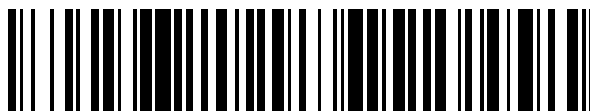


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 410**

51 Int. Cl.:

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

B01J 8/22 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2005 PCT/US2005/030655**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2006 WO06028768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2005 E 05792681 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 1802562**

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

30 Prioridad:

02.09.2004 US 606619 P

29.11.2004 US 631345 P

16.06.2005 US 154482

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

06.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WONDERS, ALAN, GEORGE;
DE VREEDE, MARCEL;
PARTIN, LEE, REYNOLDS;
STRASSER, WAYNE, SCOTT y
GUPTA, PUNEET**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 622 410 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 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad para la solicitud provisional de EE.UU. con n.º de serie 60/606.619, presentada el 2 de septiembre de 2004 y con n.º de serie 60/631.345, presentada el 29 de noviembre de 2004.

10 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a un procedimiento para la oxidación catalítica en fase líquida de para-xileno. Para-xileno para producir ácido tereftálico en bruto.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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.

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.

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.

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.

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.

10 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
15 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
20 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
25 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
30 promovida por calor, hidrogenación y/o cristalización en múltiples etapas.

La 3.240.803 de EE.UU. se refiere a un procedimiento para la preparación continua de partículas de ácido tereftálico, en el cual el para-xileno se oxida en presencia de un catalizador de manganeso y/o cobalto a una temperatura de 80
35 a 150 °C y usando una columna de oxidación.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento más efectivo para la oxidación parcial catalítica en fase líquida de para-xileno en ácido tereftálico.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso de oxidación tal y como se define en la reivindicación 1.

45 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

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

50 La FIG. 1 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas usado de acuerdo con la presente invención, que ilustra en particular la introducción de corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo 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;

La FIG. 2 es una vista lateral en sección transversal ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas
55 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;

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;

5 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

10 de alimentación en una zona de alimentación radial preferida (FZ) y más de un cuadrante azimutal (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4);

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

15 en particular que el sistema de distribución de alimentación puede estar soportado al menos parcialmente en el 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;

20 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;

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

25 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);

30 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; y

La FIG. 36 es un gráfico que representa los resultados de la prueba de fracción de sólidos descrita en la sección de Ejemplos, en particular, que ilustra que la producción de 4-4'-dicarboxiestilbeno fue significativamente elevada cuando se empleó una fracción de sólidos superior en el medio de reacción.

35 **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

La presente invención se refiere a la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno. Dicha oxidación se lleva a cabo en la fase líquida de un medio de reacción multifase contenido en un reactor de columna de burbujas.

40 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

45 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

50 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.

55 En una realización preferida de la presente invención, 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.

5 En referencia ahora a la FIG. 1, se ilustra un reactor de columna de burbujas (20) 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).

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 un compuesto oxidable, un disolvente y un sistema de catalizador.

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

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.

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 principalmente y 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 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 y 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
 5 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
 10 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
 15 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.

20 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
 25 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,
 30 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
 35 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 de la presente invención, el compuesto oxidable, el disolvente y el
 40 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)
 45 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
 50 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.

55 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 5 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). 10 15

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 25 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. 20 25 30

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 (para-xileno) se introduzca sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28) a una velocidad de al menos 8.000 kilogramos por hora, más preferentemente a una velocidad en el intervalo de 13.000 a 80.000 kilogramos por hora, más preferentemente todavía en el intervalo de 18.000 a 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 45 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. 50

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 el compuesto oxidable (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 55

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 25 kilogramos por metro cúbico por hora a 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de 30 kilogramos por metro cúbico por hora a 250 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente todavía de 35 kilogramos por metro cúbico por hora a 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 (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 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 (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 procedimiento 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 el 10% en peso del compuesto oxidable (para-xileno) introducido en la zona de reacción (28) forme un compuesto sólido (partículas de ácido tereftálico en bruto) en el medio de reacción (36). Más preferentemente todavía, la oxidación en fase líquida hace que al menos 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). La cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen está en el intervalo del 15 al 30% en peso. Se prefiere que una parte sustancial del producto de oxidación (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 de la presente invención, 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 (para-xileno) con generación mínima de impurezas.

5 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
 10 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
 15 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
 20 una realización preferida de la presente invención, la zona de reacción (28) tiene una relación longitud-diámetro "L:D" en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 30:1. Más preferentemente todavía, la zona de reacción (28) tiene una relación L:D en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 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.

25 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
 30 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
 35 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 aproximadamente del 60 a aproximadamente el 120% de L, más preferentemente aproximadamente del 80 a aproximadamente el 110% de L y con la máxima preferencia del 85 al 100% de L. El medio de reacción (36) tiene una relación altura-anchura "H:W" de al menos 3:1. Más preferentemente, el medio de reacción (36) tiene una
 40 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.

45 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
 50 de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable (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
 55 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 aproximadamente 0,3 metros por segundo, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 5 metros por segundo, más preferentemente todavía en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 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 tener cualquier forma, incluida la 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 ahora 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) incluye 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 de la presente invención, 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 de 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 y conocidas como fluorenonas y antraquinonas.

10

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 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 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 0,15 D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28).

En la realización ilustrada en la FIG. 2, la distancia vertical "Y₁" entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante superiores (68) del rociador de oxidante (34) es inferior a 0,25 D, de manera que sustancialmente la totalidad de la corriente de oxidante entra en la zona de reacción (28) en 0,25 D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente, Y₁ es inferior a 0,2 D. Con la máxima preferencia, Y₁ es inferior a 0,15 D, pero superior a 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 "Y₂" entre la línea tangente (72) y la parte superior del rociador de oxidante (34) es preferentemente al menos 0,01 D; más preferentemente al menos 0,05 D; y con la máxima preferencia al menos 0,1 D. La distancia vertical "Y₃" entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante inferiores (70) del rociador de oxidante (34) es preferentemente menos de 0,15 D; más preferentemente menos de 0,1 D; y con la máxima preferencia menos de 0,075 D, pero más de 0,025 D.

En una realización preferida de la presente invención, las aberturas que evacuan 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.

5

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 0,4, más preferentemente en el intervalo de 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.

20

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, 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.

30

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.

45

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.

55

En referencia de nuevo a la FIG. 1, se ha descubierto que la mejora en la distribución del compuesto oxidable (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 el 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 abertura de alimentación más alta esté separada verticalmente de la abertura de oxidante más baja por no más de aproximadamente 0,75 H, 0,65 L, y/o 8 D; más preferentemente no más de aproximadamente 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 aproximadamente 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 aproximadamente el 30% del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación estén situadas en aproximadamente 1,5 D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50% del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está situada en aproximadamente 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% del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está situada en aproximadamente 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).
- 20 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 "Q₁,Q₂,Q₃,Q₄" de aproximadamente igual volumen. Estos cuadrantes azimutales "Q₁,Q₂,Q₃,Q₄" se definen mediante un par de planos verticales perpendiculares de intersección imaginarios "P₁,P₂" 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 P₁,P₂ coincidirá aproximadamente con la línea central vertical del cilindro, y cada cuadrante azimutal Q₁,Q₂,Q₃,Q₄ 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 "D₀" de 0,9 D, donde "D" es el diámetro de la zona de reacción (28). Así, se define un anillo externo "OA" que tiene un 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 D₀ de 0,9 D, y que tiene un diámetro interior D₁ de 0,2 D. Así, en esta realización, un cilindro interno IC que tiene un diámetro de 0,2 D es "recortado" 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 de la presente invención, 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.

5 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
10 en que la corriente de oxidante en fase gaseosa se introduce en el medio de reacción (36).

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
15 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
20 desde el rociador de oxidante es menor que aproximadamente 0,3 megapascales (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
25 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,
30 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
35 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.

40 En una realización de la presente invención, una parte importante del compuesto oxidable (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
45 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
50 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.

55 En una realización de la presente invención, 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 de nuevo a las FIG. 1-11, 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 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 20 a 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 0,6 metros cuadrados por gramo (m^2/g). Más preferentemente, las partículas de base de CTA tienen un área superficial BET media en el intervalo de 0,8 a 4 m^2/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^2/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 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 N.A. 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 todas las n partículas de la muestra de $(\pi/6 * d_i^4)$ dividido por la suma de todas 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).

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

10

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 es menor; 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".

20

Además, es preferible que el D(v,0.1) de las partículas de CTA tal como se mide anteriormente esté en el intervalo de 5 a 65 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 15 a 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 10 a 90 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 20 a 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 30 a 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 40 a 130 micrómetros, y con la máxima preferencia en el intervalo de 50 a 1,10 micrómetros. Es preferible que la extensión relativa del tamaño de partícula esté en el intervalo de 0,5 a 2,0, más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 1,5 y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,7 a 1,3.

30

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:

40

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

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. Se determinaron V_m y C a partir de esta representación gráfica. A continuación V_m se convirtió en un área superficial usando el área en sección transversal del nitrógeno a 77°K mediante:

45

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

donde σ 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 procedimientos. 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.
- 10 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 Labor Technik 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 evacúan 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.
- 50 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 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.
- 55 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:

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

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;

15 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.

20 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).

25 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.

30 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 m²/g.

40 La FIG. 34 ilustra un procedimiento convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). En el procedimiento 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).

55 La FIG. 35 ilustra un procedimiento mejorado 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.

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 procedimientos 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 de 20 a 80 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800) y con la máxima preferencia de 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 160 a 240 °C, más preferentemente en el intervalo de 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 patente de EE.UU. con n.º de publicación de la solicitud: 2005/0065373.

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 una área superficial BET media inferior a aproximadamente 0,25 m²/g, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 m²/g y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,01 a 0,18 m²/g. El PTA producido por el sistema ilustrado en la FIG. 35 es adecuado para su uso como 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 procedimientos posteriores que implican la disolución y/o la reacción química de las partículas. Estos procedimientos posteriores adicionales incluyen, pero no se limitan a, la reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo para formar 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.

5

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, conminución mecánica de partículas de CTA no conformes y disolución total o parcial de partículas de CTA no conformes seguido por reprecipitación total o parcial.

10

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento 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 de la presente invención, esto permite que la pureza de la fase líquida y, si están presentes, 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.

15

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.

20

"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 somete a oxidación parcial*. Por motivos de inventario del disolvente y de tiempo en la corriente en una unidad de fabricación, se prefiere 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 funcionamiento, y con la máxima preferencia al menos una vez al día durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento*. Por motivos económicos, se prefiere 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.

25

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

30

35

40

45

50

55

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 inoxidable incluidas las calidades conocidas como aceros inoxidable dúplex y aceros inoxidable 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 los 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 tricarboxílicos (por ejemplo, 1,3,5-tricarboxibenceno). Además, el aumento en la presencia de ácidos tricarboxílicos 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.

5 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
10 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.

15 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 tricarboxílico aromático formado por el acoplamiento de dos anillos aromáticos, tal vez por el acoplamiento de una especie aromática disuelta y sustituida en para con un radical arilo, o 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 al 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
20 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.

30 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.

35 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.

45 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
50 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
55 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'-

dicarboxifenilo, 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 con 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, la patente de EE.UU. n.º 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 estática 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 enumeradas individualmente (fluorenonas totales) 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP), ácido tereftálico (TPA), sólidos precipitados a 20°C y ácidos carboxílicos aromáticos totales que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos. La Tabla 1 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 del 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 aromáticos	no < 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
5 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
10 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. En la presente invención, 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
15 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 y divulgados de la presente invención no se ha descubierto y/o divulgado anteriormente, los
20 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,
25 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
30 que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado obtenido de una centrífuga 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
35 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 centrífugas. 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. con n.º 4.939.297 y la patente de EE.UU. con n.º de publicación de solicitud:
40 2005-0038288. 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.

45 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
50 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.

5

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 descarbonilación, descarboxilación, la reorganización de los estados de transición y la adición de radicales metilo y carbonilo en anillos aromáticos.

10

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 otros) 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).

15

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 procesos 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 procesos de cristalización parcial). Estos intervalos son más preferidos en procesos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA por procesos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA.

20

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.

25

30

35

TABLA 2- Componentes de suministro de para-xileno impuro

Identificación del 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	50 - 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 impuro están dentro de los intervalos preferidos durante al menos 30 días consecutivos de operación.
- 20 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.
- 30 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 de xileno.
- 35 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 del 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
10 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.

15 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
20 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
25 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 de la presente invención, el reactor de oxidación está configurado y accionado de tal
30 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
35 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.

Cuando el reactor se emplea para oxidar el para-xileno en ácido tereftálico, se prefiere que la tasa de producción de
40 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
45 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.

50 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
55 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.

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, de acuerdo con otras realizaciones de la presente invención.

El CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención contiene menos impurezas de tipos seleccionados que el CTA producido por procedimientos y aparatos convencionales, en particular aquellos 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 impureza	Ctd. preferida (ppmp)	Ctd. más preferida (ppmp)	La Ctd. más preferida (ppmp)
4-CBA	< 15,000	100 - 8,000	400 - 2,000
4,'DCS	<12	<6	<3
2,6-DCA	<9	<6	<2
2,6-DCF	<100	2 - 50	5 - 25
2,7-DCF	<30	<15	<5
3,5-DCF	<16	<8	<2
9F-2CA	<16	<8	<4
9F-4CA	<8	<4	<2
Fluorenonas totales	<100	2 - 60	4 - 35
4,4'-DCB	<64	1 - 32	2 - 8
2,5,4'-TCB	<24	<12	<8
PA	<200	3 - 100	5 - 50
IPA	<800	10 - 400	20 - 200
BA	<600	5 - 300	15 - 100
TMA	<800	10 - 400	20 - 200
PTAC	< 2,000	10 - 1,000	50 - 500
2,6-DCBC	<64	<32	<8
4,4'-DCBZ	<12	<8	<4
4,4'-DCBP	<40	<30	<20
2,5,4'-TCBP	<32	<16	<4

Además, se prefiere que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga un contenido de color reducido con respecto al CTA producido por procedimientos 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%.

- 5 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.

20

TABLA 4 - Impurezas de suspensión

Identificación de impureza	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

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.

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 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 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 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.

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 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.

Cuando el 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.

Algunas realizaciones de esta invención se pueden ilustrar además con los siguientes ejemplos, aunque debe tenerse en cuenta que estos ejemplos se incluyen meramente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el ámbito de la invención salvo que se indique específicamente lo contrario.

EJEMPLOS 1 y 2

En los Ejemplos 1 y 2, se usa un reactor de columna de burbujas comercial para oxidar para-xileno en ácido tereftálico en bruto (CTA). En el Ejemplo 1 la suspensión en el medio de reacción comprendió aproximadamente sólidos con un porcentaje de 28 en peso. En el Ejemplo 2 la suspensión en el medio de reacción comprendió aproximadamente sólidos con un porcentaje de 38 en peso. Estos ejemplos demuestran que la cantidad de sólidos en el medio de reacción afecta a la eficiencia con respecto a la formación de impurezas no deseables.

Los Ejemplos 1 y 2 emplearon un recipiente de oxidación de columna de burbujas comercial que tenía un cuerpo principal casi vertical y esencialmente cilíndrico con un diámetro interior de aproximadamente 2,44 metros. La altura del cuerpo principal cilíndrico era de aproximadamente 32 metros desde la línea tangente (LT) inferior a la LT superior del cuerpo principal cilíndrico. El recipiente estaba provisto de 2:1 cabezales elípticos en la parte superior e inferior del cuerpo principal cilíndrico. La altura global del recipiente de reacción era de aproximadamente 33,2 metros. La masa de la suspensión dentro del cilindro vertical del recipiente de reacción se mantuvo aproximadamente constante a alrededor de 63.500 kilogramos. La velocidad de alimentación de para-xileno de pureza comercial era efectivamente estacionaria a una velocidad de aproximadamente 101 kilogramos por minuto, a través de un orificio circular situado en la pared del cuerpo principal a una elevación de aproximadamente 4,35 metros por encima de la LT inferior del recipiente. El diámetro circular interno de dicho orificio en la pared era de aproximadamente 0,076 metros. Se suministró un disolvente de filtrado mezclado íntimamente con el para-xileno a una velocidad efectivamente estacionaria. 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 velocidad de flujo del disolvente de filtrado y la concentración de componentes de catalizador en el disolvente de filtrado eran tal que la composición en la fase líquida del medio de reacción era de aproximadamente 2.100 ppmp de cobalto, aproximadamente 1.900 ppmp de bromo y aproximadamente 125 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. 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 oxidante era aire comprimido suministrado a una velocidad efectivamente estacionaria de aproximadamente 450 kilogramos por minuto a través de un rociador de oxidante similar al mostrado 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 aproximadamente 75 orificios circulares que tenían aproximadamente 0,025 metros de diámetro. Dichos orificios estaban situados aproximadamente de manera uniforme en torno a dicho 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 reactor era de aproximadamente 0,46 megapascal gauge de forma estacionaria. El reactor 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. Una suspensión de salida que comprendía CTA se eliminó de cerca de la parte inferior del cabezal elíptico inferior del recipiente de reacción a una velocidad efectivamente estacionaria de flujo de CTA, aunque la cantidad de líquido en la suspensión varía tal y como se describe a continuación.

EJEMPLO 1

En este ejemplo, la composición de la suspensión fue controlada con sólidos con aproximadamente un porcentaje de 28 en peso. Esto se llevó a cabo mediante el ajuste de la velocidad de alimentación del disolvente de filtrado en aproximadamente 1.421 kilogramos por minuto y la velocidad de alimentación del disolvente de reflujo en aproximadamente 374 kilogramos por minuto. 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. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura operativa fue de aproximadamente 157 °C.

5 EJEMPLO 2

En este ejemplo, la composición de la suspensión fue controlada con sólidos con aproximadamente un porcentaje de 38 en peso. Esto se llevó a cabo mediante el ajuste de la velocidad de alimentación del disolvente de filtrado en aproximadamente 775 kilogramos por minuto y la velocidad de alimentación del disolvente de reflujo en aproximadamente 791 kilogramos por minuto. 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 6,2% en peso. Medida cerca de la elevación media del medio de reacción, la temperatura operativa era de aproximadamente 159 °C. A pesar de la fracción de sólidos más elevada en la suspensión del Ejemplo 2, no se observaron dificultades en el funcionamiento de la columna de burbujas de la suspensión o en la transferencia de la suspensión a operaciones de unidades corriente abajo.

Existen muchas impurezas producidas 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 de luz mucho más elevada que el ácido tereftálico, y, así, reduce intensamente la transmitancia óptica del producto pretendido. Además, el 4-4'-dicarboxiestilbeno es una impureza conveniente para su uso en el seguimiento de la calidad de una oxidación porque se divide selectivamente en la fase sólida del medio de reacción; en particular, no había virtualmente 4-4'-dicarboxiestilbeno presente en las corrientes de disolvente de reciclado que se suministran a los reactores comerciales de columna de burbujas divulgados en los Ejemplos 1 y 2.

En los Ejemplos 1 y 2, la concentración de 4-4'-dicarboxiestilbeno se midió con un procedimiento analítico que emplea HPLC-DAD 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-DAD se describe en la sección anterior titulada "Descripción detallada".

Los resultados de los análisis de muestra de 4-4'-dicarboxiestilbeno (DCS) para los Ejemplos 1 y 2 tal y como se muestran en la FIG. 36. Estos datos incluyen aproximadamente 40 muestras de suspensión de CTA a partir del subdesbordamiento del oxidante que asume un periodo de aproximadamente 5 días. Cada una de estas muestras de suspensión de CTA se separó en las fases sólidas y líquidas antes del análisis. Además, se analizaron un gran número de muestras de alimentación de filtrado, y se llevó a cabo un cálculo del equilibrio de masa (es decir, masa neta de las especies X creadas en el oxidante = masa de especies X que sale - masa de especies X que entra). A partir de este equilibrio de masa, se realizó un cálculo de la relación de la tasa de creación de DCS con la tasa de creación de CTA. Todos los análisis individuales y las relaciones de equilibrio de masa individual fueron representados gráficamente frente al eje de la izquierda donde la escala está indicada en partes por millón por peso (ppmp). Además, la FIG. 36 muestra en el eje de la derecha el porcentaje en peso de sólidos en la suspensión, tal y como se mide mediante un instrumento en línea, que ha sido validado gracias a numerosos análisis gravimétricos de muestra fuera de línea.

Estos datos demuestran que la producción de 4-4'-dicarboxiestilbeno era estadística y significativamente elevada cuando se emplearon cargas mayores de sólidos en el Ejemplo 2. Con sólidos con un 28 de porcentaje en peso dentro de la suspensión para el Ejemplo 1, el nivel medio de generación de 4-4'-dicarboxiestilbeno fue de 5,7 ppmp. Con sólidos con un 38 de porcentaje en peso dentro de la suspensión para el Ejemplo 2, el nivel medio de generación de 4-4'-dicarboxiestilbeno fue de 8,2 ppmp. Esto supone un incremento del 44%. Además, se puede apreciar que la producción de 4-4'-dicarboxiestilbeno descende repentinamente en la parte derecha de la FIG. 36, al tiempo que el experimento llegaba a su finalización y el nivel de sólidos es disminuido a aproximadamente un 33 de porcentaje en peso. Además, se observó que muchas otras impurezas coloreadas y problemáticas aumentaban de forma similar al 4-4'-dicarboxiestilbeno cuando la fracción de peso de sólidos en la suspensión se encontraba en el nivel más elevado del Ejemplo 2. Así, en un reactor de oxidación que comprende sólidos, una fracción demasiado elevada de sólidos causa efectos perjudiciales e importantes sobre la selectividad de la oxidación. Es decir, existe un límite superior preferido en la fracción de sólidos dentro del oxidante que es de forma inesperada menor que el indicado mediante el mantenimiento de la estabilidad hidráulica de la suspensión dentro del reactor y en las operaciones de transferencia del reactor posterior. Además, existe un límite inferior en la concentración de sólidos por debajo de cuya fracción, el beneficio del incremento sobre la selectividad de la oxidación es disminuido de forma relativamente insignificante; y el dimensionado de equipo así como el consumo de energía de la planta dominan el funcionamiento y el diseño en este régimen.

60

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de oxidación que comprende: para-xileno de oxidación en fase líquida de un medio de reacción (36) de tres fases que posee un altura máxima H, una anchura máxima W y una relación H:W de al menos 3:1, dicho medio de reacción (36) que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa contenido en la zona de reacción (28) de un reactor de columna de burbujas (20), donde dicha oxidación forma ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36), caracterizado porque la cantidad de sólidos presentes en dicho medio de reacción (36) se mantiene en el intervalo de un 15 al 30% en peso sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen, donde el término "promediada en el tiempo" denotará un promedio de al menos 10 mediciones tomadas igualmente sobre un periodo continuo de al menos 100 segundos, y 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; y donde una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa que comprende oxígeno molecular es introducida en dicha zona de reacción (28) a través de un rociador de oxidante (34), donde el rociador (34) incluye un elemento anular (60), un elemento transversal (62) y un par de conductos de entrada de oxidante (64a,b), donde el elemento anular (60) y el elemento transversal (62) representan cada uno una pluralidad de aberturas de oxidante superiores (68) para evacuar la corriente de oxidante hacia arriba en la zona de reacción (28), y donde el elemento anular (60) y/o el elemento transversal (62) presentan una o más aberturas de oxidante inferiores (70) para evacuar la corriente de oxidante hacia abajo en la zona de reacción (28), y donde más del 50% de dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción (28) en 0,25 W de la parte inferior (52) de dicha zona de reacción (28).
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción de volumen del medio de reacción (36) con baja retención de gas se reduce al mínimo, donde dicha minimización puede cuantificarse distribuyendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción (36) en 2.000 cortes discretos horizontales de volumen uniforme, donde menos de 40 de dichos cortes horizontales tienen un promedio de retención de gas menor de 0,3, donde la retención de gas de dicho medio de reacción se mantiene por encima de 0,4 sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen, y donde la retención de gas es la fracción de volumen del medio multifase que se encuentra en estado gaseoso.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la retención de gas de dicho medio de reacción (36) se mantiene en el intervalo de entre 0,6 a 0,9 sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fracción de volumen del medio de reacción (36) con baja retención de gas se reduce al mínimo, donde dicha minimización puede cuantificarse distribuyendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción (36), en 2.000 cortes discretos horizontales de volumen uniforme, donde menos de 20 de dichos cortes horizontales tienen un promedio de retención de gas menor de 0,3 sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen, y donde la retención de gas de dicho medio de reacción (36) se mantiene en el intervalo de entre 0,65 a 0,85 sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos un 10% en peso de dicho para-xileno forma partículas sólidas de ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36).
6. El procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque dicha oxidación se lleva a cabo en presencia de un sistema de catalizador que comprende cobalto.
7. El procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque dicho sistema de catalizador comprende además bromo y manganeso.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación H:W está en el intervalo de 8:1 a 20:1.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho procedimiento comprende además la introducción de una corriente predominantemente en fase líquida que comprende dicho para-xileno en dicha zona de reacción (28).
10. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha corriente de alimentación predominantemente en fase líquida comprende ácido acético.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque al menos el 50% en peso de para-xileno entra en dicha zona de reacción (28) a menos de 2,5 W del lugar más bajo donde dicho oxígeno molecular entra en dicha zona de reacción.
- 5 12. El procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha corriente de alimentación se introduce en dicha zona (28) de reacción a través de una pluralidad de aberturas de alimentación (32a, b, c, d), donde al menos dos de dichas aberturas de alimentación están separadas verticalmente entre sí por al menos 0,5 W.
- 10 13. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho para-xileno es introducido en dicha zona de reacción (28) con una velocidad de flujo de masa de al menos 8.000 kilogramos por hora.
14. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho para-xileno es introducido en
15 dicho reactor de columna de burbujas (20) a una velocidad de flujo de masa dentro del intervalo de 18.000 a 50.000 kilogramos por hora, donde dicho para-xileno es introducido en dicha zona de reacción (28) a una velocidad espacio-tiempo en el intervalo de 35 a 150 kilogramos por metro cúbico por hora.
15. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho procedimiento comprende
20 además el sometimiento a oxidación de al menos una parte de dicho ácido tereftálico en bruto en un reactor de oxidación secundario.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 caracterizado porque dicha oxidación en dicho reactor de oxidación secundario se lleva a cabo a una temperatura media de al menos 10 °C mayor que dicha
25 oxidación en dicho reactor de oxidación inicial.
17. El procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque 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 (20), donde dicha oxidación en dicho reactor de
30 columna de burbujas (20) 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.
18. El procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho oxidante causa la formación de partículas de
35 ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36), caracterizado porque una muestra representativa de dichas partículas de ácido tereftálico en bruto tiene una o más de las siguientes características:
- (i) contiene menos de 12 ppmp de 4,4-dicarboxiestilbeno (4,4-DCS),
(ii) contiene menos de 800 ppmp de ácido isoftálico (IPA),
40 (iii) contiene menos de 100 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF),
(iv) posee una transmitancia porcentual a 340 nanómetros (%T₃₄₀) mayor de 25.
19. El procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho oxidante causa la formación de partículas
45 sólidas de dicho ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36), caracterizado porque una muestra representativa de partículas de dicho ácido tereftálico en bruto se disuelve en un minuto a una concentración de al menos 500 ppm en THF, cuando se somete a la prueba de disolución con el tiempo tal y como se define en la presente memoria descriptiva.
20. El procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho oxidante causa la formación de partículas
50 sólidas de dicho ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36), caracterizado porque una muestra representativa de partículas de dicho ácido tereftálico en bruto tiene una constante de tiempo "C" mayor que 0,5 minutos recíprocos como determina el modelo de disolución con el tiempo definido en la presente memoria descriptiva.
- 55 21. El procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho oxidante causa la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36), caracterizado porque una muestra representativa de partículas de dicho ácido tereftálico en bruto tiene una superficie BET media mayor de 0,6 metros cuadrados por gramo

22. El procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho oxidante causa la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36), caracterizado porque una muestra representativa de partículas de dicho ácido tereftálico en bruto tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 20 a 150 micrómetros.

5

23. El procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho oxidante causa la formación de partículas sólidas de dicho ácido tereftálico en bruto en dicho medio de reacción (36), caracterizado porque una muestra representativa de partículas de dicho ácido tereftálico en bruto tiene un tamaño de partícula $D(v,0.9)$ en el intervalo de 30 a 150 micrómetros, donde $D(v,0.9)$ es el tamaño de partícula para el cual el 90% del volumen total de muestra es menor y el 10% es mayor.

10

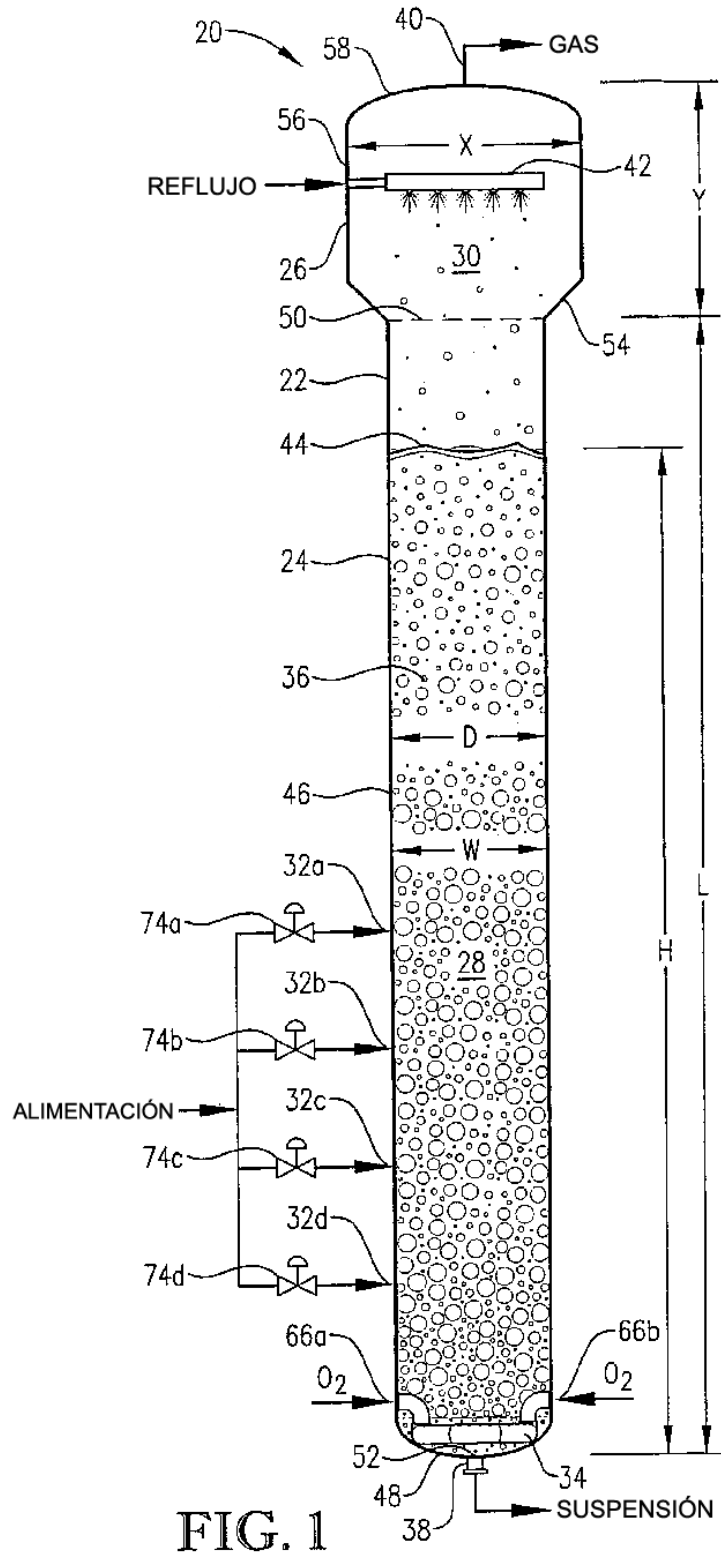


FIG. 1

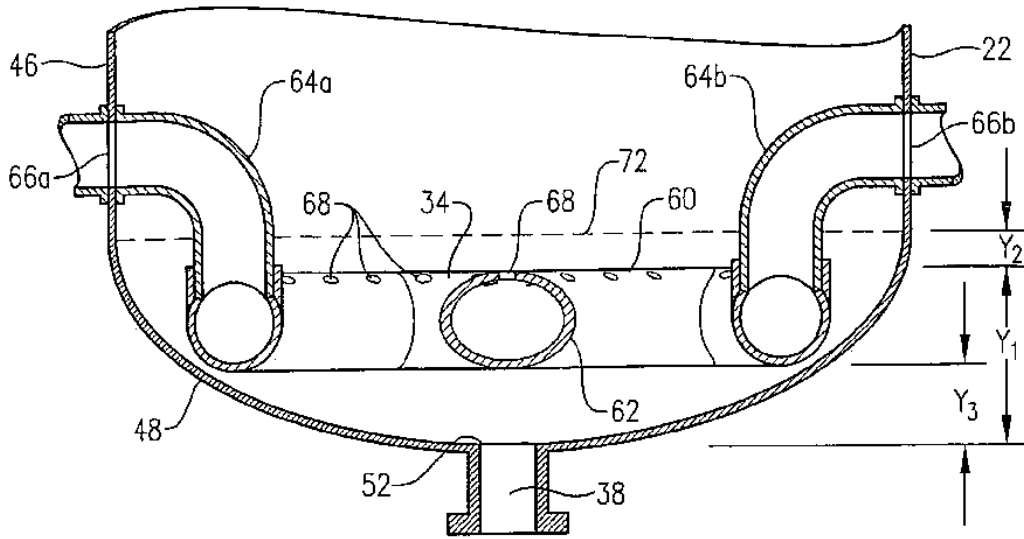


FIG. 2

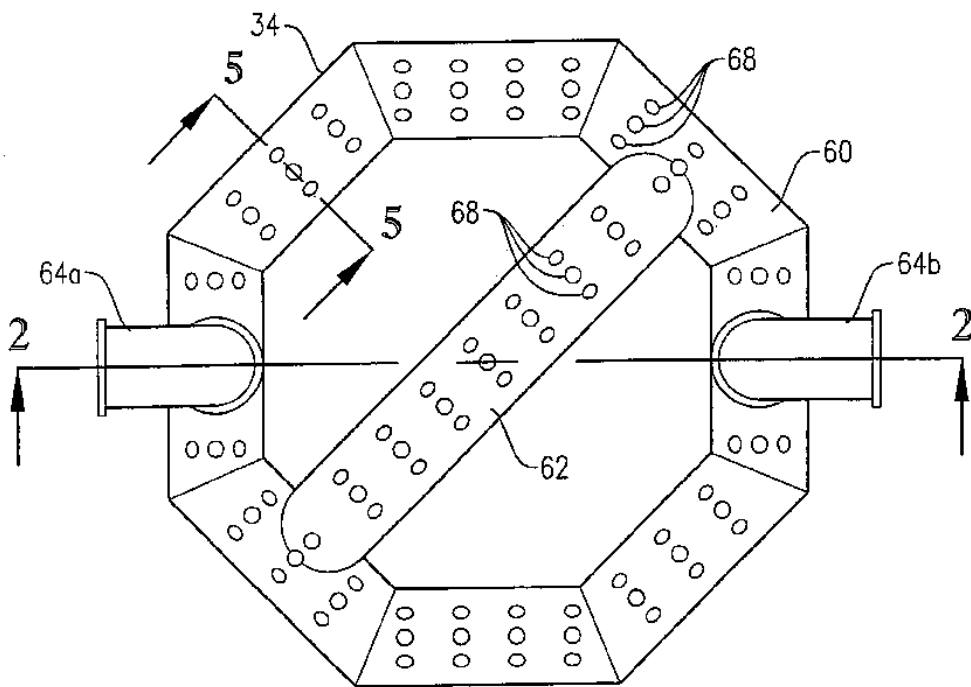


FIG. 3

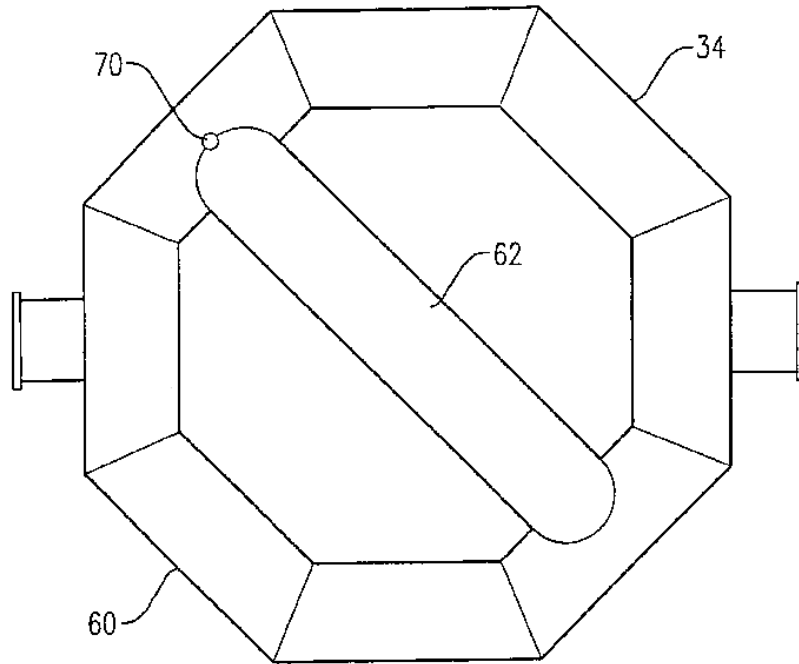


FIG. 4

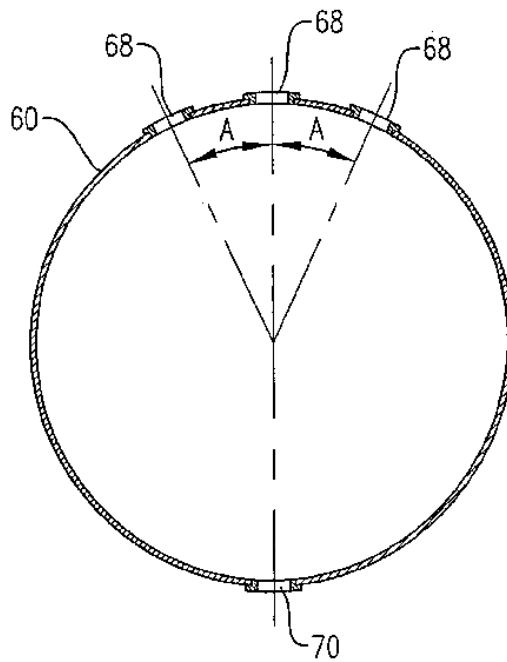


FIG. 5

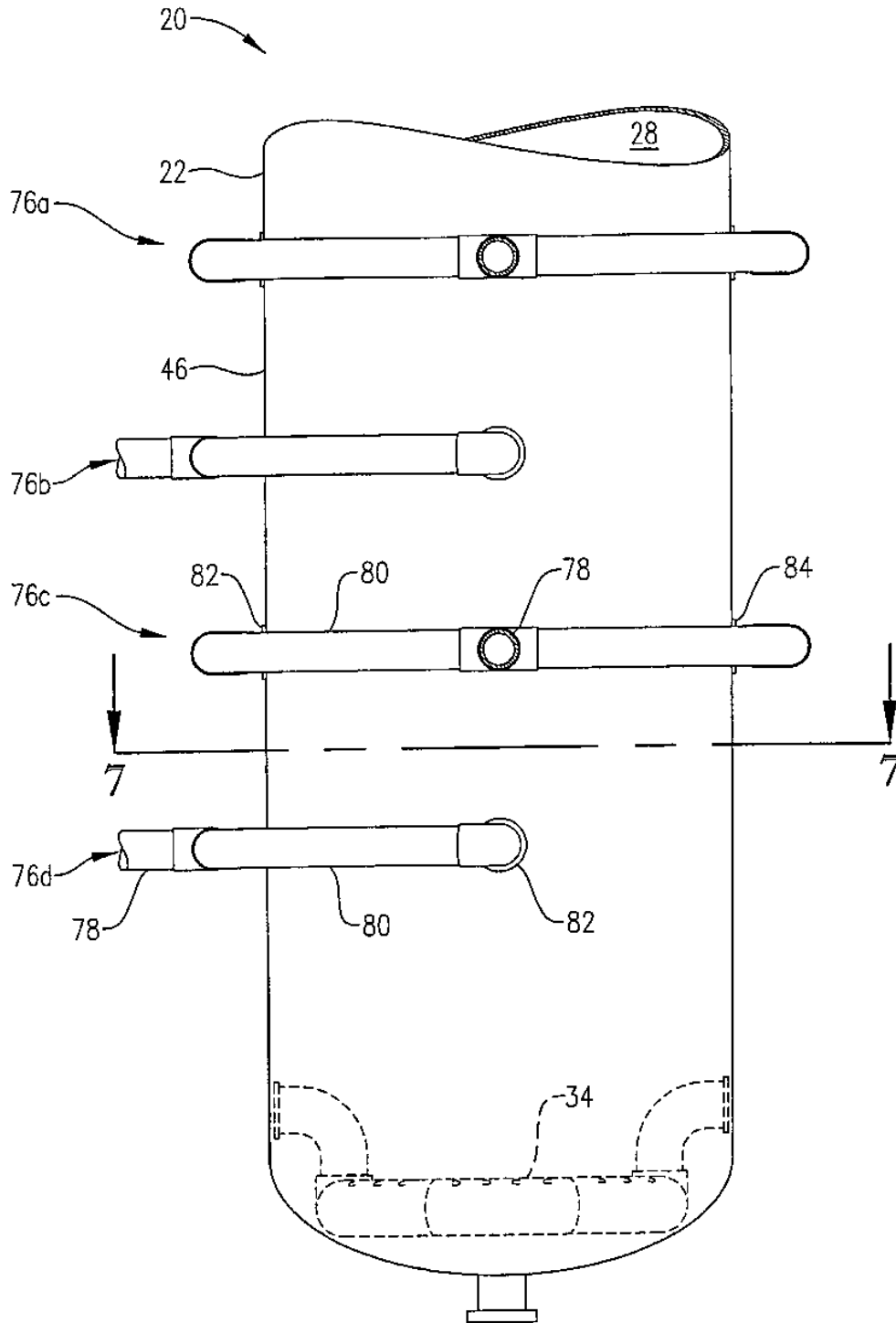


FIG. 6

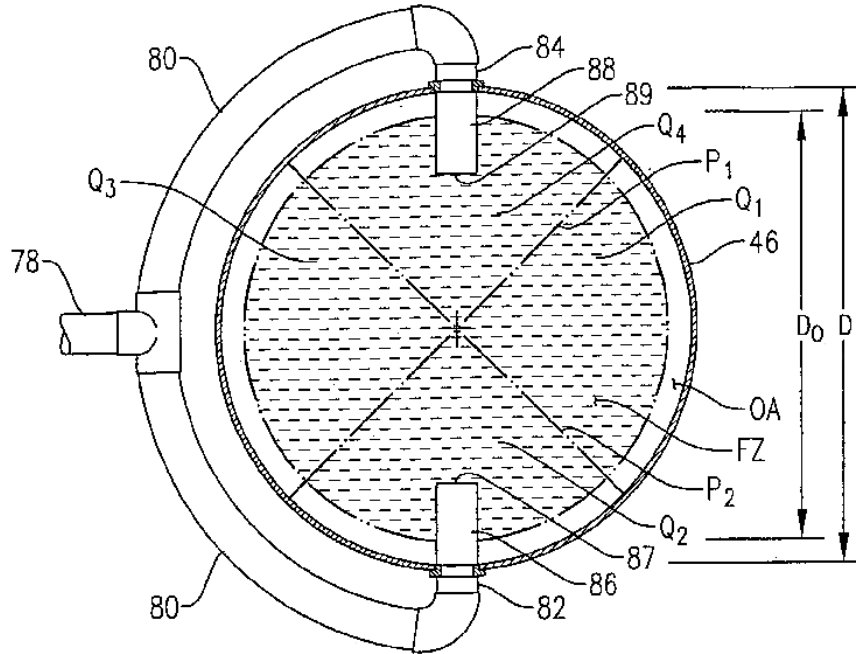


FIG. 7

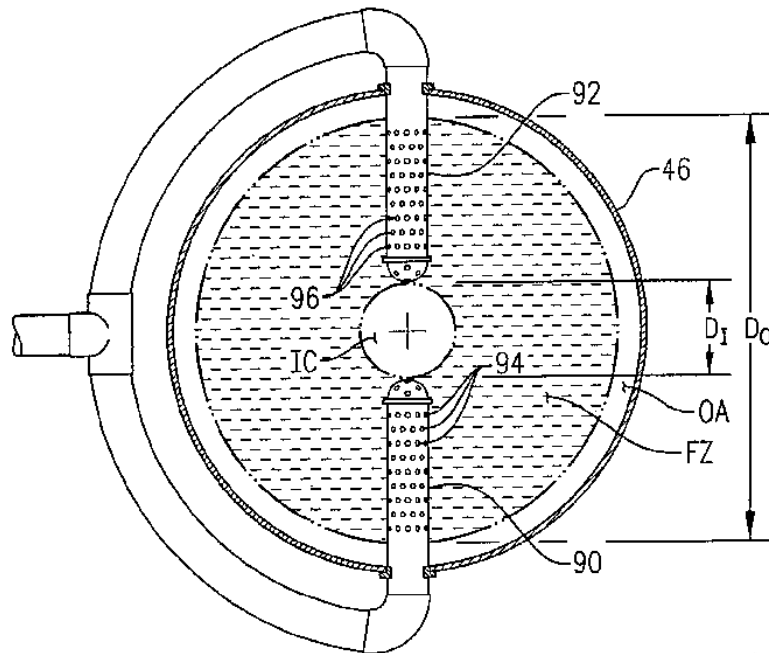


FIG. 8

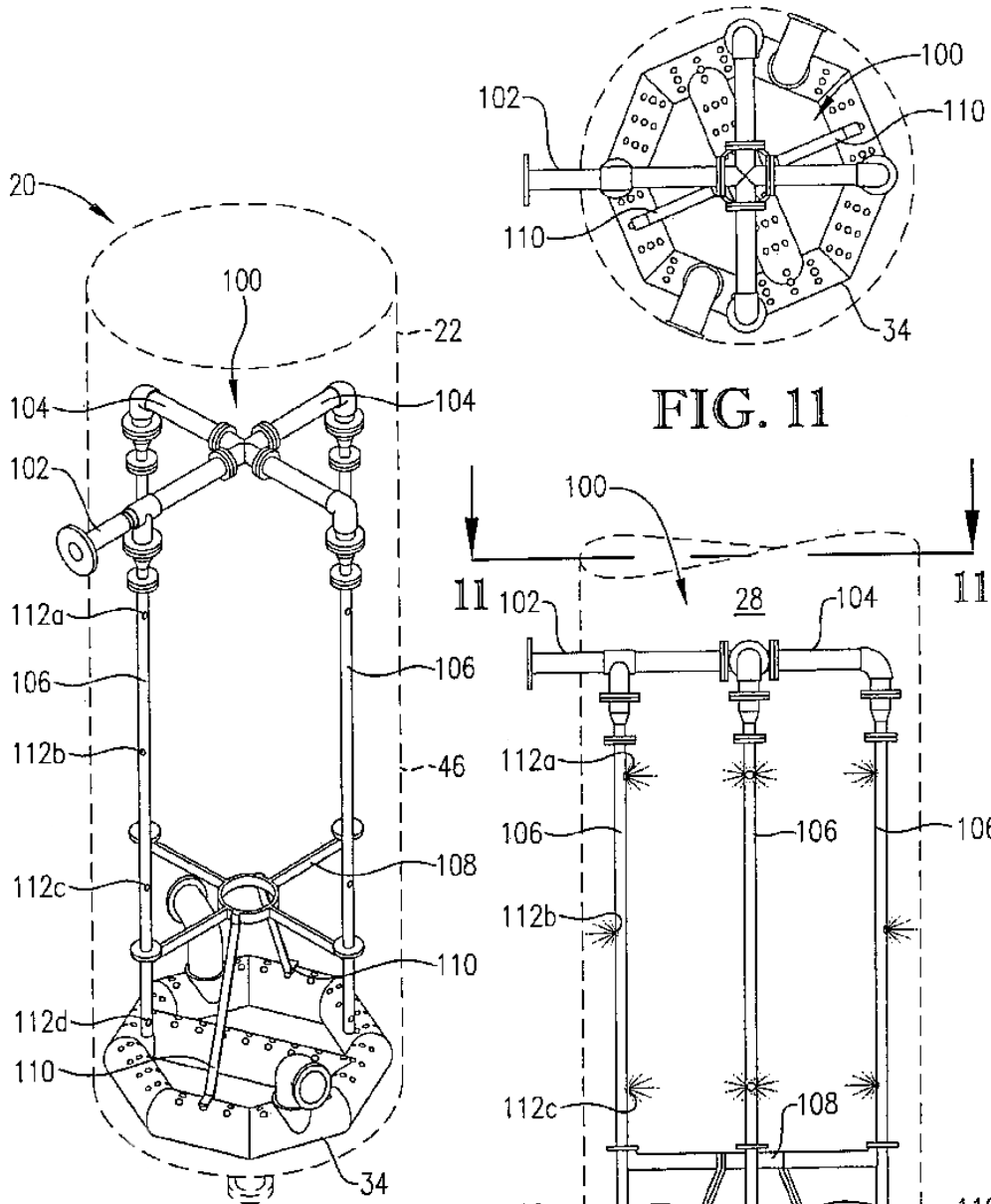


FIG. 9

FIG. 11

FIG. 10

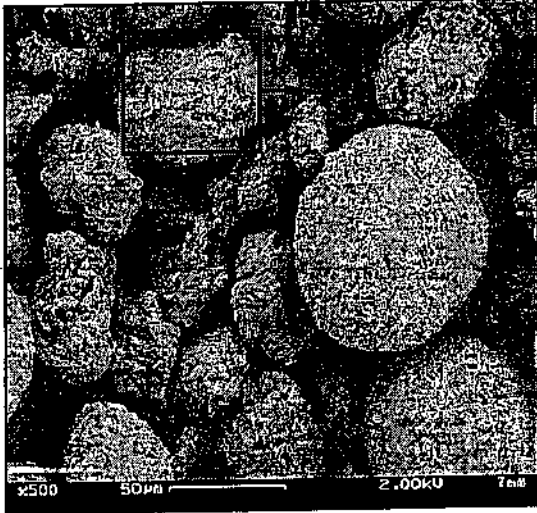


FIG. 32A

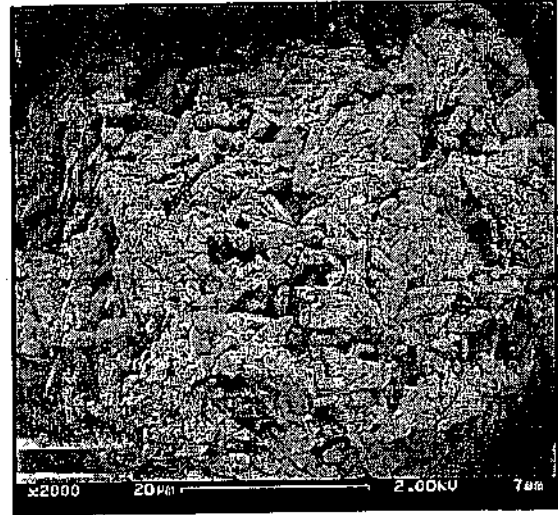


FIG. 32B

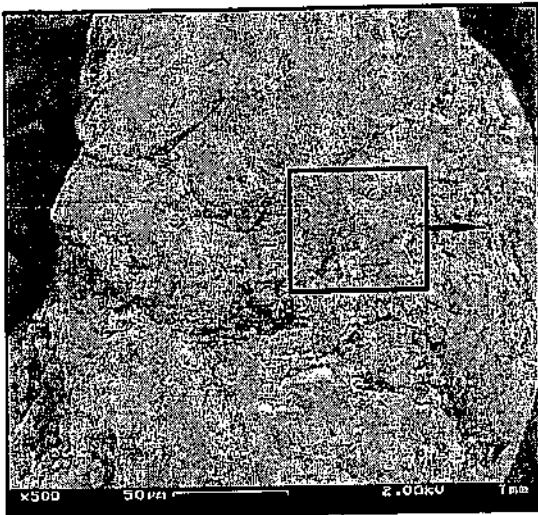


FIG. 33A

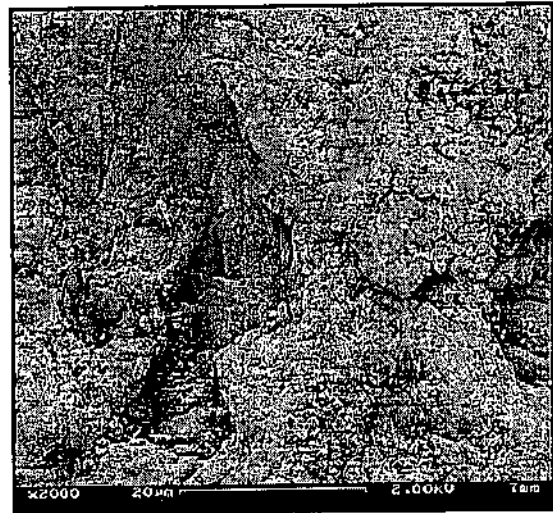
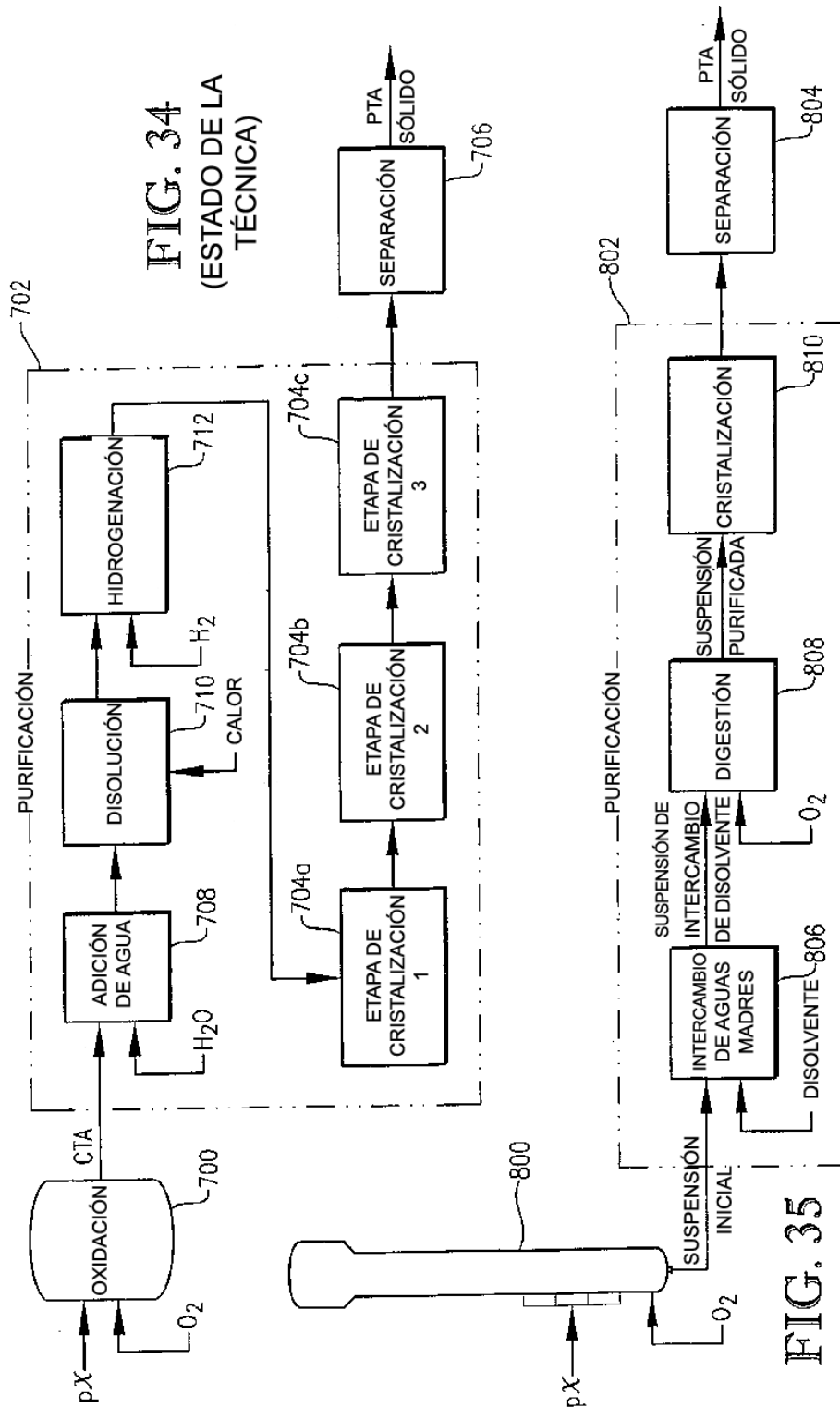


FIG. 33B



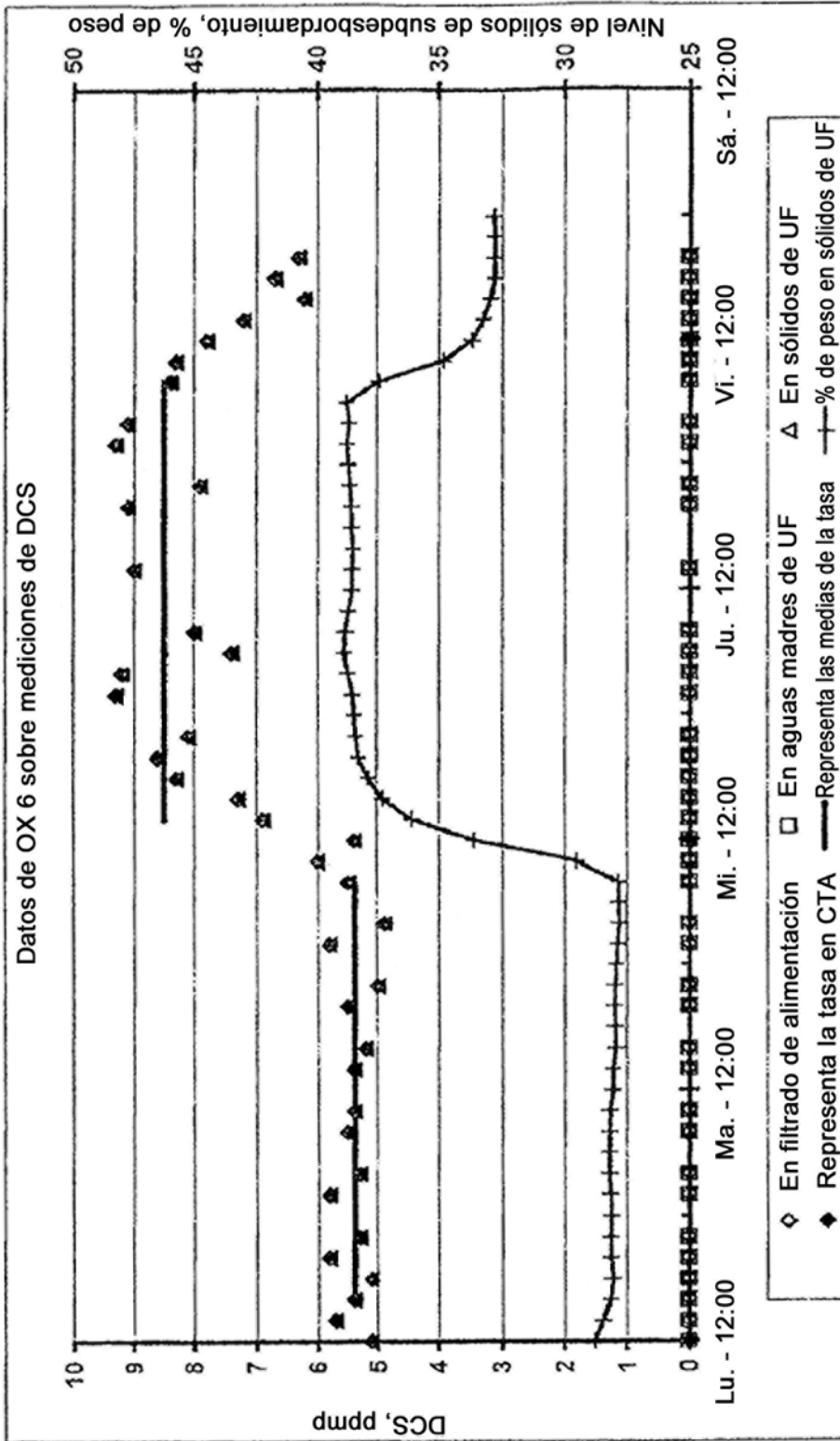


FIG. 36