbitos de líquido que son generalmente consistentes con la ondulación de baja frecuencia observada en el recipiente de reacción de columna de burbujas operativo.

## EJEMPLO 2

Este ejemplo desarrolla cálculos relativos a la configuración mecánica del Ejemplo 1 y establece una base comparativa para los Ejemplos 3 y 4. En este ejemplo, la configuración mecánica del reactor de columna de burbujas es idéntica al Ejemplo 1, que tiene un orificio de entrada de diámetro circular de 0,076 metros a través de la pared del recipiente de reacción para la corriente de alimentación que comprende para-xileno y disolvente de filtrado. La velocidad de alimentación de para-xileno es de aproximadamente 1,84 kilogramos por segundo, superior que en el Ejemplo 1. La velocidad de alimentación de disolvente de filtrado suministrado mezclado íntimamente con el para-xileno es aproximadamente de 18,4 kilogramos por segundo. La velocidad superficial de la corriente combinada de para-xileno más disolvente de filtrado que entra a través del orificio en la pared es así aproximadamente de 4 metros por segundo. La velocidad de alimentación de disolvente de reflujo en el espacio del cabezal de desacoplamiento de gas es de 12,8 kilogramos por segundo. La velocidad de alimentación de aire comprimido a través del rociador de oxidante es aproximadamente de 9 kilogramos por segundo. El contenido en sólidos de la suspensión de reacción es de aproximadamente el 31% en peso. La suspensión de producto se retira del centro del cabezal inferior del recipiente de reacción usando una velocidad efectivamente estacionaria para mantener un nivel aproximadamente estacionario de aproximadamente 25 metros del medio de reacción. La retención de gas media para elevación media del medio de reacción es de aproximadamente el 55% sobre una base promediada en superficie y en el tiempo, donde la duración de promediado temporal es de al menos aproximadamente 100 segundos de tiempo en el modelo CFD. La presión en el espacio de cabezal por encima del medio de reacción es de aproximadamente 0,50 megapascal gauge. La temperatura es aproximadamente 160 °C medida cerca de la elevación media del medio de reacción. El contenido de agua y de cobalto, bromo y manganeso en la parte líquida del medio de reacción es esencialmente el mismo que en el Ejemplo 1.

## EJEMPLO 3

Este ejemplo desarrolla cálculos relativos a la mejora de la dispersión de alimentación de para-xileno aumentando la velocidad superficial de la alimentación en fase líquida que comprende para-xileno en su punto de entrada al medio

de reacción de acuerdo con un aspecto de la presente invención. En este ejemplo, la configuración mecánica del reactor de columna de burbujas es idéntica al Ejemplo 2 con la salvedad de que el orificio en la pared a través de la cual es admitida la alimentación en fase líquida que comprende para-xileno se reduce a 0,025 metros de diámetro circular. La velocidad de alimentación de para-xileno y otras condiciones de proceso son las mismas que en el Ejemplo 2, con la excepción de que la velocidad superficial de la corriente de alimentación en fase líquida combinada de para-xileno más disolvente de filtrado que entra a través del orificio en la pared es ahora de aproximadamente 36 metros por segundo.

En la Tabla 6, mostrada a continuación, se presentan los cálculos del modelo CFD de fracciones promediadas en el tiempo del medio de reacción con concentración de trazador reactivo de para-xileno en fase líquida por encima de diversos umbrales. El volumen del medio de reacción con un trazador de reactivo de para-xileno de muy alta concentración en la fase líquida se reduce trabajando con velocidades de entrada superiores de la corriente de alimentación en fase líquida que comprende para-xileno de acuerdo con la presente invención. Las regiones reducidas de alta concentración de para-xileno son importantes para limitar reacciones de acoplamiento no deseables debido a que las concentraciones de muchas especies aromáticas solubles son elevadas y porque dichas concentraciones conducen a un alto consumo local de oxígeno molecular disuelto y de ese modo conducen a concentraciones suprimidas localmente en equilibrio de oxígeno molecular disuelto.

**TABLA 6**

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

**EJEMPLO 4**

Este ejemplo desarrolla cálculos para medios mecánicos mejorados con el fin de introducir oxidante y para-xileno en el reactor de columna de burbujas. Este ejemplo se lleva a cabo en el mismo reactor de columna de burbujas que se usa en los Ejemplos 1-3. Sin embargo, el reactor se ha modificado en la manera en que se introducen el oxidante y el para-xileno en el medio de reacción. En la discusión del Ejemplo 4, la atención se dirige primero al aparato modificado para admitir para-xileno en el medio de reacción, reduciendo así las zonas de altas concentraciones de para-xileno. En segundo lugar, la atención se dirige al aparato modificado para admitir el oxidante en el medio de reacción, reduciendo así las zonas que están deficientemente aireadas. Esto no debe suponer que las dos modificaciones sean totalmente independientes en sus resultados, sino que se trata simplemente de una presentación por etapas.

La cantidad de medio de reacción con concentraciones en fase líquida muy altas de trazador reactivo de para-xileno se reduce en el Ejemplo 4 mediante el uso de un sistema de distribución de alimentación de fase líquida generalmente tal como se muestra en las FIG. 9-11. Este sistema de distribución de alimentación de fase líquida tiene convenientemente cuatro conductos de flujo convenientemente estacionarios aproximadamente verticales. Cada uno de estos cuatro conductos de flujo tiene aproximadamente 0,75 metros desde el eje de simetría vertical de la columna de burbujas. Estos cuatro conductos de flujo están hechos convenientemente de componentes de tubería Schedule 10S de 1,5 pulgadas nominales. El extremo inferior de cada pata de este ejemplo tiene convenientemente una sección convergente cónica con un ángulo incluido medido entre lados opuestos del cono que es convenientemente de aproximadamente 24 grados; sin embargo, son útiles también otras formas para cerrar el extremo corriente abajo del conducto de flujo (por ejemplo, un cierre cónico con diferente ángulo incluido, un cierre de placa plana, un cierre con tapón de tubería, un cierre en forma de cuña, y así sucesivamente). Cada uno de estos cuatro conductos de flujo tiene un total de nueve orificios, cada uno de los cuales tiene un diámetro circular de aproximadamente 0,0063 metros. El inferior de los nueve orificios en cada conducto está en la parte inferior de la sección cónica inferior. Para cada conducto, este orificio inferior está situado aproximadamente 0,4 metros por encima de la LT inferior del recipiente de reacción. Midiendo siempre desde este extremo inferior de la sección cónica inferior truncada, los tres orificios siguientes en cada conducto están elevados aproximadamente 0,3 metros, los tres orificios siguientes están elevados aproximadamente 1,6 metros y los dos orificios superiores están elevados

aproximadamente 2,7 metros. Así, la distancia vertical desde el orificio inferior al orificio superior en cada conducto es de aproximadamente 2,7 metros, o aproximadamente 1,1 D. La distancia lineal (no vertical) de la separación del orificio más alejada, del orificio inferior de un conducto vertical al orificio superior del conducto vertical diagonalmente opuesto, es de aproximadamente 3,44 metros, o aproximadamente 1,4 D. Para cada nivel, los orificios están separados aproximadamente de manera uniforme alrededor de la circunferencia de cada conducto de flujo. El conducto de suministro para la alimentación de compuesto oxidable y disolvente a la parte superior de los cuatro conductos aproximadamente verticales es de forma conveniente aproximadamente horizontal a una elevación de aproximadamente 3,60 metros por encima de la LT inferior del recipiente de reacción. El conducto de suministro está hecho convenientemente de componentes de tubería Schedule 10S de 3 pulgadas nominales. Existe un soporte cruzado mecánico apropiado en el conjunto y un soporte mecánico desde el conjunto al rociador de oxidante y al recipiente de reacción con el fin de resistir las fuerzas estáticas y dinámicas que tienen lugar durante las operaciones normales y específicas.

Aunque no calculados en este ejemplo, son posibles otros muchos diseños para este sistema de distribución de alimentación de fase líquida. Por ejemplo, los tamaños de los conductos de flujo de líquidos pueden ser mayores o menores o de sección transversal diferente a la aproximadamente circular o un número diferente a cuatro. Por ejemplo, cada uno de los cuatro conductos esencialmente verticales podría alimentarse independientemente a través de conductos de flujo separados que atraviesan la pared del recipiente de reacción que contiene presión. Por ejemplo, la conexión con el suministro del para-xileno y el disolvente de alimentación de entrada podría situarse cerca de la elevación media o cerca de la elevación inferior o en cualquier elevación o en múltiples elevaciones de los conductos aproximadamente verticales. Por ejemplo, los conductos de suministro podrían ser aproximadamente verticales con los orificios de distribución residentes en conductos aproximadamente horizontales, o las dos direcciones de flujo podrían ser oblicuas o no lineales o no ortogonales. Por ejemplo, los orificios podrían estar situados en diferente orientación radial, azimutal o vertical con respecto al medio de reacción. Por ejemplo, pueden usarse más o menos orificios y/u orificios de diferentes formas y/u orificios con tamaños mezclados y/o formas mezcladas. Por ejemplo, podrían usarse toberas de salida en lugar de orificios de salida. Por ejemplo, puede situarse uno o más aparatos de desviación del flujo fuera del conducto de flujo cerca de los orificios de salida y en la trayectoria de los fluidos que salen del medio de reacción.

Dependiendo del carácter y el contenido de los sólidos, si existen, la alimentación combinada de para-xileno y disolvente, o del medio de reacción, y dependiendo del arranque, la parada y otros procedimientos operativos empleados en el funcionamiento de fabricación real, puede ser necesario purgar los sólidos desde el interior del sistema de distribución de alimentación de fase líquida. Aunque no se calcula en este ejemplo, un orificio de purga puede ser mayor de forma útil que los orificios de dimensión uniforme mostrados en el ejemplo actual. El orificio en el extremo inferior de cada una de las cuatro patas aproximadamente verticales es especialmente útil para purgar los sólidos, aunque no es el único medio posible. Pueden usarse dispositivos mecánicos más complicados tales como estructuras de aleta, válvulas de retención, válvulas de exceso de flujo, válvulas de accionamiento eléctrico y similares para prevenir el ingreso de sólidos o para evacuar los sólidos acumulados del interior del sistema de distribución de alimentación de fase líquida.

A continuación, la atención se dirige al rociador de oxidante, que es generalmente tal como se muestra en las FIG. 12-15. Este elemento anular del rociador de oxidante comprende convenientemente un conducto medido de flujo que es convenientemente y aproximadamente un octágono de lados iguales sin elemento transversal. El conducto medido de flujo está hecho convenientemente de componentes de tubería Schedule 10S de 10 pulgadas nominales. La anchura del octágono desde el centroide de un lado del conducto de flujo al centroide del lado opuesto es de aproximadamente 1,12 metros. La sección octogonal se tiende convenientemente aproximadamente en horizontal, y la elevación media de la sección octogonal es de aproximadamente 0,24 metros por debajo de la LT inferior del recipiente de reacción. Esto contrasta con el elemento anular del rociador de oxidante de los Ejemplos 1-3, cuyas elevaciones están centradas por encima de la LT inferior del recipiente de reacción. La parte octogonal del conducto está perforada con 64 orificios aproximadamente circulares cada uno de aproximadamente 0,030 metros de diámetro, separados aproximadamente de manera uniforme alrededor del conducto. Aproximadamente la mitad de los orificios están situados alrededor del conducto con posiciones que están en un ángulo de aproximadamente 45 grados por debajo de la horizontal, midiendo desde cada orificio al centroide del conducto más próximo de sección transversal de flujo. Aproximadamente la mitad de los orificios están situados alrededor del conducto con posiciones que están aproximadamente en la parte inferior del conducto de flujo (es decir, en un ángulo de aproximadamente 90 grados por debajo de la horizontal, midiendo desde cada orificio al centroide del conducto más próximo de sección transversal del flujo). Los autores de la invención observan de nuevo, al igual que en los comentarios para el distribuidor de entrada en fase líquida, que son posibles otros muchos diseños particulares para un rociador de oxidante situado dentro del alcance de los diversos aspectos de la presente invención. Por ejemplo, más o menos de dos conductos de suministro pueden atravesar la pared que contiene presión. Por ejemplo, los conductos de suministro del rociador de oxidante pueden diseñarse sin que comprendan un elemento anular. Por ejemplo, puede estar presente más de un elemento anular, y cualquier elemento anular puede tener un número de lados distinto de 8 o puede tener lados no simétricos. Por ejemplo, el diseño puede obtener una caída de presión preferida o una calidad de aireación preferida o un carácter preferido de no incrustación a la vez que usa un número o tamaño o

tamaños o colocación diferentes de los orificios o salidas de los conductos. Por ejemplo, el diseño puede emplear diferentes diámetros de conductos en los intervalos preferidos. Por ejemplo, el diseño puede conseguir un carácter de no incrustación usando una purga con líquido.

5 En este ejemplo, el medio de reacción se retira con una velocidad efectivamente estacionaria desde el lado del recipiente de reacción a una elevación de aproximadamente 14 metros a través de un orificio en la pared que tiene un diámetro circular interno de aproximadamente 0,076 metros. El medio de reacción retirado se separa en una suspensión de producto que comprende ácido tereftálico en bruto y un gas desprendido usando un recipiente de desaireación externa, que se describe exhaustivamente en el Ejemplo 6. El gas desprendido separado del recipiente de desaireación externa es transportado por un conducto para unirse al flujo principal de gas desprendido que sale de la parte superior del recipiente de reacción.

15 Los procedimientos de modelización CFD de este ejemplo son sustancialmente los mismos que en los Ejemplos 2 y 3, con estas excepciones. Las mallas espaciales se modifican de forma apropiada y se conocen en la técnica para el aparato revisado para distribuir oxidante de entrada, para distribuir compuesto oxidable de entrada y para eliminar la suspensión de producto de la pared lateral del recipiente de reacción aproximadamente 14 metros por encima de la LT inferior.

20 Para evaluar los resultados del modelo CFD con respecto a la distribución del trazador reactivo de para-xileno, se usan los mismos procedimientos que en los Ejemplos 2 y 3. En concreto, se determinan las fracciones promediadas en el tiempo del medio de reacción con concentración de trazador reactivo de para-xileno en fase líquida por encima de diversos umbrales. Para facilitar la comparación, los resultados de este ejemplo se presentan en la Tabla 6, mostrada anteriormente. Estos resultados muestran que una mejora en la distribución de trazador reactivo de para-xileno de este ejemplo provoca en realidad un pequeño aumento en la cantidad de medio de reacción por encima de 25 1.000 ppmp, pero los niveles umbral más peligrosos de 2.500 ppmp, 10.000 ppmp y 25.000 ppmp se reducen. Estas mejoras son proporcionadas, por ejemplo, por velocidades de entrada de alimentación más elevadas junto con la colocación mejorada vertical, radial y azimutal y la separación de la introducción del para-xileno en el medio de reacción.

30 Volviendo de nuevo a la calidad de la aireación en todo el medio de reacción, el procedimiento de 2.000 cortes horizontales de igual sub-volumen se usa para evaluar la cantidad de volumen deficientemente aireado en el medio de reacción de los Ejemplos 2-4. A partir de la parte más baja del medio de reacción, es decir, en la parte inferior del cabezal elíptico inferior de este ejemplo, el medio de reacción se divide en 2.000 sub-volumenes iguales usando planos horizontales teóricos. Para cada uno de los incrementos de tiempo del modelo CFD, en cada uno de dichos 35 2.000 sub-volumenes iguales, la cantidad de suspensión y la cantidad de gas se determinan y se usan para calcular la retención de gas media en los mismos. Para facilitar la naturaleza estocástica del proceso, y del modelo CFD del mismo, la salida del modelo CFD se promedia en el tiempo a través de tiempos del modelo que duran, al menos, aproximadamente 100 segundos para obtener valores promediados en el tiempo de retención de gas en cada uno de los 2.000 sub-volumenes iguales.

40 Una vez que se determina la retención de gas promediada en el tiempo para cada uno de los 2.000 sub-volumenes iguales, estos valores se comparan con los valores umbral descritos en la presente memoria descriptiva. Para cada umbral se cuenta el número total de sub-volumenes de agresión, aquellos que no superan el valor umbral especificado. La Tabla 7, mostrada a continuación, recoge el número de 2.000 cortes de volumen iguales 45 horizontales del medio de reacción con retención de gas promediada en el tiempo por debajo del 10% en volumen, por debajo del 20% en volumen y por debajo del 30% en volumen para el Ejemplo 2 y el Ejemplo 4. El Ejemplo 4 está mejorado de forma importante con respecto al Ejemplo 2.

**TABLA 7**

	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 4</b>
Elevación de centroide del elemento anular del rociador de oxidante desde LT inferior del recipiente (metros)	+0,11	-0,24
Número de 2.000 cortes de volúmenes iguales horizontales del medio de reacción con retención de gas promediada en el tiempo		
por debajo del 10% en volumen	7	ninguno
por debajo del 20% en volumen	21	ninguno
por debajo del 30% en volumen	41	ninguno

55 En la comparación de los Ejemplos 2 y 4 de cálculo, es notable también que la alimentación de para-xileno del Ejemplo 4 se libera por debajo en el medio de reacción y más cerca de la corriente de oxidante de entrada que en el Ejemplo 2.

**EJEMPLOS 5 y 6**

Los Ejemplos 5 y 6 son ejemplos operativos que muestran en un dispositivo de oxidación de columna de burbujas comercial la importancia de reducir al mínimo las regiones de aireación deficiente, de mejorar el modo de introducir la alimentación de para-xileno de pureza comercial para que se disperse más vertical, azimutal y radialmente, y de reducir la entrada de alimentación de para-xileno de pureza comercial para que esté más cerca del punto de máxima disponibilidad de oxígeno molecular, de acuerdo con las descripciones de la presente invención. Además, estos ejemplos muestran una ventaja de rendimiento con respecto a los que tienen una salida de suspensión elevada.

Existen muchos compuestos de diferentes impurezas producidos normalmente por el acoplamiento de anillos aromáticos durante la oxidación parcial de para-xileno. Uno de ellos es 4,4'-dicarboxiestilbeno. Este compuesto tiene una absorción mucho más elevada de luz que el ácido tereftálico, y reduce intensamente la transmitancia óptica del producto pretendido. Además, 4,4'-dicarboxiestilbeno es una impureza conveniente para su uso en el seguimiento de la calidad de una oxidación continua dado que se divide selectivamente en la fase sólida del medio de reacción; por tanto, normalmente hay muy baja cantidad de 4,4'-dicarboxiestilbeno presente en las corrientes de disolvente de reciclado de los recipientes comerciales de columnas de burbujas divulgados en los Ejemplos 5 y 6. En los Ejemplos 5 y 6, las concentraciones de 4,4'-dicarboxiestilbeno se midieron con un procedimiento analítico que emplea HPLC-MS calibrado con una mezcla de referencia adecuada que comprende disolvente y cantidades conocidas de varios analitos que incluyen específicamente una cantidad conocida de 4,4'-dicarboxiestilbeno. El procedimiento analítico de HPLC-MS se describe en la sección anterior de Descripción detallada.

**EJEMPLO 5**

El reactor de columna de burbujas empleado en este ejemplo tiene sustancialmente la misma configuración mecánica que el reactor de los Ejemplos 1 y 2. El reactor está en condiciones de proceso comparables al Ejemplo 6 y proporciona una base comparativa. El nivel operativo fue de aproximadamente 25 metros del medio de reacción. La alimentación de para-xileno de pureza comercial era efectivamente estacionaria a una velocidad de aproximadamente 81 kilogramos por minuto. Se suministró un disolvente de filtrado a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 793 kilogramos por minuto. Una fracción no medida de esta, estimada a partir de los tamaños de conducto y las caídas de presión para un valor de aproximadamente 20 kilogramos por minuto, se suministró como un purgante líquido al rociador de oxidante. El equilibrio del disolvente de filtrado, aproximadamente 773 kilogramos por minuto, se suministró íntimamente mezclado con el para-xileno de pureza comercial. La corriente combinada de disolvente de filtrado en fase líquida y para-xileno de pureza comercial se cuantificó en aproximadamente 854 kilogramos por minuto. Este disolvente de filtrado procedía de un sistema de reciclado de planta y estaba formado por más de aproximadamente el 97% en peso de ácido acético y agua. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado era tal que la composición en la fase líquida del medio de reacción era de aproximadamente 2.158 ppmp de cobalto, aproximadamente 1.911 ppmp de bromo y aproximadamente 118 ppmp de manganeso. Se suministró una corriente de disolvente de reflujo separada en forma de gotas en la zona de desacoplamiento de gases por encima del nivel operativo del medio de reacción a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 546 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo estaba formado por más de aproximadamente el 99% en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo procedía de un sistema de reciclado de planta separado que no tenía niveles importantes de componentes de catalizador. El contenido combinado de agua de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo era tal que la concentración de agua en la fase líquida del medio de reacción era de aproximadamente el 5,8% en peso. El oxidante era aire comprimido suministrado a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 352 kilogramos por minuto. La presión operativa en el gas superior del recipiente de reacción era de aproximadamente 0,42 megapascal gauge de forma estacionaria. El recipiente de reacción se manejó de un modo sustancialmente adiabático de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones de entrada y evaporó buena parte del disolvente de entrada. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura operativa era de aproximadamente 154,6 °C. Se retiró una suspensión de salida que comprendía ácido tereftálico en bruto (CTA) de cerca de la parte inferior del cabezal elíptico inferior del recipiente de reacción a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 428 kilogramos por minuto.

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

**EJEMPLO 6**

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

El reactor de este ejemplo tenía la configuración mecánica mejorada tal como se describe en el modelo CFD del Ejemplo 4. El nivel operativo era de aproximadamente 25 metros del medio de reacción. La alimentación de para-xileno de pureza comercial era efectivamente estacionaria a una velocidad de aproximadamente 81 kilogramos por minuto. Se suministró un disolvente de filtrado mezclado íntimamente con el para-xileno de pureza comercial a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 744 kilogramos por minuto. La corriente combinada de disolvente de filtrado y alimentación de para-xileno de pureza comercial sumaba así aproximadamente 825 kilogramos por minuto. Este disolvente de filtrado procedía del mismo sistema de reciclado de planta y de sustancialmente la misma composición que en el Ejemplo 5. La concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado era tal que la composición en la fase líquida del medio de reacción era de aproximadamente 1.996 ppmp de cobalto, aproximadamente 1.693 ppmp de bromo y aproximadamente 108 ppmp de manganeso. Se suministró una corriente de disolvente de reflujo separada en forma de gotas en la zona de desacoplamiento de gases por encima del nivel operativo del medio de reacción a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 573 kilogramos por minuto. Este disolvente de reflujo estaba formado por más de aproximadamente el 99% en peso de ácido acético y agua; y el disolvente de reflujo procedía de un sistema de reciclado de planta separado que carecía de niveles importantes de componentes de catalizador. El contenido en agua combinado de la alimentación de disolvente de filtrado y de la alimentación de disolvente de reflujo era tal que la concentración de agua en la fase líquida del medio de reacción era de aproximadamente el 5,7% en peso. El oxidante era aire comprimido suministrado a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 329 kilogramos por minuto. La presión operativa en el gas superior del recipiente de reacción era de aproximadamente 0,41 megapascal gauge de manera estacionaria. El recipiente de reacción se hizo funcionar de una forma sustancialmente adiabática de manera que el calor de reacción elevó la temperatura de las alimentaciones de entrada y evaporó buena parte del disolvente de entrada. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura operativa fue de aproximadamente 153,3 °C.

El medio de reacción se retiró del lateral del recipiente de reacción a una elevación de aproximadamente 14 metros a través de un orificio en la pared que tenía un diámetro circular interno de aproximadamente 0,076 metros. El medio de reacción retirado se llevó a través de un conducto sustancialmente horizontal hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 3 pulgadas nominales al lateral de un recipiente externo de desaireación sustancialmente vertical. El recipiente externo de desaireación tenía un diámetro circular interno de aproximadamente 0,315 metros, estando hecho principalmente de tubería Schedule 10S de 12 pulgadas. El área en sección transversal horizontal dentro del recipiente externo de desaireación era así aproximadamente de 0,0779 metros cuadrados. Este valor se compara con el área en sección transversal horizontal dentro del recipiente de reacción de aproximadamente 4,67 metros cuadrados para la elevación donde se retiró el medio de reacción. Así, la relación entre el área en sección transversal horizontal menor y mayor fue de aproximadamente 0,017.

El recipiente externo de desaireación se extendía hacia abajo desde la elevación del medio de reacción de entrada en aproximadamente 1,52 metros antes de recorrer el diámetro para corresponderse con un conducto de flujo de salida inferior. Una velocidad de flujo efectivamente estacionaria de aproximadamente 433 kilogramos por minuto de suspensión sustancialmente desaireada que comprende ácido tereftálico en bruto salió de la parte inferior del recipiente externo de desaireación. Así, la suspensión sustancialmente desaireada en elevaciones inferiores del recipiente de desaireación de 12 pulgadas nominal tenía una velocidad superficial descendente que era de aproximadamente 0,093 metros por segundo; y no había arrastre perjudicial de oxidante en esta suspensión de salida. La suspensión de salida fue transportada hacia delante por un conducto de flujo hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 3 pulgadas nominales para la conexión con el equipo de procesamiento corriente abajo. En este ejemplo, el medio para controlar la velocidad de flujo del medio de reacción retirado estaba situado en el flujo que salía de la parte inferior del recipiente de desaireación, aunque son posibles y útiles otras posiciones de control.

El recipiente externo de desaireación extendido por encima de la elevación at que medio de reacción entró aproximadamente 14 metros antes de recorrer desde un tamaño de tubería de 12 pulgadas nominales de diámetro para corresponderse con un conducto de flujo de salida superior hecho de componentes de tubería Schedule 10S de 2 pulgadas nominales. El gas desprendido separado del recipiente externo de desaireación fue transportado a través de este conducto de 2 pulgadas nominales para unirse con el flujo de gas desprendido principal que salía de la parte superior del recipiente de reacción.

En este ejemplo, la relación entre la tasa de producción de 4,4'-dicarboxiestilbena no deseable y la tasa de producción de ácido tereftálico deseado se midió mediante HPLC-MS en tres muestras de producto de suspensión separadas como aproximadamente 2,3, 2,7 y 3,2 ppmp, para dar un promedio de aproximadamente 2,7 ppmp. Este valor está reducido de forma importante en comparación con el Ejemplo 5. La concentración de para-xileno en la fase líquida de la suspensión que sale de la salida del lado elevado se midió por GC calibrada en tres muestras de producto de suspensión separadas como aproximadamente 86, 87 y 91 ppmp, para dar un promedio de aproximadamente 88 ppmp. La concentración de para-tolualdehído en la fase líquida de la suspensión de salida se midió por GC calibrada en dichas muestras de producto de suspensión separadas como aproximadamente 467, 442 y 423 ppmp, para dar un promedio de aproximadamente 444 ppmp. Esto supone una mejora en la conversión y el rendimiento en el flujo de suspensión retirado en comparación con el Ejemplo 5.

#### EJEMPLOS 7-10

Los Ejemplos 7-10 son ejemplos calculados relacionados especialmente con la dispersión inicial de para-xileno en el medio de reacción, pero que muestran también otros aspectos de la presente invención.

#### EJEMPLO 7

Este ejemplo se refiere a la alimentación de para-xileno vaporizado. En este ejemplo calculado, la alimentación de para-xileno se calienta y se vaporiza antes de la admisión en el medio de reacción. Se ayuda así a la dispersión inicial del para-xileno. Proporciona mayores volúmenes de entrada y facilita velocidades aumentadas. Además, retrasa la transferencia del para-xileno de entrada en la fase líquida global y hace que la alimentación de para-xileno se desplace hacia la fase líquida reactiva en mejor armonía con la alimentación gaseosa de oxígeno molecular.

En este ejemplo, una columna de recipiente de oxidación de burbujas tiene un cuerpo cilíndrico vertical con un diámetro interior de 2,44 metros. La altura de la columna del recipiente de oxidación de burbujas es de 32 metros desde la línea tangente (LT) inferior a la LT superior. El recipiente está provisto de 2:1 cabezales elípticos en la parte superior e inferior del cilindro. El nivel operativo es aproximadamente 25 metros del medio de reacción por encima de la LT inferior. La alimentación de disolvente de filtrado, que se separa del para-xileno, entra a una velocidad de 18,4 kilogramos por segundo a través de un orificio de entrada de 0,076 metros de diámetro circular por la pared del recipiente de reacción a una de 4,35 metros por encima de la LT inferior. La velocidad de alimentación de disolvente de reflujo es de aproximadamente 14,3 kilogramos por segundo en la zona de desacoplamiento de gases por encima del nivel operativo del medio de reacción. La velocidad de alimentación de aire comprimido es de aproximadamente 9 kilogramos por segundo a través de un rociador de oxidante esencialmente el mismo que en los Ejemplos 4 y 6. La suspensión que contiene aproximadamente el 31% en peso de sólidos se retira del medio de reacción a través de una pata lateral que es esencialmente la misma que en los Ejemplos 4 y 6. La presión en el espacio de cabezal por encima del medio de reacción es de aproximadamente 0,50 megapascal gauge. El contenido de agua y de cobalto, bromo y manganeso en la parte líquida del medio de reacción es esencialmente el mismo que en el Ejemplo 4.

La velocidad de alimentación de para-xileno es de 1,84 kilogramos por segundo. Antes de su liberación en el medio de reacción, la corriente de alimentación de para-xileno en fase líquida se presuriza y después se vaporiza a una presión de aproximadamente 0,69 megapascal gauge por calentamiento a partir de una temperatura de almacenamiento de aproximadamente 40 °C hasta una temperatura de aproximadamente 233 °C. Esto requiere aproximadamente 1,3 megajulios por segundo de entrada de calor a la corriente de alimentación de para-xileno. Para esta tarea se emplea un intercambiador de calor que usa vapor a 4 megapascuales, aunque bastará igualmente cualquier otra fuente de energía de suficiente temperatura, incluido el calor residual de los fluidos del proceso. Esta entrada de calor representa aproximadamente el 5% del calor de reacción para la conversión de para-xileno en ácido tereftálico. La eliminación de esta carga de calor adicional hace que la temperatura del medio de reacción aumente un tanto a presión constante, en comparación con la alimentación de líquido de para-xileno (véase el Ejemplo 8). La temperatura es de aproximadamente 162 °C medida cerca de la elevación media del medio de reacción. Opcionalmente, la presión podría reducirse para reducir la temperatura de la reacción a 160 °C medida cerca de la elevación media del medio de reacción.

El flujo volumétrico de para-xileno vaporizado es de aproximadamente 0,084 metros cúbicos por segundo. Este flujo es admitido en el recipiente de reacción a una elevación de 0,1 metros por encima de la LT inferior del recipiente a través de 3 conductos conectados en paralelo. Adyacente al recipiente de reacción, cada conducto está hecho de componentes de tubería de 1,5 pulgadas nominales y se conecta con un orificio circular de igual diámetro en la pared del recipiente. Los 3 orificios en la pared están situados con separación azimutal horizontal de 120 grados unos de otros. La velocidad superficial de cada corriente de entrada de para-xileno es de aproximadamente 21 metros por segundo, y el para-xileno de entrada se dispersa en el medio de reacción al mismo tiempo que se disuelve en la fase líquida reactiva, donde reside principalmente la especie del catalizador.

**EJEMPLO 8**

Este ejemplo se refiere a la alimentación de para-xileno parcialmente vaporizado. En este ejemplo calculado, la alimentación de para-xileno está parcialmente vaporizada mediante mezcla con el suministro de oxidante antes de la admisión en el medio de reacción. Así se ayuda a la dispersión inicial del para-xileno. Proporciona volúmenes de entrada mayores y facilita velocidades aumentadas; y diluye la concentración de para-xileno. Además, retrasa la transferencia del para-xileno de entrada en la fase líquida en volumen y origina la alimentación de para-xileno para que se mueva hacia la fase líquida reactiva en mejor armonía con la alimentación gaseosa de oxígeno molecular.

En este ejemplo, una columna de recipiente de oxidación de burbujas tiene un cuerpo cilíndrico vertical con un diámetro interior de 2,44 metros. La altura de la columna del recipiente de oxidación de burbujas está a 32 metros de la línea tangente (LT) por debajo de la LT superior. El recipiente está provisto de 2:1 cabezales elípticos en la parte superior e inferior del cilindro. El nivel operativo está aproximadamente a 25 metros del medio de reacción por encima de la LT inferior. La alimentación de disolvente de filtrado, que está separada del para-xileno, entra a una velocidad de 18,4 kilogramos por segundo a través de un orificio de entrada de 0,076 metros de diámetro circular por medio de la pared del recipiente de reacción a una elevación de 4,35 metros por encima de la LT inferior. La velocidad de alimentación de disolvente de reflujo en la zona de desacoplamiento de gases por encima del nivel operativo del medio de reacción es de aproximadamente 12,8 kilogramos por segundo. La velocidad de alimentación de aire comprimido es de aproximadamente 9 kilogramos por segundo a través de un rociador de oxidante similar al de los Ejemplos 4 y 6, pero modificado tal como se indica más adelante. La suspensión que contiene aproximadamente el 31% en peso de sólidos se retira del medio de reacción a través de una pata lateral esencialmente igual que en los Ejemplos 4 y 6. La presión en el espacio del cabezal por encima del medio de reacción es de aproximadamente 0,50 megapascal gauge. El contenido de agua y de cobalto, bromo y manganeso en la parte de líquido del medio de reacción es esencialmente el mismo que en el Ejemplo 4.

La velocidad de alimentación de para-xileno es de nuevo 1,84 kilogramos por segundo. Esto circula como un líquido a través de los conductos al interior del rociador de oxidante donde el líquido es liberado en el aire comprimido en 4 posiciones usando toberas de nebulización de líquido, tal como se conoce en la técnica. Opcionalmente, pueden emplearse conductos de líquido de extremo abierto o toberas de nebulización de gas-líquido en el punto en el que el líquido es admitido en el rociador de oxidante. Como precaución de seguridad, se colocan 4 sensores de temperatura en el rociador de oxidante. Estos sensores de temperatura están conectados a alarmas y engranajes para cerrar el suministro de oxidante y para-xileno si se detectan temperaturas. Con el suministro de aire comprimido a aproximadamente 80 °C, debido al calor de compresión sin un postenfriador en la fase de compresión final, y con la alimentación para-xileno a aproximadamente 40 °C, aproximadamente el 17% en peso del para-xileno se vaporiza a la presión prevalente dentro del rociador de oxidante. El para-xileno líquido restante se transporta al medio de reacción con el gas en flujo de dos fases mezclado con el gas a velocidades que se acercan a las del flujo de gas. Además, dicho líquido restante ayuda a purgar del rociador de oxidante cualquier sólido que haya entrado, de acuerdo con los aspectos de la invención.

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

Opcionalmente, la alimentación de aire comprimido o la alimentación de para-xileno pueden precalentarse antes de la mezcla en el rociador de oxidante con el fin de aumentar la fracción de para-xileno que entra en el medio de reacción en forma de vapor. Por ejemplo, una entrada de calor de 300 kilojulios por segundo al para-xileno eleva su temperatura a aproximadamente 124 °C y aumenta la fracción de para-xileno purgado a aproximadamente el 33%. Por ejemplo, una entrada de calor de 600 kilojulios por segundo en el aire comprimido eleva su temperatura a aproximadamente 146 °C y aumenta la fracción de para-xileno purgado a aproximadamente el 54%. En los dos casos se requiere una energía de menor grado para el calentamiento que en el Ejemplo 7. De hecho, el calor residual del gas desprendido desde el medio de reacción puede usarse como parte o la totalidad de la fuente de calor. Sin embargo, cuando se añade una cantidad de energía a las alimentaciones, la temperatura del medio de reacción aumentará ligeramente, sedimentándose, a los valores nominales de presión, flujo y composiciones de fase, entre 160 °C y 162 °C medido cerca de la elevación media. Opcionalmente, la presión puede ajustarse para ajustar la temperatura. Además, cuando se añade una cantidad de energía a las alimentaciones, la cantidad de disolvente suministrada al recipiente de reacción se ajusta cuando se desea para mantener la fracción de sólidos aproximadamente constante. Por ejemplo, el flujo del disolvente de reflujo varía entre aproximadamente 12,8 y aproximadamente 14,3 kilogramos por segundo en los Ejemplos 7 y 8, dependiendo de la cantidad de energía añadida, con el fin de mantener los sólidos aproximadamente constantes cerca del 31% en peso.

**EJEMPLO 9**

Este ejemplo se refiere a la alimentación de para-xileno lejos de la pared del recipiente de reacción usando un dispositivo de expulsión de líquido. En este ejemplo calculado, la dispersión inicial de alimentación de líquido de

para-xileno se mejora usando un dispositivo de expulsión que emplea un flujo de líquido como fuerza motriz. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y las mismas condiciones de frontera de proceso que en el Ejemplo 4 con las excepciones descritas más adelante. La corriente en fase líquida mezclada de para-xileno más disolvente de filtrado entra a través de la pared del recipiente de reacción a la misma elevación por medio del mismo conducto de flujo de 3 pulgadas nominales. Sin embargo, a diferencia del sistema de distribución de alimentación de fase líquida interna del Ejemplo 4, la alimentación en fase líquida mezclada es liberada en el medio de reacción como el fluido motor en el dispositivo de expulsión de flujo tal como se conoce en la técnica y tal como se muestra en el diagrama de la FIG. 26. El dispositivo de expulsión está diseñado para una diferencia de presión de 0,1 megapascal en el fluido motor. El dispositivo de expulsión está situado y orientado con la estela de flujo saliendo verticalmente hacia arriba a lo largo de la línea del centro axial del recipiente de reacción a una elevación de aproximadamente 4,5 metros por encima de la LT inferior. El volumen del medio de reacción expulsado y mezclado con el líquido motor varía con el tiempo dependiendo de los sucesos de acumulación de burbuja estocásticas en la columna de burbujas en la entrada de expulsión. Sin embargo, el flujo expulsado promediado en el tiempo es mayor que el fluido motor flujo proporcionando así una dilución más rápida del para-xileno de entrada. El posterior mezclado y reacción química tiene lugar de acuerdo con los sucesos estocásticos habituales en la columna de burbujas.

#### EJEMPLO 10

Este ejemplo se refiere a la alimentación de para-xileno lejos de la pared del recipiente de reacción usando un gas y un dispositivo de expulsión de líquido. En este ejemplo calculado, la dispersión inicial de alimentación de para-xileno se mejora usando un dispositivo de expulsión que emplea flujo de gas como fuerza motriz. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones de frontera del proceso que en el Ejemplo 4, con las excepciones descritas más adelante. El rociador de oxidante octogonal y el sistema de distribución de alimentación de fase líquida se eliminan. En su lugar, la corriente de oxidante de entrada y la alimentación en fase líquida mezclada de para-xileno más disolvente de filtrado son transportadas a través de conductos separados al interior del recipiente de reacción. Entonces, las dos corrientes se combinan como fluidos motores en la entrada de un dispositivo de expulsión de flujo tal como se conoce en la técnica y tal como se muestra en el diagrama de la FIG. 27. El dispositivo de expulsión se alinea verticalmente a lo largo de la línea del centro axial del recipiente de reacción. Se coloca con la salida orientada hacia abajo y situada 0,2 metros por debajo de la línea tangente inferior del recipiente de reacción. El dispositivo de expulsión está diseñado para una diferencia de presión de 0,1 megapascal en los fluidos motores. Dos sensores de temperatura están situados cerca de donde se combinan primero las alimentaciones de aire comprimido y de para-xileno. Estos sensores de temperatura están conectados a alarmas y engranajes para cerrar el suministro de oxidante y para-xileno si se detectan altas temperaturas.

El volumen del medio de reacción expulsado se incrementa en comparación con el Ejemplo 9 y la dilución inicial del para-xileno de entrada se mejora adicionalmente. Además, la fase líquida parte del medio de reacción con las máximas concentraciones locales de para-xileno se gradúa todavía más directamente en contra de la parte en fase gaseosa con la máxima concentración de oxígeno molecular. El posterior mezclado y reacción química tiene lugar de acuerdo con los sucesos estocásticos habituales en la columna de burbujas.

#### EJEMPLOS 11-13

Los Ejemplos 11-13 son ejemplos calculados que se relacionan en particular con el uso de flujos de líquido desde el medio de reacción a los conductos para ayudar en la dispersión inicial de para-xileno en el medio de reacción, aunque también muestran otros aspectos de la presente invención.

#### EJEMPLO 11

Este ejemplo se refiere al uso de un conducto de flujo en el recipiente de reacción para transportar líquido con el fin de ayudar a la dispersión inicial de para-xileno de entrada. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones de frontera del proceso que en el Ejemplo 4, con las excepciones descritas más adelante. Se hace referencia al diagrama de la FIG. 24. La corriente en fase líquida mezclada de para-xileno más disolvente de filtrado entra a través de la pared del recipiente de reacción a través de un conducto de flujo de 3 pulgadas nominales similar al Ejemplo 4. Sin embargo, el sistema de distribución de alimentación de fase líquida interno del Ejemplo 4 se elimina y dicho flujo de líquido mezclado se libera en su lugar en un conducto de flujo. El conducto de flujo tiene un diámetro interior circular de aproximadamente 0,15 metros en la mayor parte de su longitud, lo que incluye su extremo inferior, que es de 1 metro por encima de la LT inferior del recipiente. El conducto de flujo aumenta verticalmente a una altura total de 21 metros por encima de la LT inferior del recipiente. A una altura de 20 metros por encima de la LT inferior del recipiente, el conducto de flujo se expande para tener un área interior en sección transversal de 0,5 metros cuadrados mientras la altura aumenta 1 metro más. Esta sección superior de mayor diámetro de dicho conducto de flujo puede concebirse como un recipiente interno de desaireación, y en realidad está formado en parte usando la pared del recipiente de reacción. La totalidad del conducto de flujo está situada dentro del recipiente de reacción. En la entrada superior al conducto de flujo, el medio de reacción se agota

en gran medida en para-xileno y para-tolualdehído, aunque existan concentraciones importantes de ácido para-toluico y 4-carboxibenzaldehído. El medio de reacción que entra en la parte superior de dicho conducto de flujo se desairea sustancialmente, creando un medio más denso en el interior de dicho conducto de flujo que en el resto del recipiente de reacción. La suspensión dentro del conducto de flujo se mueve hacia abajo a una velocidad estimada en aproximadamente 150 kilogramos por segundo, momento en el cual la caída de presión de flujo, integrada en toda la longitud de dicho conducto de flujo, entra en equilibrio con la diferencia de densidad entre el interior y el exterior, integrada en toda la longitud de dicho conducto de flujo. De este flujo descendente de suspensión, aproximadamente 104 kilogramos por segundo es líquido, lo que constituye aproximadamente el 69% en peso. El flujo suministrado de para-xileno y disolvente de filtrado mezclados íntimamente, que suma en total aproximadamente 20,2 kilogramos por segundo, es admitido en dicho conducto de flujo aproximadamente 5 metros por encima de la LT inferior. Esta mezcla se traslada después por el conducto de flujo 4 metros adicionales, aproximadamente 27 diámetros del conducto, en menos de 1 segundo y se mezcla apreciablemente. La concentración de para-xileno se reduce así de forma útil a aproximadamente 15.000 ppmp antes de ser liberado en el cuerpo principal del medio de reacción en la columna de burbujas. El posterior mezclado y reacción química tiene lugar de acuerdo con los sucesos estocásticos habituales en la columna de burbujas.

### EJEMPLO 12

Este ejemplo se refiere al uso de un conducto de flujo externo al recipiente de reacción para transportar líquido con el fin de ayudar a la dispersión inicial de para-xileno de entrada. El reactor de este ejemplo tiene la misma configuración mecánica y condiciones de frontera del proceso que en el Ejemplo 11 con las excepciones descritas a continuación y con referencia al diagrama de la FIG. 25. El conducto de flujo interno es eliminado y sustituido por un conducto de flujo externo. La sección de conducto que conecta el recipiente de reacción con la sección de desaireación externa tiene un diámetro circular interno de 0,30 metros y está situada 20 metros por encima de la LT inferior. El diámetro circular interno de la sección de desaireación externa es de 1 metro y su altura es de 2 metros. El diámetro circular interno del conducto de flujo por debajo de la sección de desaireación es de 0,20 metros lo que permite flujos mayores usando aproximadamente el mismo cabezal de elevación disponible. Se incluye un sensor de flujo y una válvula de control de flujo con el conducto de flujo con el fin de controlar la velocidad de flujo en el intervalo deseado. Por ejemplo, el control de flujo se establece de forma que permita 150 kilogramos por segundo de transporte en suspensión, los mismos que se producirían según las estimaciones a través del conducto de flujo interno del Ejemplo 11. La corriente en fase líquida mezclada de para-xileno y disolvente de filtrado es admitida en el conducto de flujo externo aproximadamente 5 metros por encima de la LT inferior del recipiente de reacción. La salida del conducto de flujo externo se conecta con el cabezal inferior del recipiente de reacción. Así, la concentración de para-xileno se reduce de nuevo de forma útil a aproximadamente 15.000 ppmp antes de su liberación en el cuerpo principal del medio de reacción en la columna de burbujas. El posterior mezclado y reacción química tiene lugar de acuerdo con los sucesos estocásticos habituales en la columna de burbujas. La retirada de la suspensión de producto para el posprocesamiento tiene lugar a través de una rama de dicho conducto de flujo por debajo de la sección de desaireación y por encima de la adición de la corriente en fase líquida de para-xileno y disolvente de filtrado, evitando así la necesidad de un sistema separado para la eliminación y la desaireación de la suspensión.

### EJEMPLO 13

Este ejemplo se refiere al uso de un conducto de flujo formado por secciones externas e internas al recipiente de reacción para transportar líquido con el fin de ayudar a la dispersión inicial del para-xileno de entrada. Este ejemplo calculado es idéntico al del Ejemplo 12 con la salvedad de que una segunda rama en el conducto de flujo externo está situada aproximadamente 3 metros por encima de la LT inferior del recipiente de reacción, que está por debajo del punto de adición de corriente en fase líquida mezclada de para-xileno y disolvente de filtrado. La segunda rama del conducto de flujo tiene también un diámetro circular interno de 0,20 metros. Se coloca una válvula de control de flujo separada en la segunda rama del conducto de flujo, de nuevo para regular el flujo. El conducto de flujo ramificado penetra a través de la pared lateral del recipiente de reacción 3 metros por encima de la LT inferior, y el conducto de flujo ramificado se extiende dentro de la pared del recipiente de reacción por 0,4 metros. Así, el conducto ramificado comprende secciones externas e internas al recipiente de reacción. El flujo puede ser admitido en el recipiente de reacción a través de una o las dos de entre la salida del conducto de cabezal superior o la salida del conducto interno de la pared lateral y en cualquier relación.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:

- 5 (a) la introducción de una corriente de oxidante que comprende oxígeno molecular en una zona de reacción de un reactor de columna de burbujas;  
 (b) la oxidación de un compuesto oxidable en una fase líquida de un medio de reacción multifase contenido en dicha zona de reacción, donde dicho compuesto oxidable es para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, meta-tolualdehído, ácido para-tolúico, ácido meta-tolúico y/o acetaldehído, donde dicha oxidación hace que al menos el  
 10 10% en peso de dicho compuesto oxidable forme un producto en fase sólida en dicho medio de reacción, donde la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo a la mitad de la altura de dicho medio de reacción es de al menos 0,3 metros por segundo, donde promediado en el tiempo significa el promedio de al menos 10 mediciones tomadas de manera uniforme durante un periodo continuo de al menos 100 segundos; y  
 15 (c) la retirada de al menos una parte de dicho producto en fase sólida de dicha zona de reacción a través de una o más aberturas elevadas, donde al menos una parte de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción por debajo de dichas aberturas elevadas,

**caracterizado porque**

20 dicho proceso comprende además la introducción de una corriente de alimentación que comprende dicho compuesto oxidable en dicha zona de reacción, donde al menos una parte de dicha corriente de alimentación entra en dicha zona de reacción por debajo de dichas aberturas elevadas.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde al menos el 50% en peso del producto total en fase sólida retirado de dicha zona de reacción se retira a través de dichas aberturas elevadas.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde al menos el 50% en peso de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción por debajo de dichas aberturas elevadas.

30 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde sustancialmente la totalidad del producto en fase sólida retirado de dicha zona de reacción se retira a través de dichas aberturas elevadas, donde sustancialmente la totalidad de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción por debajo de dichas aberturas elevadas, donde dicho medio de reacción tiene una altura máxima (H), donde dichas aberturas elevadas están situadas a al menos 1 H de la parte inferior de dicha zona de reacción.

35 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde al menos el 50% en peso del producto total en fase sólida retirado de dicha zona de reacción se retira a través de dichas aberturas elevadas.

40 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde al menos el 50% en peso de dicho compuesto oxidable entra en dicha zona de reacción por debajo de dichas aberturas elevadas.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho medio de reacción tiene una anchura máxima (W), donde dichas aberturas elevadas están situadas a al menos 1 W de la parte inferior de dicha zona de reacción.

45 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 donde sustancialmente la totalidad de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción por debajo de dichas aberturas elevadas.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho medio de reacción tiene una altura máxima (H), una anchura máxima (W) y una relación H:W de al menos 3:1.

50 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 donde dichas aberturas elevadas están situadas a al menos 2 W de la parte inferior de dicha zona de reacción.

55 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 donde dicha relación H:W está en el intervalo de 8:1 a 20:1.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 donde una mayoría de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción entre 0,25 W y 0,025 H de la parte inferior de dicha zona de reacción.

60 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 donde al menos el 30% en peso de dicho compuesto oxidable entra en dicha zona de reacción a menos de 1,5 W del lugar más bajo donde dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 donde dicha corriente de alimentación se introduce en dicha zona de reacción a través de una pluralidad de aberturas de alimentación, donde al menos dos de dichas aberturas de alimentación están separadas verticalmente entre sí por al menos 0,5 W.
- 5 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho proceso comprende además la desaireación del medio de reacción retirado a través de dichas aberturas elevadas en una zona de desaireación, proporcionando así una suspensión sustancialmente desaireada que comprende menos del 5% en volumen de gas, donde dicha desaireación es provocada principalmente por la fuerza ascensional natural de la fase gaseosa de dicho medio de reacción en las fases sólida y líquida de dicho medio de reacción.
- 10 16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15 donde dicha zona de desaireación se define entre una o más paredes laterales rectas de un recipiente de desaireación, donde el área en sección transversal horizontal máxima de dicha zona de desaireación es inferior al 25% del área en sección transversal horizontal máxima de dicha zona de reacción.
- 15 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo a la mitad de la altura de dicho medio de reacción está en el intervalo de 0,8 a 5 metros por segundo.
- 20 18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho compuesto oxidable es para-xileno.
19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho medio de reacción comprende un intervalo del 5 al 40% en peso de sólidos en una base promediada en el tiempo y promediada en volumen donde el promediado en volumen es el promedio de al menos 10 mediciones tomadas en una separación tridimensional uniforme en el conjunto de un volumen determinado.
- 25 20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicha oxidación se lleva a cabo en presencia de un sistema de catalizador que comprende cobalto.
- 30 21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 20 donde dicho sistema de catalizador comprende además bromo y manganeso.
22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde dicho proceso comprende además el sometimiento de al menos una parte de dicho producto en fase sólida retirado de dicho reactor de columna de burbujas a oxidación en un reactor de oxidación secundario.
- 35 23. El proceso de acuerdo con la reivindicación 22 donde dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundario se lleva a cabo a una temperatura media al menos 10 °C mayor que dicha oxidación en dicho reactor de columna de burbujas.
- 40 24. El proceso de acuerdo con la reivindicación 22 donde dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundario se lleva a cabo a una temperatura media en el intervalo de 20 a 80 °C mayor que la temperatura media de dicho reactor de columna de burbujas, donde dicha oxidación en dicho reactor de columna de burbujas se lleva a cabo a una temperatura media en el intervalo de 140 a 180 °C, donde dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundario se lleva a cabo a una temperatura media en el intervalo de 180 a 220 °C.
- 45 25. Un aparato que comprende:  
un reactor de columna de burbujas que comprende:  
50 una cubierta del recipiente que define una zona de reacción alargada, donde dicha zona de reacción incluye un extremo normalmente inferior y un extremo normalmente superior separados entre sí por una distancia axial (L), donde dicha zona de reacción tiene un diámetro máximo (D), donde dicha zona de reacción tiene una relación L:D de al menos 6:1,  
una o más aberturas de gas para introducir una corriente en fase gaseosa en dicha zona de reacción,  
55 una o más aberturas de líquido para introducir una corriente en fase líquida en dicha zona de reacción, y  
una o más aberturas de producto elevadas para retirar un producto en fase sólida de dicha zona de reacción, donde dichas aberturas de producto están dispuestas axialmente alejadas de dicho extremo normalmente inferior que al menos una de dichas aberturas de gas y al menos una de dichas aberturas de líquido;  
60 un recipiente corriente abajo separado de dicho reactor de columna de burbujas; y  
un conducto para transportar al menos una parte del producto en fase sólida retirado desde al menos una de dichas aberturas de producto a dicho recipiente corriente abajo.
26. El aparato de acuerdo con la reivindicación 25 donde al menos una de dichas aberturas de gas está

separada de dicho extremo normalmente inferior de dicha zona de reacción por una distancia axial menos de 0,25 D.

- 5 27. El aparato de acuerdo con la reivindicación 26 donde al menos el 50% del área abierta acumulada definida por la totalidad de dichas aberturas de líquido está separada menos de 2,5 D de la abertura de gas situada lo más cerca de dicho extremo normalmente inferior.
- 10 28. El reactor de columna de burbujas de acuerdo con la reivindicación 25 donde al menos el 50% del área abierta acumulada definida por la totalidad de dichas aberturas de gas está situada más cerca de dicho extremo normalmente inferior que dichas aberturas de producto.
- 15 29. El reactor de columna de burbujas de acuerdo con la reivindicación 25 donde al menos el 50% del área abierta acumulada definida por la totalidad de dichas aberturas de líquido está situada más cerca de dicho extremo normalmente inferior que dichas aberturas de producto.
- 20 30. El reactor de columna de burbujas de acuerdo con la reivindicación 25 donde sustancialmente toda el área abierta acumulada definida por la totalidad de dichas aberturas de gas está situada más cerca de dicho extremo normalmente inferior que dichas aberturas de producto, donde sustancialmente toda el área abierta acumulada definida por la totalidad de dichas aberturas de líquido está situada más cerca de dicho extremo normalmente inferior que dichas aberturas de producto.
- 25 31. El reactor de columna de burbujas de acuerdo con la reivindicación 25 donde dichas aberturas de producto están situadas al menos a 1 D de dicho extremo normalmente inferior de dicha zona de reacción.
32. El reactor de columna de burbujas de acuerdo con la reivindicación 25 donde dichas aberturas de producto están situadas al menos a 2 D de dicho extremo normalmente inferior de dicha zona de reacción.
33. El reactor de columna de burbujas de acuerdo con la reivindicación 25 donde dicha zona de reacción tiene una relación L:D en el intervalo de 8:1 a 20:1.

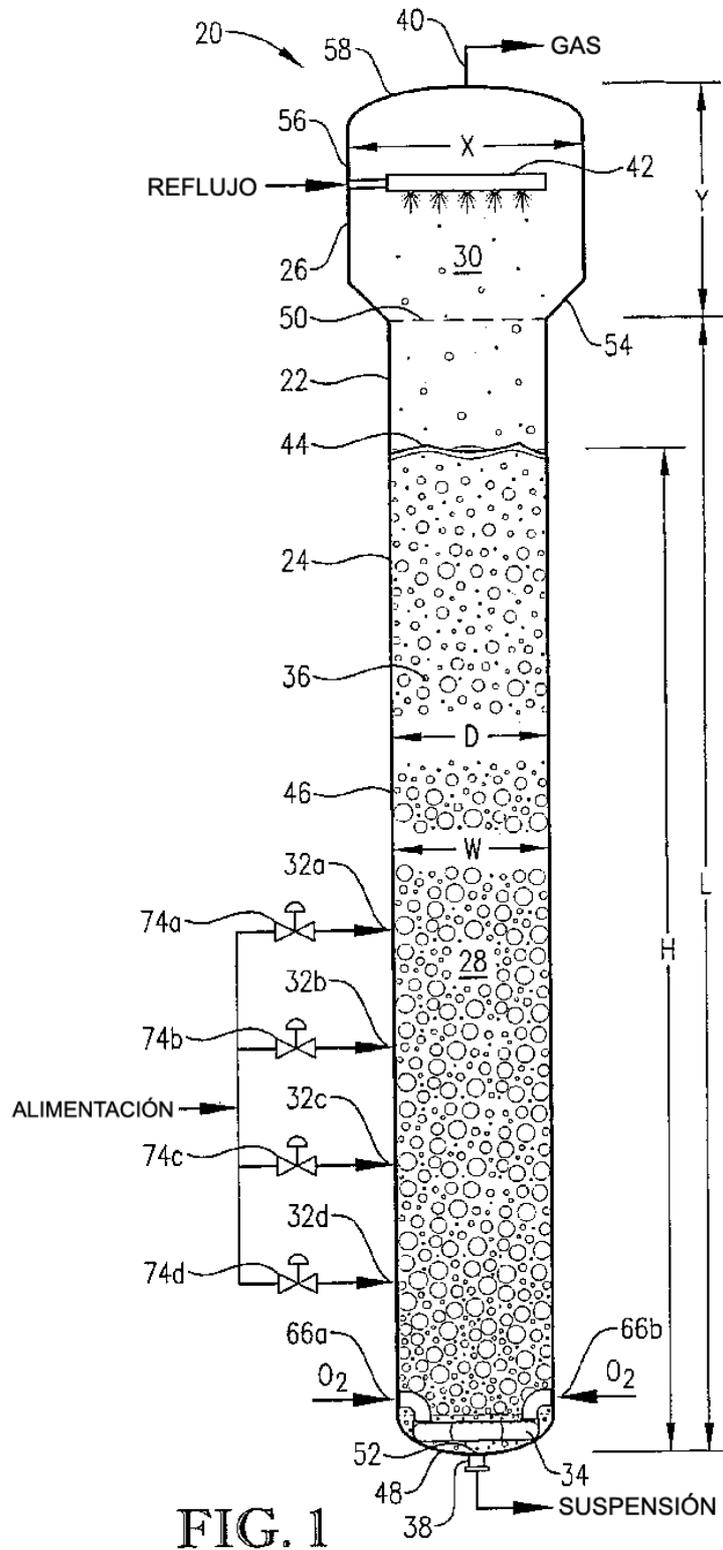


FIG. 1

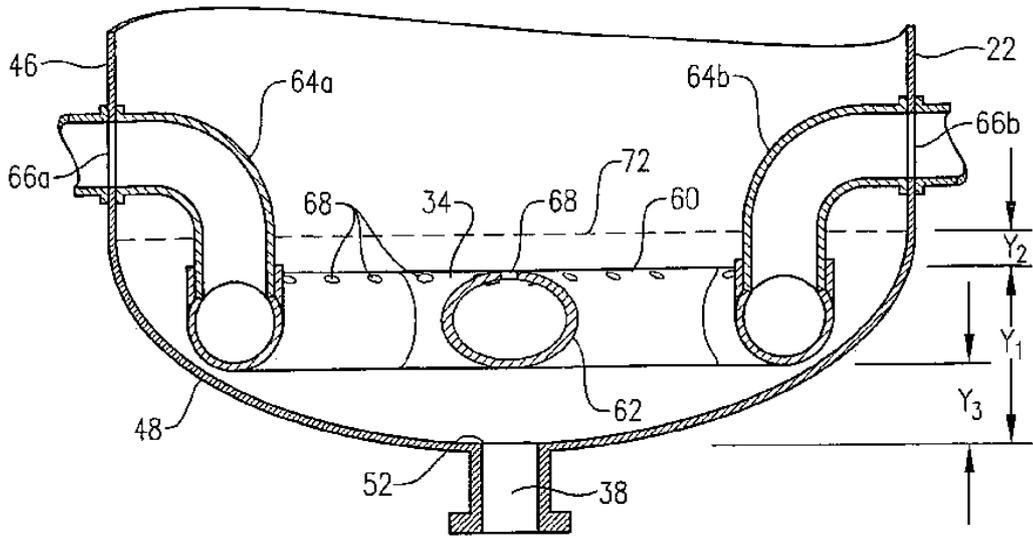


FIG. 2

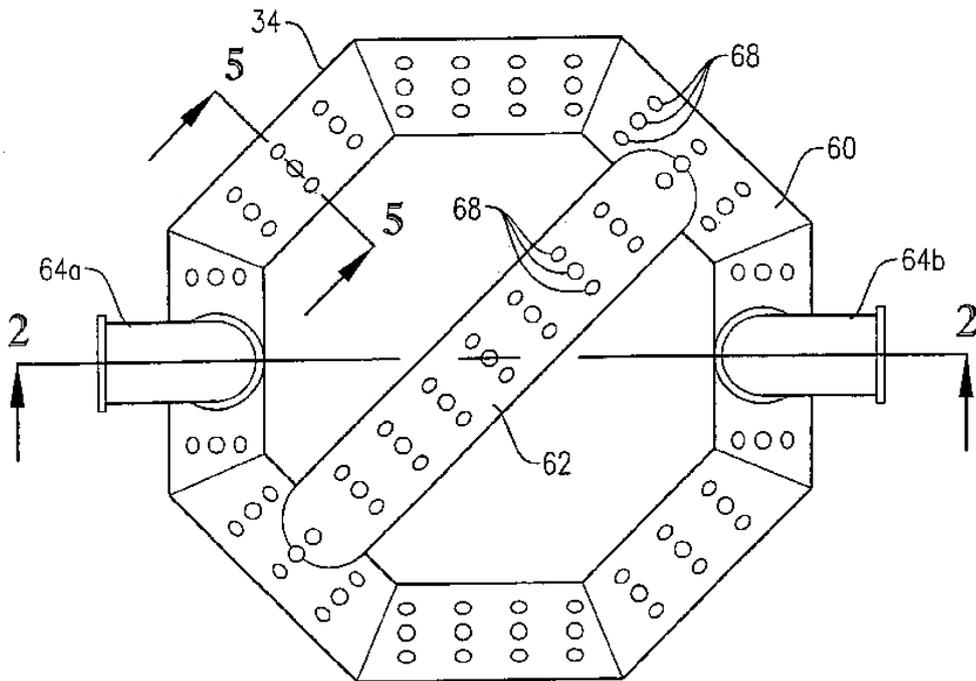


FIG. 3

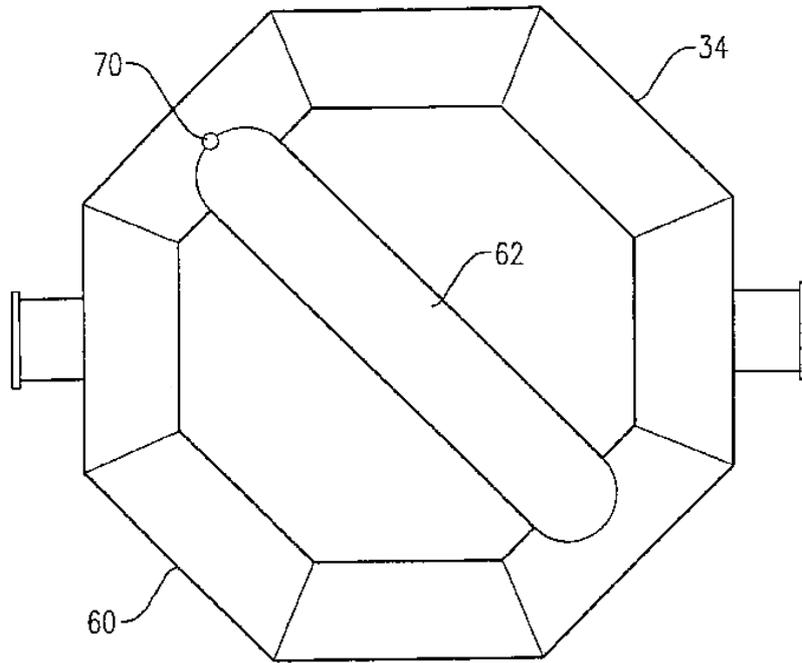


FIG. 4

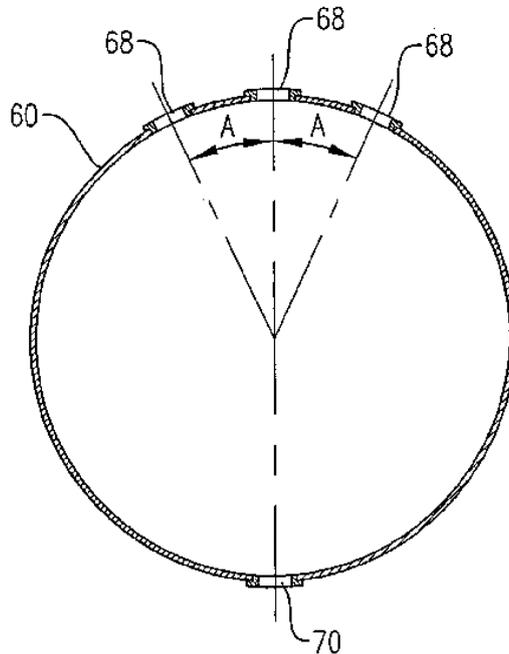


FIG. 5

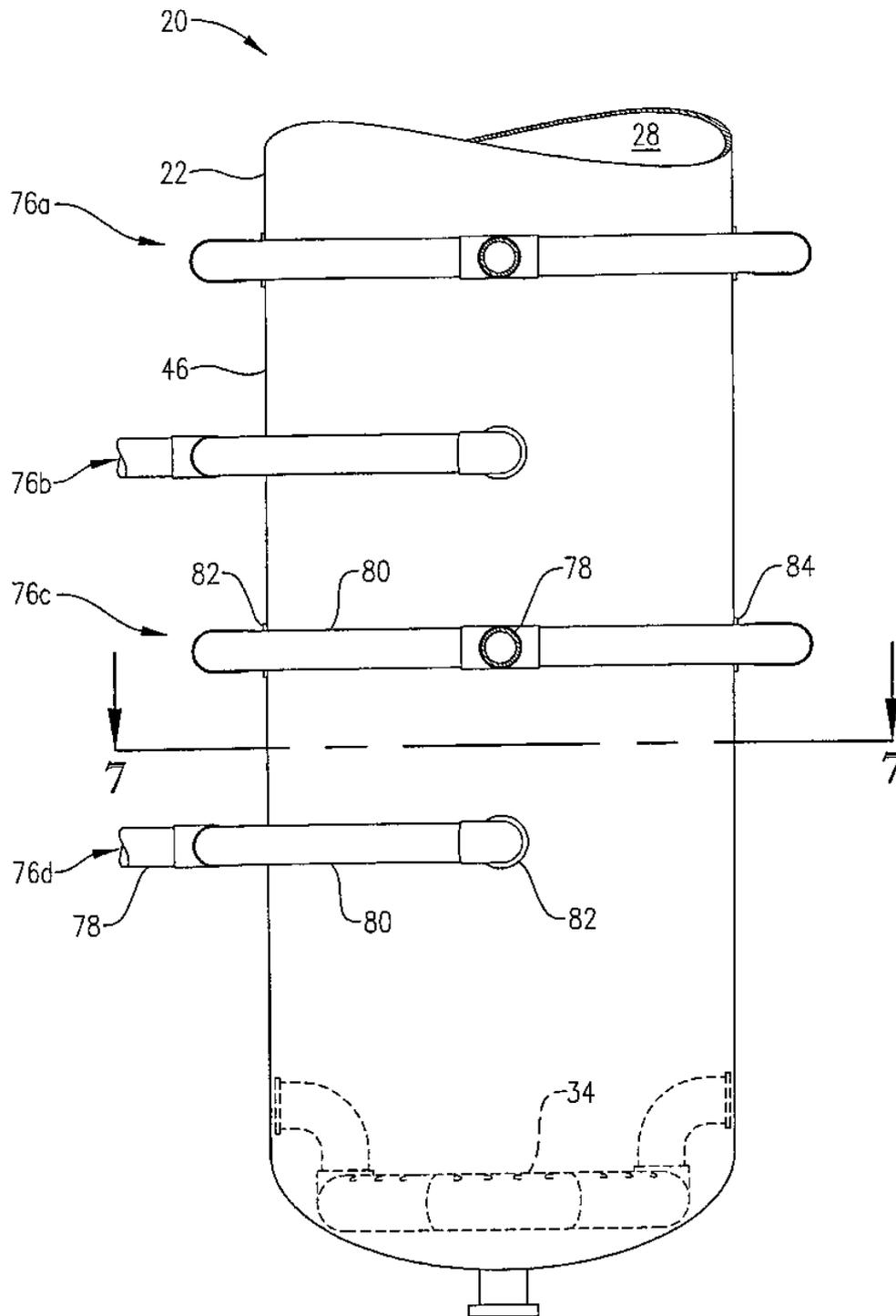


FIG. 6

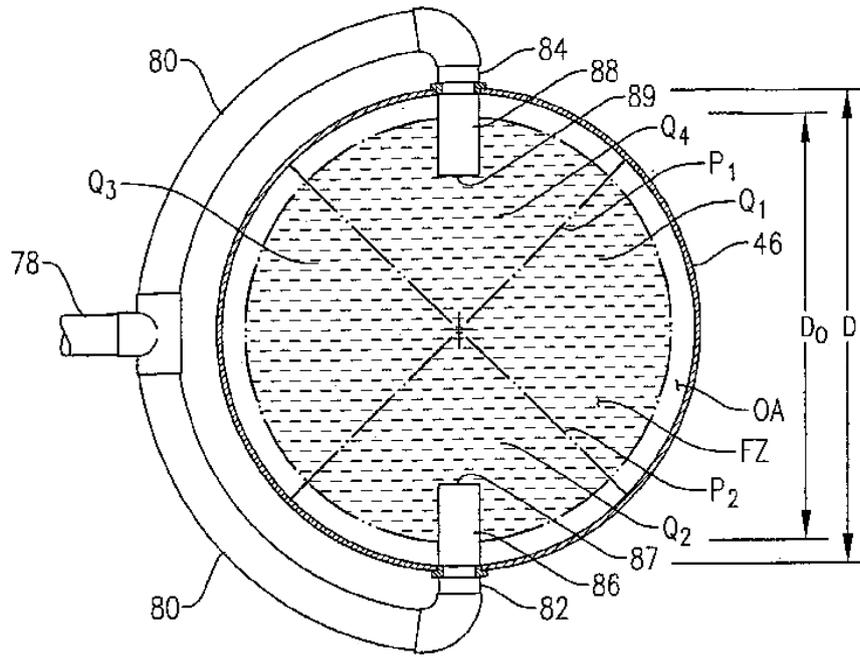


FIG. 7

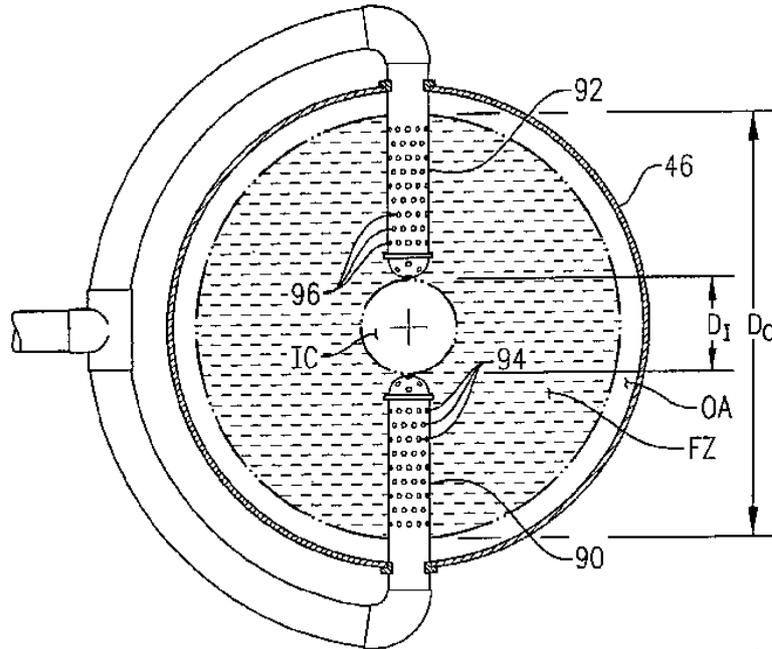


FIG. 8

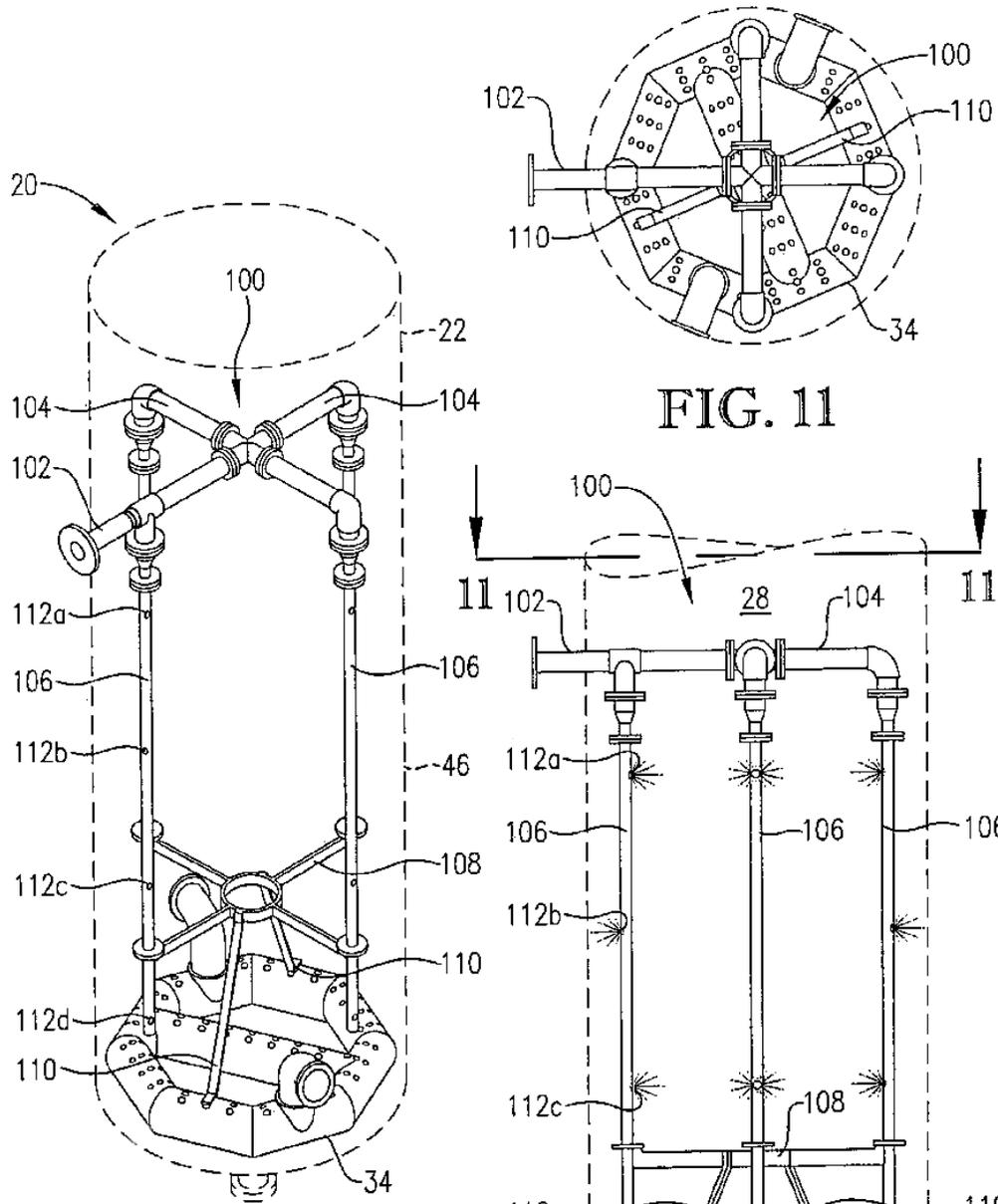


FIG. 9

FIG. 11

FIG. 10

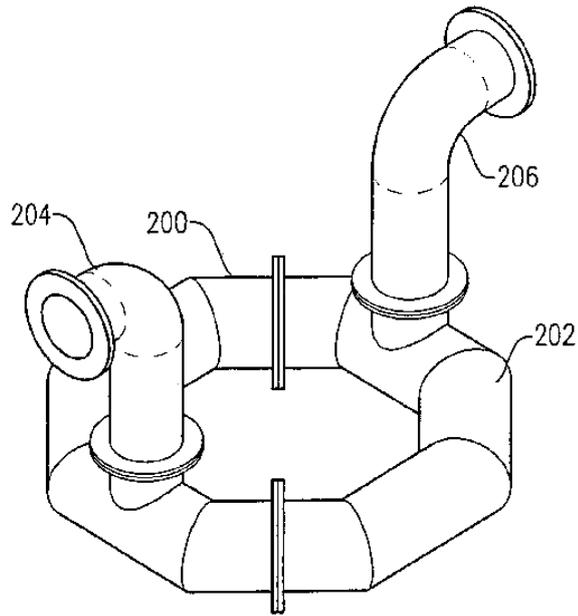


FIG. 12

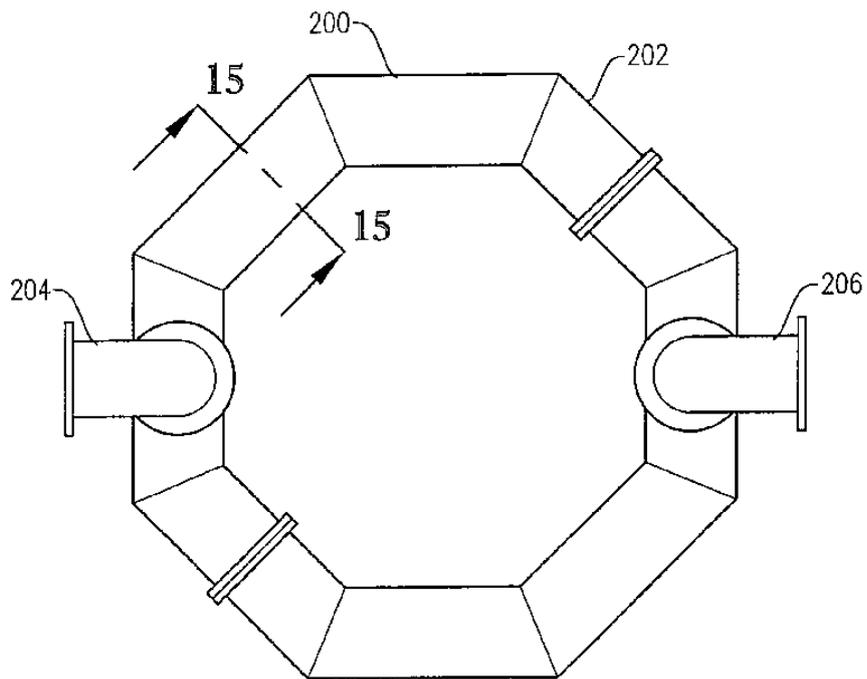


FIG. 13

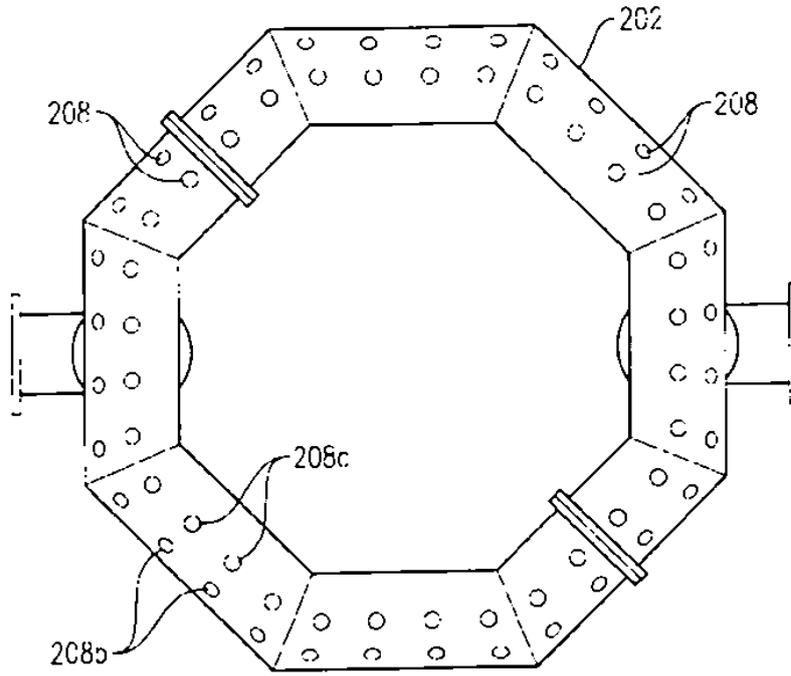


FIG. 14

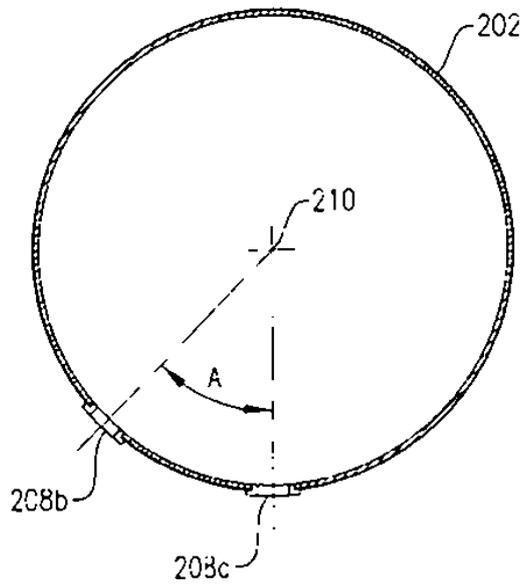
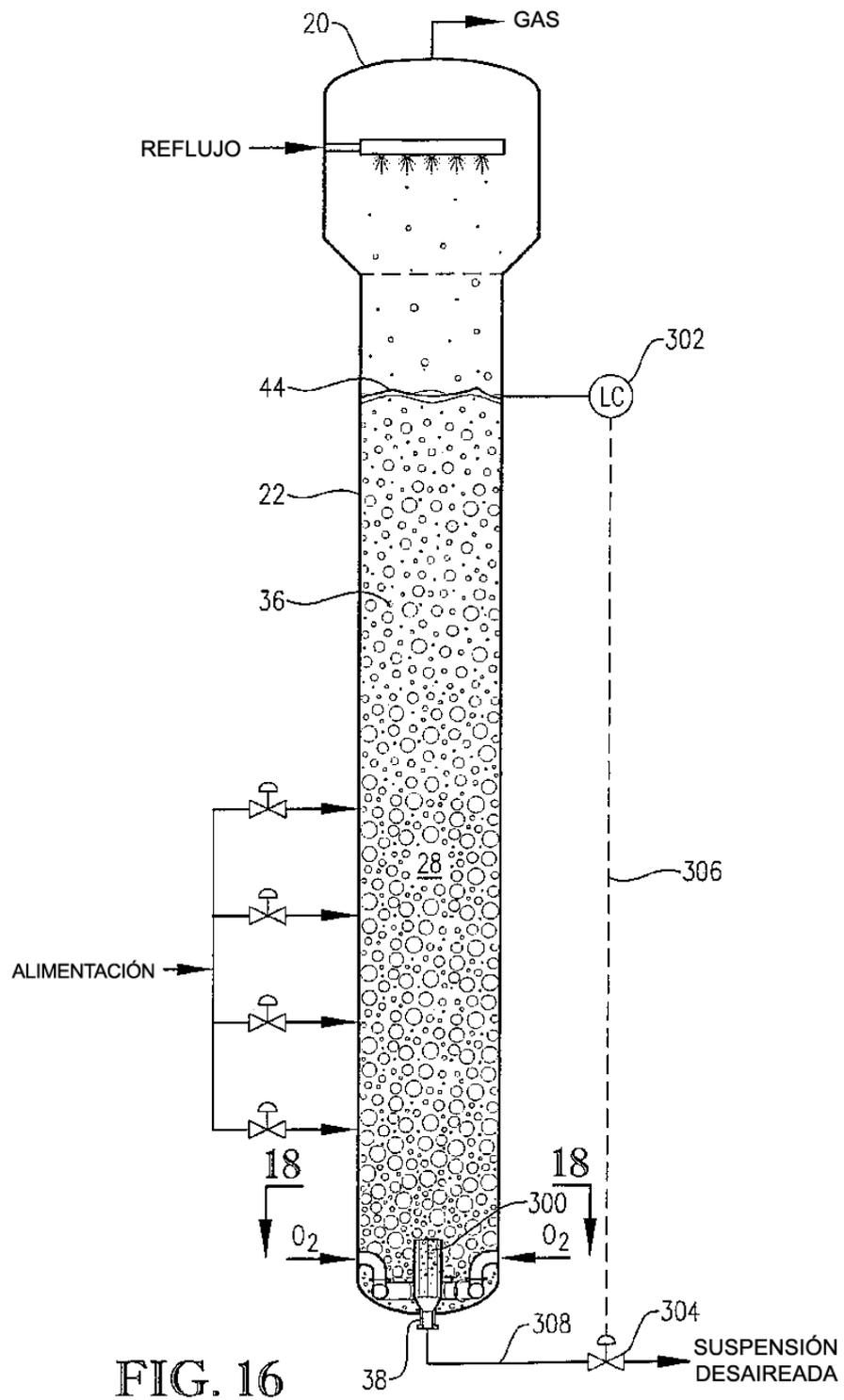
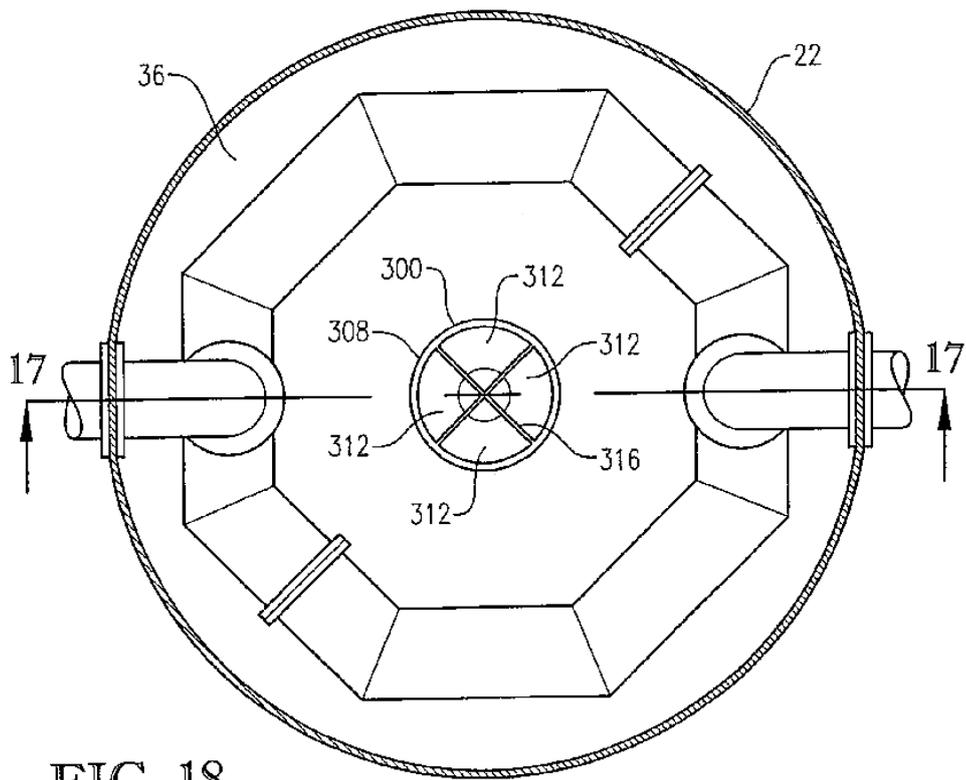
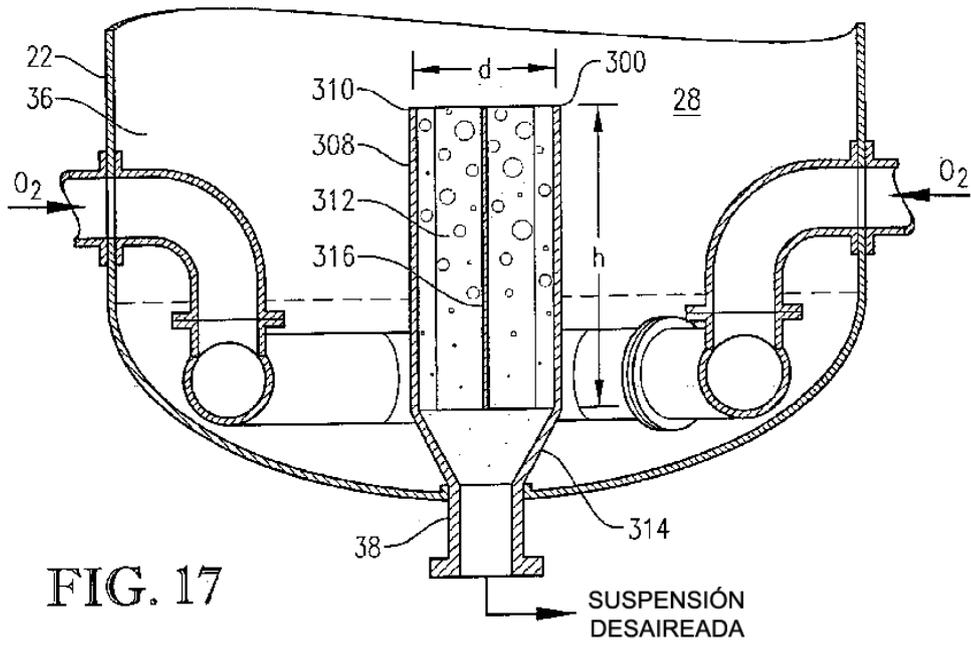
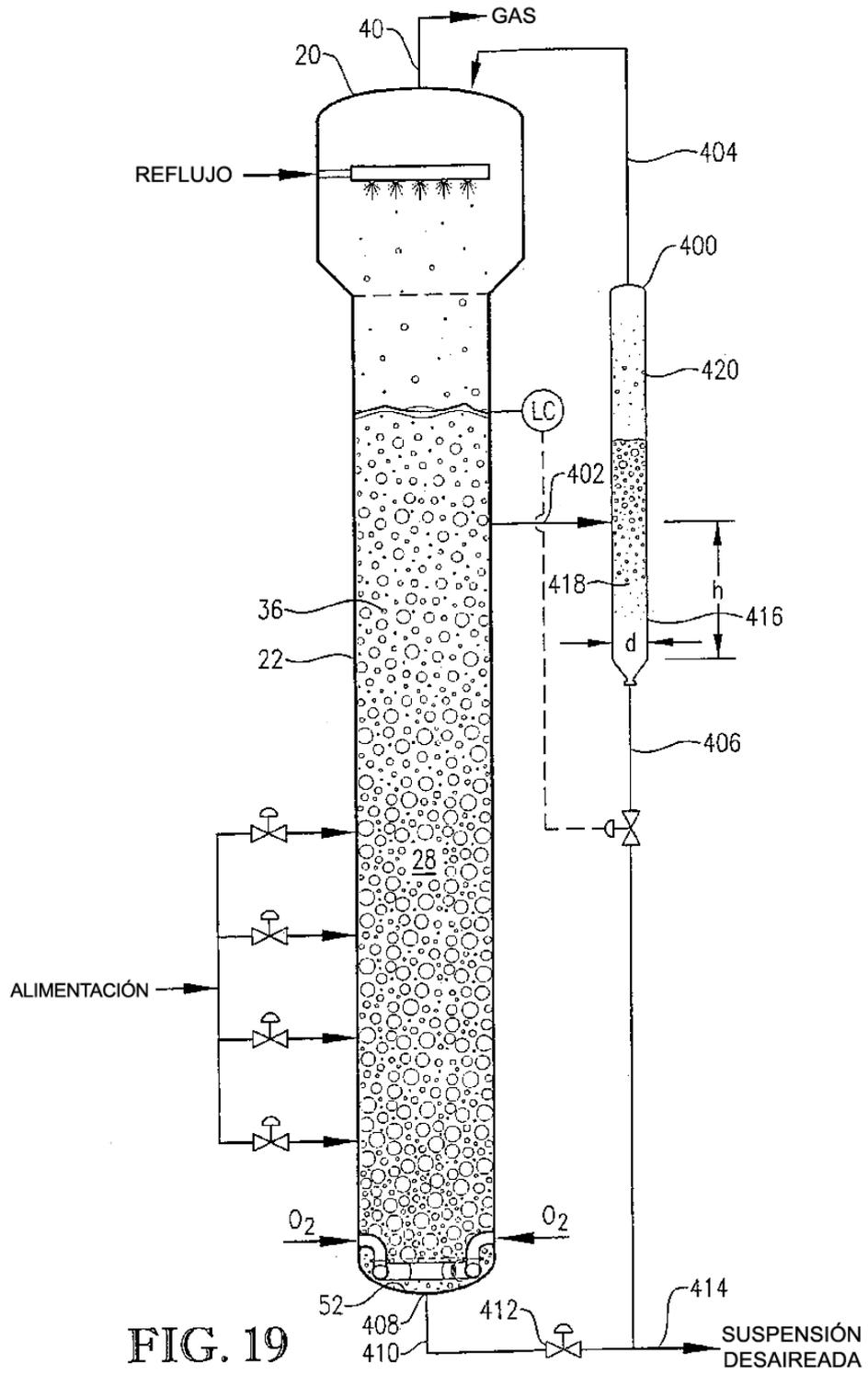
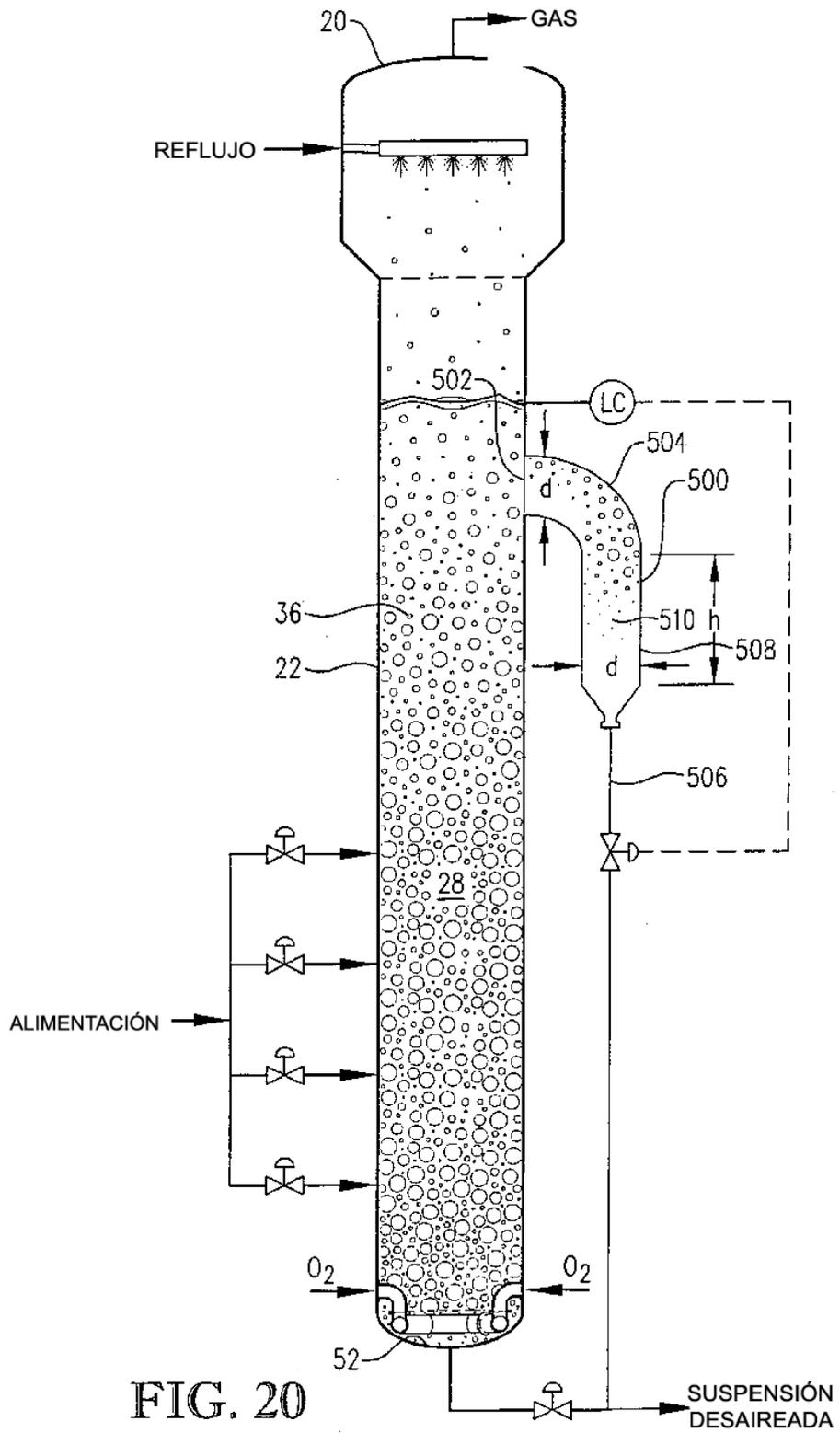


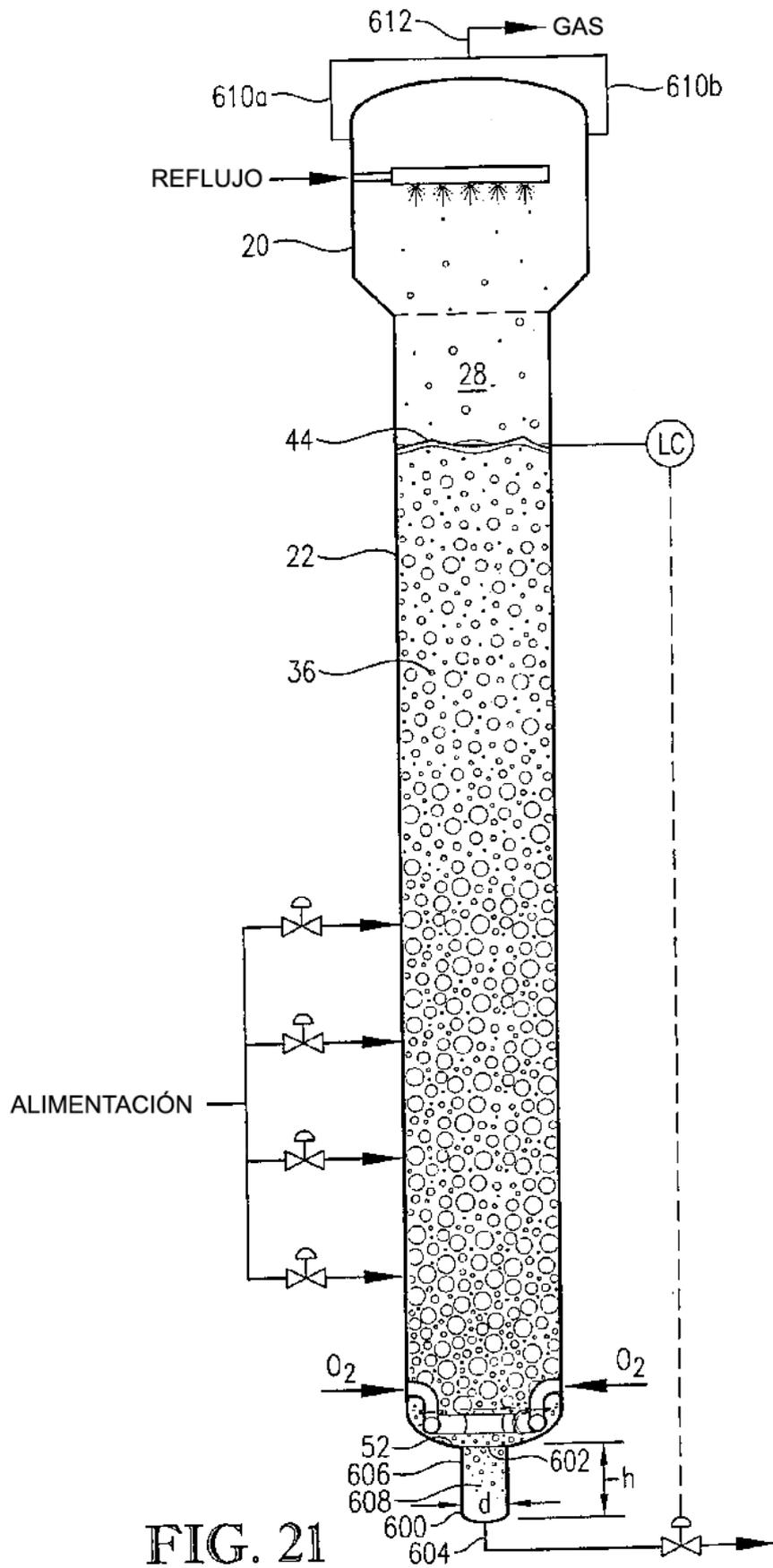
FIG. 15











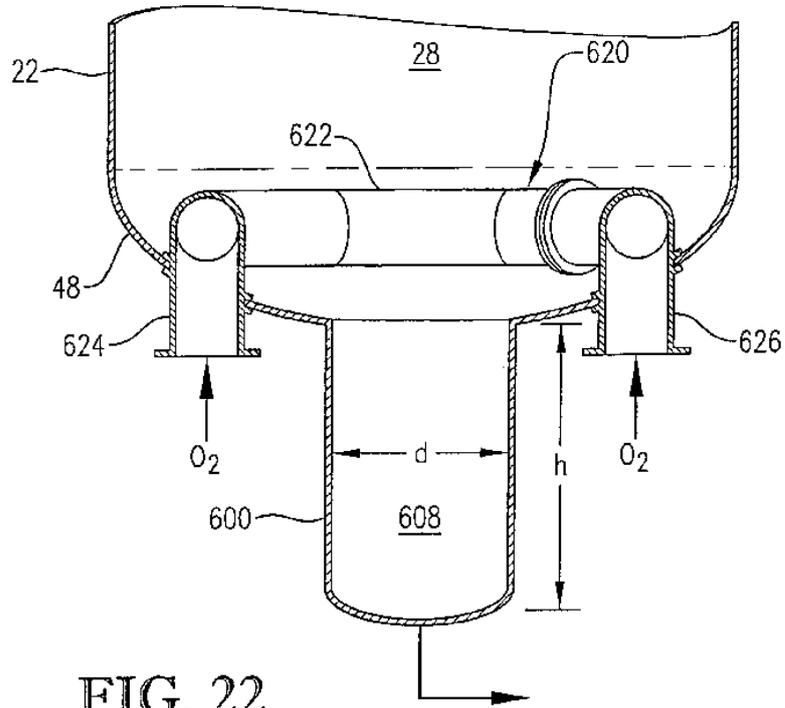


FIG. 22

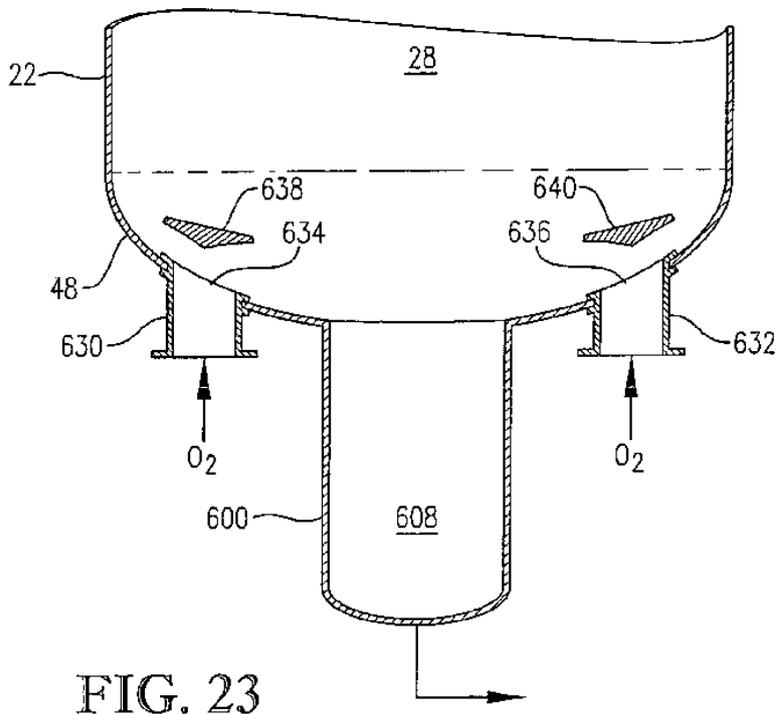


FIG. 23

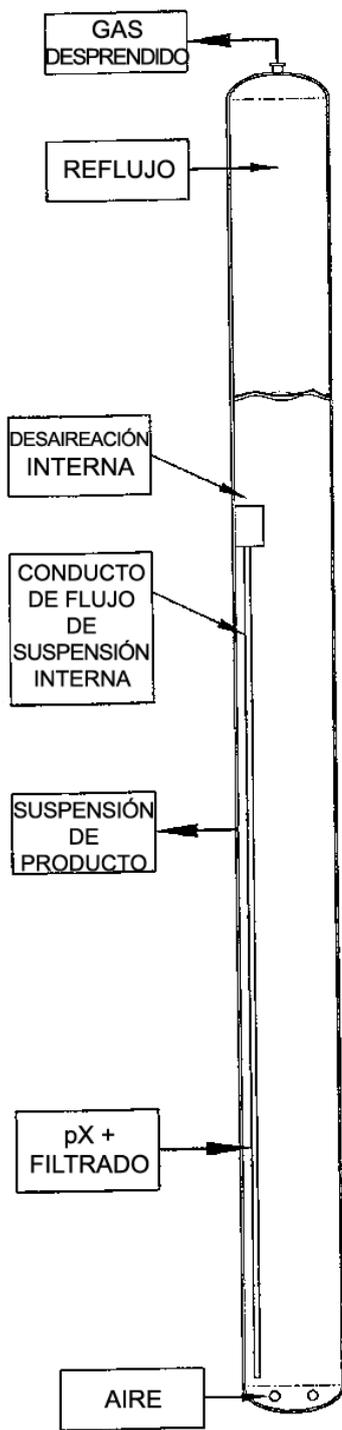


FIG. 24

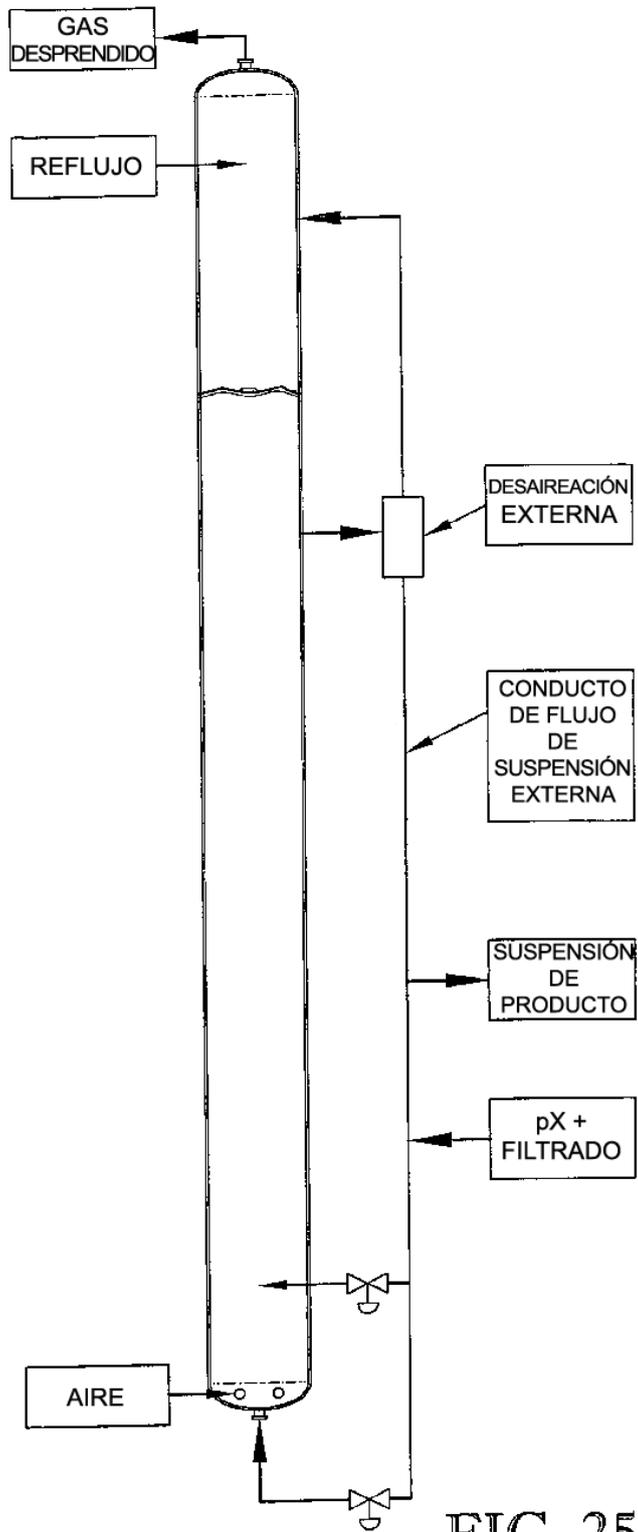


FIG. 25

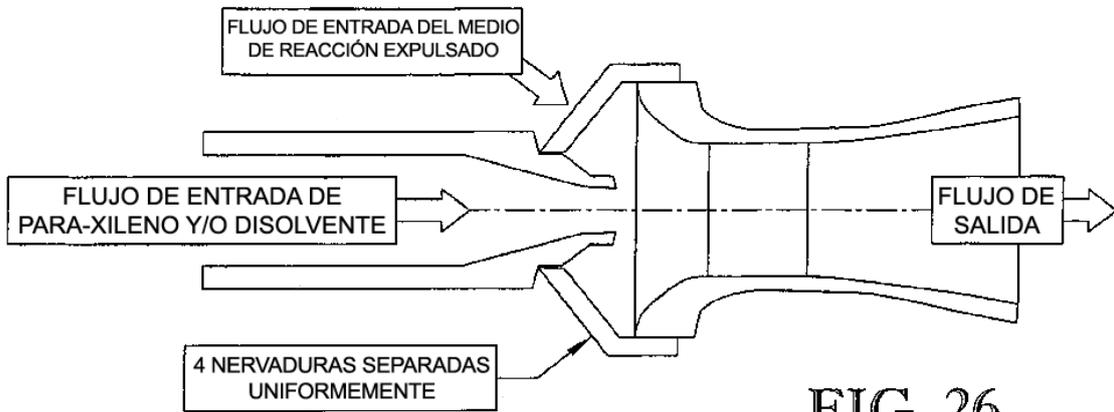


FIG. 26

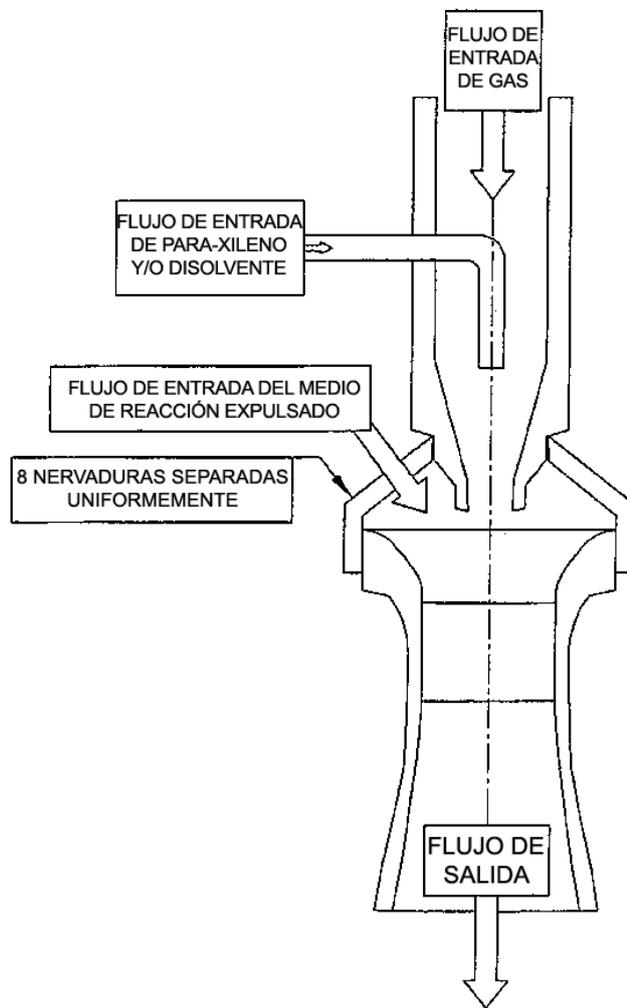


FIG. 27

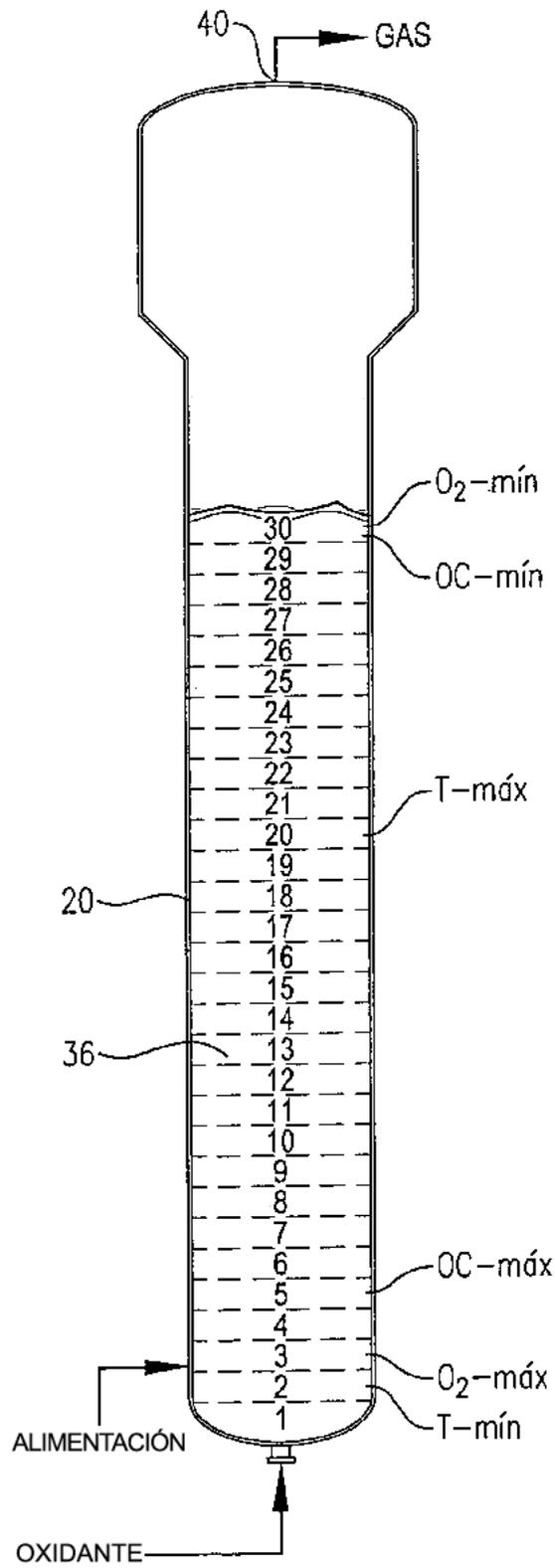


FIG. 28

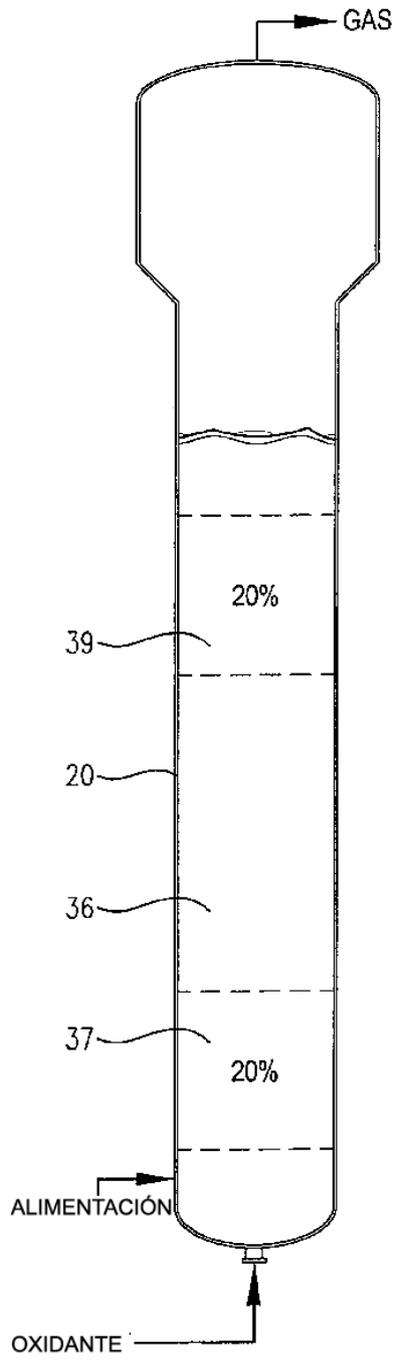


FIG. 29

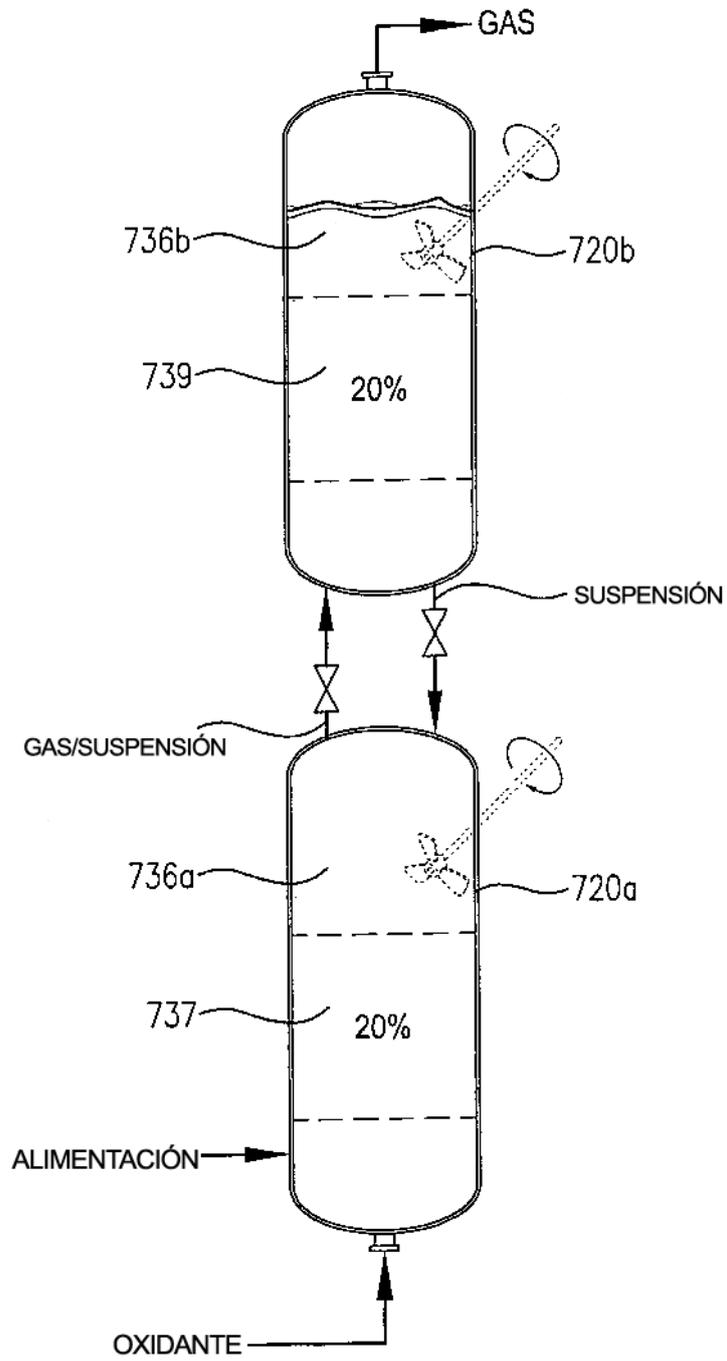


FIG. 30

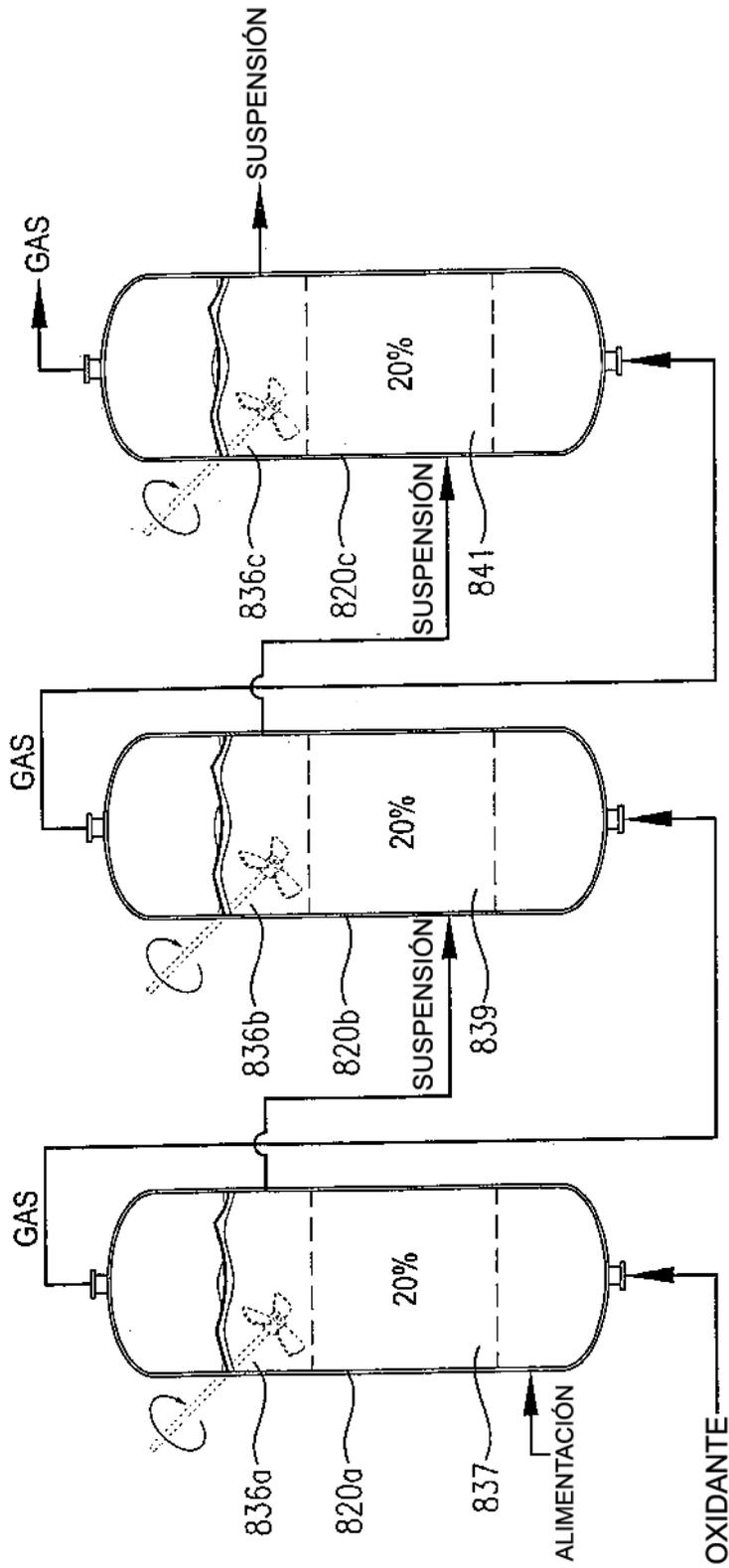


FIG. 31

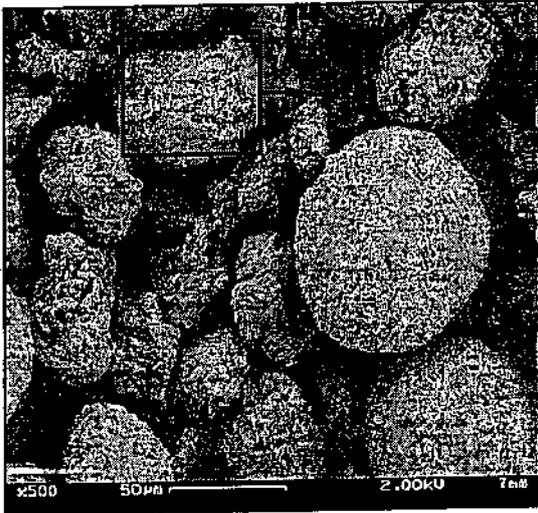


FIG. 32A

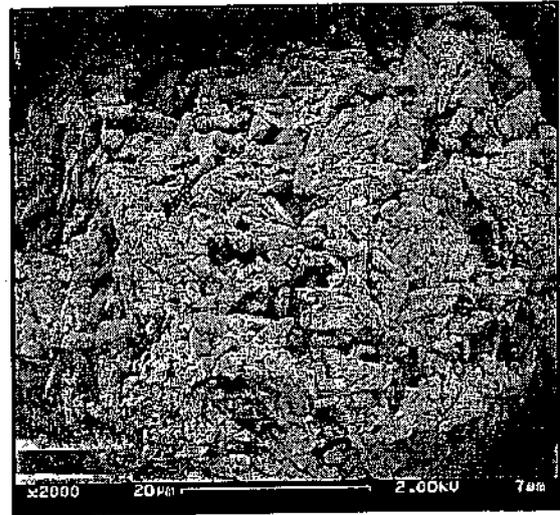


FIG. 32B

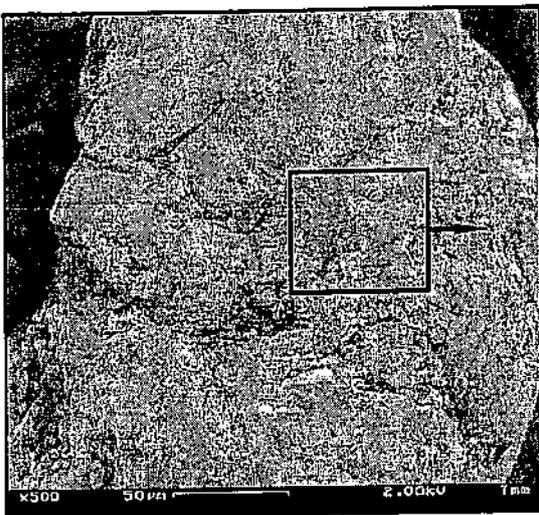


FIG. 33A

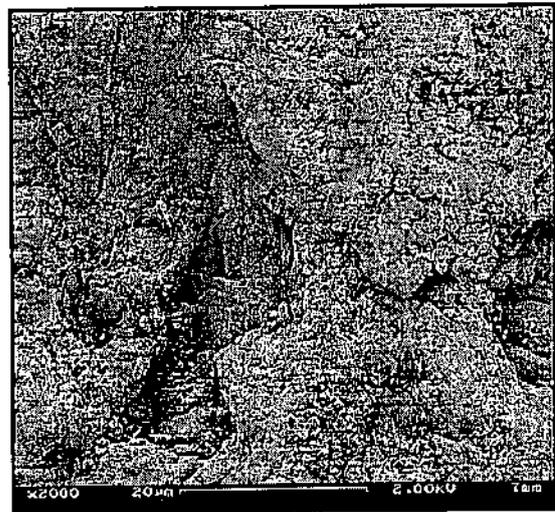


FIG. 33B

