

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 301**

51 Int. Cl.:

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

B01J 10/00 (2006.01)

B01J 19/02 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2010 PCT/US2010/059638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11093949**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2010 E 10803178 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2528888**

54 Título: **Sistema de oxidación con reactor secundario de extracción lateral**

30 Prioridad:

01.12.2010 US 957739

29.01.2010 US 299453 P

29.01.2010 US 299455 P

29.01.2010 US 299450 P

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

11.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHAIKH, ASHFAQ y
LANGE, DAVID**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 663 301 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistema de oxidación con reactor secundario de extracción lateral

5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica prioridad de las siguientes tres solicitudes de aplicación provisional: Solicitud provisional de EE. UU. con número de serie 61/299.450, depositada el 29 de enero de 2010,, titulada "SISTEMA DE OXIDACIÓN CON REACTOR SECUNDARIO DE EXTRACCIÓN LATERAL";solicitud provisional de EE. UU. nº de serie 10 61/299.453, depositada el 29 de enero de 2010, titulada "SISTEMA DE OXIDACIÓN CON REACTOR SECUNDARIO DE EXTRACCIÓN LATERAL"; yla solicitud provisional con nº 61/299.455, depositada el 29 de enero de 2010, titulada "SISTEMA DE OXIDACIÓN CON REACTOR SECUNDARIO DE EXTRACCIÓN LATERAL".

ANTECEDENTES

15

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere en general a un proceso para la producción de una composición de ácido tereftálico. Un aspecto de la invención se refiere a la oxidación parcial de un compuesto aromático de dialquilo (por ejemplo, para-xileno) para producir ácido tereftálico en bruto, que puede someterse posteriormente a purificación y separación. Otro aspecto de la invención se refiere a un sistema reactor mejorado que proporciona un proceso de oxidación más efectivo y económico.

20

2. Descripción de la técnica relacionada

25

Las reacciones de oxidación en fase líquida se emplean en una variedad de procesos comerciales existentes. Por ejemplo, la oxidación en fase líquida se usa actualmente para la oxidación de aldehídos 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.

30

En un proceso de oxidación en fase líquida típico, incluyendo la oxidación parcial de para-xileno a ácido tereftálico, se introducen 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.

35

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

40

La agitación del medio de reacción sometido a oxidación en fase líquida se proporciona frecuentemente por medios de agitación en 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.

45

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.

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

Los documentos WO 2007/081507, WO 2006/028771 y WO 2007/106289 (todos asignados a Eastman Chem. Co.) divulga un proceso y un aparato para llevar a cabo la oxidación en fase líquida de un compuesto oxidable. Dicha oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un reactor de columna de burbujas que proporciona una reacción eficiente a temperaturas relativamente bajas. Cuando el compuesto oxidado es para-xileno y el producto de la reacción de oxidación es ácido tereftálico (CTA), dicho producto de CTA puede purificarse y separarse mediante técnicas más económicas que las que podrían emplearse si el CTA se formara mediante un proceso de oxidación a alta temperatura convencional.

Aunque se han hecho avances en la técnica de las reacciones de oxidación en fase sólida, siguen necesitándose mejoras.

RESUMEN DE LA INVENCION

Una realización de la presente invención relaciona con un sistema para producir ácido tereftálico poniendo en contacto una suspensión con un oxidante en fase gaseosa, de acuerdo con la reivindicación 1. El sistema de esta realización comprende un reactor de oxidación primario que comprende una primera salida de suspensión y un segundo reactor de oxidación secundario que comprende una entrada de suspensión, una segunda salida de suspensión, una entrada de oxidante normalmente inferior y una entrada de oxidante normalmente superior. En esta realización, la entrada de suspensión está en comunicación de flujo fluido posterior con la primera salida de suspensión; el reactor de oxidación secundario define en el mismo una zona de reacción secundaria que tiene una longitud máxima L_s , la entrada de oxidante normalmente inferior está separada de la parte inferior de la zona de reacción secundaria menos de $0,5L_s$, y la entrada de oxidante normalmente superior está separada de la parte inferior de la zona de reacción secundaria por al menos $0,5L_s$. El sistema se define adicionalmente en la reivindicación 1.

Otra realización de la presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de ácido policarboxílico, de acuerdo con la reivindicación 10. El procedimiento de esta realización comprende (a) someter un primer medio de reacción multifase que comprende un compuesto oxidable a oxidación en una zona de reacción primaria definida en un reactor de oxidación primario para producir así una primera suspensión; y (b) poner en contacto al menos una porción de la primera suspensión con un oxidante en fase gaseosa en una zona de reacción secundaria definida en un reactor de oxidación secundario para producir así una segunda suspensión. En esta realización, la zona de reacción secundaria tiene una longitud máxima L_s , una primera porción del oxidante en fase gaseosa en la zona de reacción secundaria en una primera región de entrada de oxidante separada de la parte inferior de la zona de reacción secundaria al menos $0,5L_s$, donde la primera porción del oxidante en fase gaseosa constituye en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 49 por ciento del volumen total del

oxidante en fase gaseosa introducido en la zona de reacción secundaria. El procedimiento se define adicionalmente en la reivindicación 10.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5

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

la FIG. 1 es una vista lateral de un reactor de oxidación construido de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular la introducción de corrientes de alimentación, de oxidante y de 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 de un reactor de columna de burbujas equipado con un reactor de oxidación secundario externo que recibe una suspensión de una extracción lateral en el reactor de oxidación primario;

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

la FIG. 4 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas que contiene un medio de reacción multifase, que ilustra en particular el medio de reacción que se distribuye teóricamente en 30 cortes horizontales de igual volumen con el fin de cuantificar ciertos gradientes en el medio de reacción:

20 La FIG. 5 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas que contiene un medio de reacción multifase, que ilustra en particular volúmenes continuos del 20 por ciento discretos primero y segundo del medio de reacción que tienen sustancialmente diferentes concentraciones de oxígeno y/o tasas de consumo de oxígeno; y

la FIG. 6 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un procedimiento para preparar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención; y

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Diversas realizaciones de la presente invención atañen a la oxidación parcial en fase líquida de un compuesto oxidable. Dicha oxidación puede llevarse a cabo en la fase líquida de un medio de reacción multifase contenido en uno o más reactores agitados. Los reactores agitados de acuerdo con la presente invención son reactores agitados de burbujas (p. ej.: reactores de columna de burbujas), reactores agitados mecánicamente (p. Ej.: reactores de depósitos de agitación continua), y reactores agitados de flujo (p.ej.: reactores de chorro). De acuerdo con la presente invención, la oxidación en fase líquida puede llevarse a cabo usando, al menos, un reactor de columna de burbujas.

Tal y como se usa en el presente documento, el término "reactor de columna de burbujas" denotará un reactor para facilitar las reacciones químicas en un medio de reacción multifase, donde la agitación del medio de reacción se proporciona principalmente mediante el movimiento ascendente de burbujas de gas a través del medio de reacción.

40 Tal y como se usa en el presente documento, el término "agitación" denotará el trabajo disipado en el medio de reacción que provoca flujo de fluido y/o mezcla. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, los términos "mayoría", "principalmente" y "predominantemente" significarán más del 50 por ciento. 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, 45 la agitación mecánica puede proporcionarse por rotación, oscilación y/o vibración de agitadores, paletas, vibradores o diafragmas acústicos internos situados en el medio de reacción. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "agitación de flujo" denotará agitación del medio de reacción causada por la inyección y/o la recirculación a alta velocidad de uno o más fluidos en el medio de reacción. Por ejemplo, la agitación de flujo puede proporcionarse mediante toberas, eyectores y/o dispositivos de expulsión.

50

En diversas realizaciones, la porción de agitación del medio de reacción en el reactor de columna de burbujas durante la oxidación proporcionada por la agitación mecánica y/o de flujo puede ser menor del 40 por ciento, menor del 20 por ciento o menor del 5 por ciento. Adicionalmente, la cantidad de agitación mecánica y/o de flujo impartida al medio de reacción multifase durante la oxidación puede ser menos de aproximadamente 3 kilovatios por metro 55 cúbico del medio de reacción, menos de aproximadamente 2 kilovatios por metro cúbico, o menos de 1 kilovatio por metro cúbico.

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 60 reacción (24) define una zona de reacción (28), mientras que la sección de desacoplamiento (26) define una zona de

desacoplamiento (30). Una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida puede introducirse en la zona de reacción (28) por entradas del medio de alimentación (32a,b,c,d). Una corriente de oxidante predominantemente en fase gaseosa puede introducirse 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). En diversas realizaciones, el medio de reacción multifase (36) puede comprender una fase líquida y una fase gaseosa. En otras diversas realizaciones, el medio de reacción multifase (36) puede comprender 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) puede precipitar 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) puede retirarse de la zona de reacción (28) a través de la salida de suspensión (38), mientras que un efluente predominantemente gaseoso puede retirarse 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) puede comprender preferentemente un compuesto oxidable, un disolvente y un sistema de catalizador.

El compuesto oxidable presente en la corriente de alimentación en fase líquida puede comprender al menos un grupo hidrocarbilo. En diversas realizaciones, el compuesto oxidable puede ser un compuesto aromático. Además, el compuesto oxidable es un compuesto aromático con al menos un grupo hidrocarbilo unido, o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido unido, o al menos un heteroátomo unido, o al menos una función ácido carboxílico (-COOH) unida. En una o más realizaciones, el compuesto oxidable puede ser un compuesto aromático con al menos un grupo hidrocarbilo unido, o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido unido, comprendiendo cada grupo unido de 1 a 5 átomos de carbono. Adicionalmente, el compuesto oxidable puede ser un compuesto aromático que tiene exactamente dos grupos unidos, comprendiendo cada grupo unido exactamente un átomo de carbono y consistiendo en grupos metilo y/o grupos metilo sustituidos y/o como máximo un grupo ácido carboxílico. Ejemplos de compuestos adecuados para uso como compuesto oxidable incluyen, pero no exclusivamente, para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico, y/o acetaldehído. De acuerdo con la presente invención, el compuesto oxidable comprende para-xileno.

Un "grupo hidrocarbilo", tal y como se define en el presente documento, es al menos un átomo de carbono que está unido a átomos de hidrógeno o a otros átomos de carbono. Un "grupo hidrocarbilo sustituido", tal y como se define en el presente documento, es al menos un átomo de carbono unido a al menos un heteroátomo y a al menos un átomo de hidrógeno. "Heteroátomos", tal y como se definen en el presente documento, son todos los átomos distintos de los átomos de carbono e hidrógeno. Los compuestos aromáticos, tal y como se definen en el presente documento, comprenden un anillo aromático. Dichos compuestos aromáticos pueden tener al menos 6 átomos de carbono y, en diversas realizaciones, pueden tener solo átomos de carbono como parte del anillo. Los ejemplos adecuados de tales anillos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, benceno, bifenilo, terfenilo, naftaleno y otros anillos aromáticos de carbono fusionados.

Si el compuesto oxidable presente en la corriente de alimentación en fase líquida es un compuesto normalmente sólido (es decir, es un sólido a temperatura y presión estandarizadas), el compuesto oxidable puede disolverse sustancialmente en el disolvente cuando se introduce en la zona de reacción (28). El punto de ebullición de un compuesto oxidable a presión atmosférica puede ser de al menos aproximadamente 50 °C, en el intervalo de 80 a 400 °C, o en el intervalo de 125 a 155 °C. La cantidad de compuesto oxidable presente en la alimentación en fase líquida puede estar en el intervalo de alrededor de 2 a alrededor del 40 por ciento en peso, en el intervalo de alrededor del 4 a al 20 por ciento en peso o en el intervalo de 6 al 15 por ciento en peso.

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

El disolvente presente en la corriente de alimentación en fase líquida puede comprender un componente ácido y un componente de agua. El disolvente puede estar en la corriente de alimentación en fase líquida a una concentración

- en el intervalo de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 98 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 96 por ciento en peso o en el intervalo del 85 al 94 por ciento en peso. El componente ácido del disolvente puede ser principalmente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o 2 átomos de carbono. En diversas realizaciones, el componente
- 5 ácido del disolvente puede ser principalmente ácido acético. El componente ácido puede constituir al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del disolvente, al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso del disolvente o en el intervalo del 85 al 98 por ciento en peso del disolvente, alcanzándose el equilibrio con agua o 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),
- 10 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. En diversas realizaciones, la cantidad total de impurezas en el disolvente introducido en el reactor de columna de burbujas (20) puede ser inferior a aproximadamente el 3 por ciento en peso.
- 15 El sistema de catalizador presente en la corriente de alimentación en fase líquida puede ser un sistema de catalizador en fase líquida y homogéneo capaz de promover la oxidación (incluida la oxidación parcial) del compuesto oxidable. En diversas realizaciones, el sistema de catalizador puede comprender al menos un metal de transición multivalente. En una o más realizaciones, el metal de transición multivalente puede comprender cobalto. Adicionalmente, el sistema de catalizador puede comprender cobalto y bromo. Además, el sistema de catalizador
- 20 puede comprender cobalto, bromo y manganeso.

- Cuando el cobalto está presente en el sistema de catalizador, la cantidad de cobalto presente en la corriente de alimentación en fase líquida puede ser 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
- 25 (ppmp), en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.200 ppmp o en el intervalo de 1.200 a 3.000 ppmp. Cuando el bromo está presente en el sistema de catalizador, la cantidad de bromo presente en la corriente de alimentación en fase líquida puede ser tal que la concentración de bromo en la fase líquida del medio de reacción (36) se mantenga en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 5.000 ppmp, en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 4.000 ppmp o en el intervalo de 900 a 3.000 ppmp. Cuando el
- 30 manganeso está presente en el sistema de catalizador, la cantidad de manganeso presente en la corriente de alimentación en fase líquida puede ser 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, en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 ppmp, o en el intervalo de 50 a 200 ppmp.
- 35 Las concentraciones de cobalto, bromo y/o manganeso en la fase líquida del medio de reacción (36), proporcionadas anteriormente, se expresan sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "promediada en el tiempo" denotará un promedio de al menos 10 mediciones tomadas de manera uniforme durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "promediado en volumen" denotará un promedio de al
- 40 menos 10 mediciones tomadas con separación tridimensional uniforme en el conjunto de un volumen determinado.

- La relación en peso de cobalto a bromo (Co:Br) en el sistema catalizador introducido en la zona de reacción (28) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 4:1, en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1 o en el intervalo de 0,75:1 a 2:1. La relación en peso entre cobalto y manganeso
- 45 (Co:Mn) en el sistema de catalizador introducido en la zona de reacción (28) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 40:1, en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 30:1 o 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
- 50 pequeñas cantidades de impurezas tales como, por ejemplo, tolueno, etilbenceno, para-tolualdehído, tereftaldehído, 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. Debido a que 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. En diversas realizaciones, la cantidad total de impurezas en la corriente de alimentación
- 55 en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujas (20) puede ser menos de aproximadamente el 3 por ciento 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
- 60 alimentación, en una realización alternativa, el compuesto oxidable, el disolvente y el catalizador pueden introducirse

por separado en el reactor de columna de burbujas (20). Por ejemplo, es posible suministrar una corriente de para-xileno pura en el reactor de columna de burbujas (20) a través de una entrada separada de la o las entradas del disolvente y el catalizador.

- 5 La corriente de oxidante en fase predominantemente gaseosa introducida en el reactor de columna de burbujas (20) a través del rociador de oxidante (34) comprende oxígeno molecular (O_2). En diversas realizaciones, la corriente de oxidante está comprendida en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40 por ciento en moles de oxígeno molecular, en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30 por ciento en moles de oxígeno molecular o en el intervalo del 18 al 24 por ciento en moles de oxígeno molecular. El equilibrio de la
- 10 corriente de oxidante puede estar comprendido principalmente por un gas o gases, tales como nitrógeno, que son inertes a la oxidación. En una o más realizaciones, la corriente de oxidante puede consistir esencialmente en oxígeno molecular y nitrógeno. En diversas realizaciones, la corriente de oxidante puede ser aire seco que comprende aproximadamente el 21 por ciento en moles de oxígeno molecular y de aproximadamente el 78 a aproximadamente el 81 por ciento en moles de nitrógeno. En otras realizaciones, el oxidante en fase gaseosa puede
- 15 ser aire enriquecido y puede comprender un 25 por ciento en moles, un 30 por ciento en moles, un 35 por ciento en moles, un 40 por ciento en moles, un 50 por ciento en moles, un 55 por ciento en moles, un 60 por ciento en moles, un 70 por ciento en moles o un 80 por ciento en moles de oxígeno molecular. En todavía otras realizaciones, la corriente de oxidante puede comprender oxígeno sustancialmente puro.
- 20 Haciendo referencia todavía a la FIG. 1, el reactor de columna de burbujas (20) puede estar equipado 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. En diversas realizaciones, el distribuidor de reflujo (42) puede producir una nebulización de gotas dirigido hacia abajo hacia la
- 25 superficie superior (44) del medio de reacción (36). Esta nebulización descendente de gotas puede afectar (es decir, se acopla a e influye en) al menos aproximadamente el 50 por ciento, al menos aproximadamente el 75 por ciento, o al menos el 90 por ciento 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
- 30 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
- 35 destilación, para ajustar la composición del efluente gaseoso retirado a través de la salida de gas (40).

La corriente de reflujo líquido introducida en el reactor de columna de burbujas (20) a través del distribuidor de reflujo (42) puede tener la misma o 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

40 medio de alimentación (32a,b,c,d). Así, la corriente de reflujo líquido puede comprender un componente ácido y agua. El componente ácido de la corriente de reflujo puede ser un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o 2 átomos de carbono. En diversas realizaciones, el componente ácido de la corriente de reflujo puede ser ácido acético. Además, el componente ácido puede conformar al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de reflujo, al menos aproximadamente el 80 por ciento en

45 peso de la corriente de reflujo o del 85 al 98 por ciento en peso de la corriente de reflujo, lográndose el equilibrio con agua o principalmente con agua. Dado que la corriente de reflujo normalmente puede tener la misma o 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.

- 50 Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujas (20), las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo puedan ser 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,
- 55 el compuesto oxidable (para-xileno) puede introducirse sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28) a una velocidad de al menos aproximadamente 8.000 kilogramos por hora, a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 200.000 kilogramos por hora, en el intervalo de aproximadamente 22.000 a aproximadamente 150.000 kilogramos por hora o en el intervalo de 30.000 a 100.000 kilogramos por hora.
- 60 Aunque las velocidades de flujo de las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo de entrada puedan ser

- sustancialmente estacionarias, a continuación se observa que una realización contempla la pulsación de las corrientes de alimentación, de oxidante y/o de reflujo de entrada con el fin de mejorar el mezclado y la transferencia de masas. Cuando las corrientes de alimentación, de oxidante y/o de reflujo de entrada se introducen de una forma pulsada, sus velocidades de flujo pueden variar entre aproximadamente el 0 y aproximadamente el 500 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en el presente documento, o entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 200 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en el presente documento o entre el 80 y el 120 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en el presente documento.
- 10 La velocidad de reacción de espacio-tiempo («RET») media en el reactor de oxidación de columnas de burbujas (20) se define como la masa del compuesto oxidable suministrada por unidad de volumen del medio de reacción (36) por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de para-xileno suministrados por metro cúbico por hora). En el uso convencional, la cantidad de compuesto oxidable no convertida a producto se restaría normalmente de la cantidad de compuesto oxidable en la corriente de alimentación antes de calcular la RET. Sin embargo, las conversiones y los rendimientos suelen ser altos para muchos de los compuestos oxidables a los que se refiere el presente documento (por ejemplo, para-xileno), y es conveniente definir el término en la presente memoria descriptiva tal como se indica anteriormente. Por motivos de coste de capital e inventario operativo, entre otros, la reacción puede realizarse con una RET elevada. Sin embargo, si la reacción se realiza a valores de RET cada vez más elevados puede resentirse la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. El reactor de columna de burbujas (20) puede ser particularmente útil cuando la RET del compuesto oxidable (p.ej., para-xileno) está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora ("kg/m³/h") a aproximadamente 400 kg/m³/h, en el intervalo de aproximadamente 30 kg/m³/h a aproximadamente 250 kg/m³/h, en el intervalo de aproximadamente 35 kg/m³/h a aproximadamente 150 kg/m³/h o en el intervalo de 40 kg/m³/h a 100 kg/m³/h.
- 25 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 la reacción puede realizarse 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.
- 35 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) puede ser particularmente útil cuando la RET de oxígeno media global está en el intervalo de aproximadamente 25 kg/m³/h a aproximadamente 400 kg/m³/h, en el intervalo de aproximadamente 30 kg/m³/h a aproximadamente 250 kg/m³/h, en el intervalo de aproximadamente 35 kg/m³/h a aproximadamente 150 kg/m³/h o en el intervalo de 40 kg/m³/h a 100 kg/m³/h.
- 45 Durante la oxidación en el reactor de columna de burbujas (20), 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) pueda mantenerse en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 40:1 o en el intervalo de 7,5:1 a 25:1. En diversas realizaciones, 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 puede mantenerse en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 para cualquier flujo de corriente sin reflujo, en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 4:1, en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1 o en el intervalo de 1,25:1 a 1,5:1.
- 55 Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujas (20), la corriente de oxidante puede introducirse en el reactor de columna de burbujas (20) en una cantidad que proporcione oxígeno molecular algo por encima de la demanda estequiométrica de oxígeno. La cantidad de oxígeno molecular en exceso requerida para 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), la relación entre la velocidad de flujo de masa de la corriente de oxidante y la velocidad de flujo de masa del compuesto orgánico oxidable (por ejemplo, para-xileno) que entra en el reactor (20) pueda mantenerse en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1

o en el intervalo de 2:1 a 6:1.

En referencia todavía a la FIG. 1, las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo introducidas en el reactor de columna de burbujas (20) pueden formar cooperativamente al menos una parte del medio de reacción multifase (36). El medio de reacción (36) puede ser un medio de tres fases que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. Tal como se menciona anteriormente, la oxidación del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) puede tener lugar predominantemente en la fase líquida del medio de reacción (36). Así, la fase líquida del medio de reacción (36) puede comprender 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) puede llevar 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) puede estar 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, en diversas realizaciones, se prefiere un reactor de columna de burbujas (20) que pueda estar diseñado para no incluir sustancialmente 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. Además, en diversas realizaciones, se va a retirar menos de aproximadamente un 50 por ciento, menos de aproximadamente un 30 por ciento o menos de un 10 por ciento del calor de reacción promediado en tiempo del medio de reacción (36) por superficies de intercambio de calor.

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), la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del medio de reacción (36) pueda mantenerse por encima de aproximadamente 1 ppm en moles, en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 1.000 ppm en moles, en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 500 ppm en moles o 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) puede ser una reacción de precipitación que genera sólidos. En diversas realizaciones, la oxidación en fase líquida efectuada en el reactor de columna de burbujas (20) puede hacer que al menos aproximadamente el 10 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso, o al menos aproximadamente el 90 por ciento en peso del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) introducido en la zona de reacción (28) forme un compuesto sólido (por ejemplo, partículas de ácido tereftálico en bruto) en el medio de reacción (36). En una o más realizaciones, la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) puede ser mayor de aproximadamente un 3 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 por ciento en peso o en el intervalo de 15 a 30 por ciento en peso, en una base promediada en tiempo y promediada en volumen. En diversas realizaciones, una parte sustancial del producto de oxidación (por ejemplo, ácido tereftálico) producido en el reactor de columna de burbujas (20) puede estar 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) puede ser de al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso del producto de oxidación total (fase sólida y líquida) en el medio de reacción (36), al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción (36) o al menos el 95 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción (36). Los intervalos numéricos proporcionados anteriormente para la cantidad de sólidos en el medio de reacción (36) se aplican 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 procedimiento gravimétrico. En este procedimiento 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 por ciento 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, un reactor de columna de burbujas (20) puede estar diseñado para no incluir 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), menos de aproximadamente el 20 por ciento del área superficial externa expuesta total orientada hacia arriba de dichas estructuras internas debe estar formada por superficies sustancialmente planas inclinadas menos de aproximadamente 15 grados desde la horizontal. Se hace referencia a las estructuras internas con este tipo de configuración en la presente memoria como que tienen una configuración de "no incrustación".

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. En diversas realizaciones, una sección de reacción (24) alargada de la cubierta del recipiente (22) puede incluir un cuerpo principal sustancialmente cilíndrico (46) y un cabezal inferior (48). El extremo superior de la zona de reacción (28) se define por un plano horizontal (50) que se extiende a través de la parte superior del cuerpo principal cilíndrico (46). Un extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) se define por la menor superficie interna del cabezal inferior (48). Normalmente, el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) está situado cerca de la abertura para la salida de suspensión (38). Así, la zona de reacción alargada (28) definida en el reactor de columna de burbujas (20) tiene una longitud máxima " L_p " 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_p " de la zona de reacción (28) puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 metros, en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 75 metros o en el intervalo de 25 a 50 metros. La zona de reacción (28) tiene un diámetro máximo (anchura) " D_p " que es normalmente igual al diámetro interno máximo del cuerpo principal cilíndrico (46). El diámetro máximo D_p de la zona de reacción (28) puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 metros, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 metros, en el intervalo de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 9 metros o en el intervalo de 4 a 8 metros. En una o más realizaciones, la zona de reacción (28) puede tener una relación de longitud a diámetro " $L_p:D_p$ " en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 30:1, en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1 o en el intervalo de 9:1 a 15:1.

Tal como se expone anteriormente, la zona de reacción (28) del reactor de columna de burbujas (20) recibe el medio de reacción multifase (36). El medio de reacción (36) tiene un extremo inferior coincidente con el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y un extremo superior situado en la superficie superior (44). La superficie superior (44) del medio de reacción (36) se define a lo largo de un plano horizontal que corta la zona de reacción (28) en una posición vertical donde el contenido de la zona de reacción (28) experimenta una transición de un estado continuo en fase gaseosa a un estado continuo en fase líquida. La superficie superior (44) puede estar 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_p " medida entre sus extremos superior e inferior. La anchura máxima " W_p " del medio de reacción (36) es normalmente igual al diámetro máximo " D_p " del cuerpo principal cilíndrico (46). Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujas (20), la H_p puede mantenerse de aproximadamente un 60 a aproximadamente un 120 por ciento de L_p , de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 110 por ciento de L_p o de 85 a 100 por ciento de L_p . En diversas realizaciones, el medio de reacción (36) puede tener una relación de altura a anchura " $H_p:W_p$ " mayor que aproximadamente 3:1, en el intervalo de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 25:1, en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1 o en el intervalo de 9:1 a 15:1. En una realización de la invención, $L_p=H_p$ y $D_p=W_p$ de manera que las diversas dimensiones o relaciones proporcionadas en la presente memoria descriptiva para L_p y D_p se aplican también a H_p y W_p , y a la inversa.

60

Las relaciones $L_p:D_p$ y $H_p:W_p$ 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 $L_p:D_p$ y $H_p:W_p$, así como otras características determinadas expuestas más adelante, pueden promover gradientes verticales beneficiosos en las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción (36). Al contrario de lo se opina convencionalmente, que predispondría hacia un medio de reacción bien mezclado con concentraciones relativamente uniformes, se ha descubierto que la graduación vertical de las concentraciones de oxígeno y/o del compuesto oxidable facilitan una reacción de oxidación más efectiva y económica. Reducir al mínimo las concentraciones de oxígeno y compuesto oxidable cerca de la parte superior del medio de reacción (36) puede ayudar a evitar pérdidas de oxígeno sin reaccionar y compuesto oxidable sin reaccionar a través de la salida de gas superior (40). Sin embargo, si las concentraciones de compuesto oxidable y oxígeno sin reaccionar son bajas en todo el medio de reacción (36), entonces la velocidad y/o la selectividad de oxidación se reducen. Así, en diversas realizaciones, las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable pueden estar 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 $L_p:D_p$ y $H_p:W_p$ elevadas pueden hacer 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), la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (36) puede mantenerse en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C o en el intervalo de 150 a 170 °C. La presión superior sobre el medio de reacción (36) puede mantenerse en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bar gauge ("barg"), en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 barg o en el intervalo de 4 a 8 barg. La diferencia de presión entre la parte superior del medio de reacción (36) y la parte inferior del medio de reacción (36) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 bar, en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3 bar, o en el intervalo de 1 a 2 bar. Aunque la presión superior sobre el medio de reacción (36) puede mantenerse generalmente en un valor relativamente constante, una realización 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 se aplican pulsos de presión superior, los pulsos de presión pueden oscilar entre aproximadamente 60 a aproximadamente 140 por ciento, entre aproximadamente 85 y aproximadamente 115 por ciento o entre 95 y 105 por ciento de la presión superior del estado estacionario indicada en la presente memoria.

Una ventaja adicional de la alta relación $L_p:D_p:D$ 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 $L_p:D_p$ 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) pueden ser mayores que aproximadamente 0,3 metros por segundo, en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 5 metros por segundo, en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 4 metros por segundo o en el intervalo de 1 a 3 metros por segundo.

En referencia todavía a la FIG. 1, la sección de desacoplamiento (26) del reactor de columna de burbujas (20) puede ser 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) puede incluir 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). La pared de transición (54) puede extenderse 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, en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 grados desde la vertical o 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_p" de la sección de reacción (24), aunque cuando la porción superior de la sección de reacción (24) tiene un diámetro menor que el diámetro máximo global de la sección de reacción (24), entonces X puede ser realmente menor que D_p. En diversas realizaciones, la relación del diámetro de la pared lateral ancha (56) con respecto al diámetro máximo de la sección de reacción (24) "X:D_p" puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 4:1, o 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) puede ser un elemento delantero generalmente elíptico que define una abertura central que permite que el gas escape de la zona de desacoplamiento (30) a través de la salida de gas (40). Alternativamente, el cabezal superior (58) puede ser de cualquier forma, incluida cónica. La zona de desacoplamiento (30) tiene una altura máxima "Y" medida desde la parte superior 50 de la zona de reacción (28) a la parte más superior de la zona de desacoplamiento (30). La relación entre la longitud de la zona de reacción (28) y la altura de la zona de desacoplamiento (30) "L_p:Y" puede estar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 24:1, en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 20:1 o en el intervalo de 4:1 a 16:1.

Haciendo referencia todavía a la FIG. 1, durante la operación puede introducirse un oxidante en fase gaseosa (p.ej. aire) en la zona de reacción (28) a través de las entradas de oxidante (66a,b) y el rociador de oxidante (34). El rociador de oxidante (34) puede tener cualquier forma o configuración que permita el paso del oxidante en fase gaseosa a la zona de reacción (28). Por ejemplo, el rociador de oxidante (34) puede comprender un miembro de anillo circular o poligonal (p.ej., octogonal) que define una pluralidad de aberturas de descarga de oxidante. En diversas realizaciones, algunas o todas de las aberturas de descarga de oxidante pueden configurarse para descargar el oxidante en fase gaseosa en una dirección generalmente descendente. Con independencia de la configuración específica del rociador de oxidante (34), el rociador de oxidante puede estar configurado físicamente y funcionar de manera que reduzca al mínimo la caída de presión asociada con la evacuación de la corriente de oxidante a través de las aberturas de oxidante, y en la zona de reacción. Dicha caída de presión se calcula como la presión estática promediada en el tiempo de la corriente de oxidante dentro del conducto de flujo en las entradas de oxidante (66a,b) del rociador de oxidante menos la presión estática promediada en el tiempo en la zona de reacción en la elevación donde la mitad de la corriente de oxidante se introduce por encima de esa posición vertical y la mitad de la corriente de oxidante se introduce por debajo de esa posición vertical. En diversas realizaciones, la caída de presión promediada en el tiempo asociada con la evacuación de la corriente de oxidante desde el rociador de oxidante (34) puede ser menor que aproximadamente 0,3 megapascales ("MPa"), menor que aproximadamente 0,2 MPa, menor que aproximadamente 0,1 MPa o menor que 0,05 MPa.

Opcionalmente, puede proporcionarse un aclarado continuo o intermitente al rociador de oxidante (34) con un líquido (por ejemplo, ácido acético, agua y/o para-xileno) para prevenir que el rociador de oxidante se ensucie con sólidos. Cuando se emplea dicha purga con líquido, 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) se puede hacer pasar 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 (34), la relación entre la velocidad de flujo de masa promediada en el tiempo del líquido a través del rociador de oxidante y la velocidad de flujo de masa de oxígeno molecular a través del rociador de oxidante puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 30:1, en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1 o en el intervalo de 0,2:1 a 1:1.

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.

De acuerdo con una o más realizaciones, la oxidación en fase líquida puede llevarse 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, el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de menos de 0,1 puede ser menor de 30, menor de 15, menor de 6, menor de 4 o menor de 2. Además, el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,2 puede ser menor de 80, menor de 40, menor de 20, menor de 12 o menor de 5. También, el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,3 puede ser menor de 120, menor de 80, menor de 40, menor de 20 o menor de 15.

Haciendo referencia todavía a la FIG. 1, 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_p " del medio de reacción (36), una longitud " L_p " de la zona de reacción (28) y un diámetro máximo " D_p " de la zona de reacción (28), puede introducirse la mayoría de la corriente de oxidante en la zona de reacción (28) dentro de aproximadamente $0,025H_p$, $0,022L_p$ y/o $0,25D_p$ del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28), dentro de aproximadamente $0,02H_p$, $0,018L_p$ y/o $0,2D_p$ del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) o dentro de $0,015H_p$, $0,013L_p$ y/o $0,15D_p$ del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28).

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) puede tener una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de al menos aproximadamente 0,4, en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9 o 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 $L_p:D_p$ 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 $L_p:D_p$ 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.

En referencia todavía a la FIG. 1, se ha descubierto que la mejora en la distribución del compuesto oxidable (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción (36) puede proporcionarse introduciendo la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) en múltiples lugares separados verticalmente. En diversas realizaciones, la corriente de alimentación en fase líquida puede introducirse en la zona de reacción (28) a través de al menos 3 aberturas de alimentación, o 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). En una o más realizaciones, al menos 2 de las aberturas de alimentación pueden estar separadas verticalmente entre sí al menos aproximadamente $0,5D_p$, al menos aproximadamente $1,5D_p$ o al menos $3D_p$. Sin embargo, la abertura de alimentación más alta puede estar separada verticalmente de la abertura de oxidante más baja por no más de aproximadamente $0,75 H_p$, $0,65L_p$, y/o $8D_p$; no más de aproximadamente $0,5H_p$, $0,4L_p$, y/o $5D_p$; no más de $0,4H_p$, $0,35L_p$, y/o $4D_p$.

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). En diversas realizaciones, al menos aproximadamente el 75 por ciento o al menos aproximadamente el 90 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida puede introducirse en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Además, al menos aproximadamente el 30 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida puede introducirse en la zona de reacción (28) en aproximadamente $1,5D_p$ 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 (34); sin embargo, en varias realizaciones se contemplan una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). En una o más realizaciones, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la alimentación en fase líquida puede introducirse en aproximadamente $2,5D_p$ del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). En otras realizaciones, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida puede introducirse en aproximadamente $5D_p$ 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. En diversas realizaciones, al menos aproximadamente el 30 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación puede estar situada en aproximadamente $1,5D_p$ del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). En otras realizaciones, al menos aproximadamente el 50 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación puede estar situada en aproximadamente $2,5D_p$ del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). En todavía otras realizaciones, al menos aproximadamente el 75 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación puede estar situada en aproximadamente $5D_p$ del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28).

Haciendo referencia todavía a la FIG. 1, en una o más realizaciones, las entradas de alimentación (32a,b,c,d) pueden ser simplemente una serie de aberturas alineadas verticalmente a lo largo de un lado de la cubierta del recipiente (22). Estas aberturas de alimentación pueden tener diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros o en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. El reactor de columna de burbujas (20) puede estar equipado 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 puede incluir una válvula de control de flujo individual (74a,b,c,d) para cada entrada de alimentación (32a,b,c,d) respectiva. Además, un reactor de columna de burbujas (20) puede estar 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, al menos aproximadamente 5 metros por segundo, al menos aproximadamente 6 metros por segundo, o 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. En diversas realizaciones, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la corriente de alimentación puede introducirse en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada. En una o más realizaciones, sustancialmente toda la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada.

60

Haciendo referencia ahora a la FIG. 2, se ilustra un sistema reactor (100) que comprende un reactor de oxidación primario (102) y un reactor de oxidación secundario (104). El reactor de oxidación primario (102) puede configurarse y funcionar sustancialmente de la misma manera que el reactor de columna de burbujas (20) descrito anteriormente con referencia a la FIG. 1.

5

De acuerdo con la presente invención, el reactor de oxidación primario (102) y el reactor de oxidación secundario (104) son reactores de columna de burbujas. El reactor de oxidación primario (102) puede incluir un recipiente de reacción primario (106) y un rociador de oxidante primario (108), mientras que el reactor de oxidación secundario (104) puede incluir un recipiente de reacción secundario (110) y un rociador de oxidante inferior (112). Como se indica con más detalle a continuación, el reactor de oxidación secundario (104) puede comprender opcionalmente uno o más rociadores de oxidante superiores también. En una o más realizaciones, los recipientes de reacción primario y secundario (106) y (110) pueden incluir cada uno una pared lateral vertical respectiva que tiene una configuración generalmente cilíndrica. La relación de altura máxima de la pared lateral vertical del recipiente de reacción secundario (110) a altura máxima de la pared lateral vertical del recipiente de reacción primario (106) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1, en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,8:1 o en el intervalo de 0,3:1 a 0,7:1.

El recipiente de reacción primario (106) define en el mismo una zona de reacción primaria (116), mientras que el recipiente de reacción secundario (110) define en el mismo una zona de reacción secundaria (118). En diversas realizaciones, la relación de área de sección transversal horizontal máxima de la zona de reacción secundaria (118) con la zona de reacción primaria (116) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,75:1, en el intervalo de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,5:1 o en el intervalo de 0,04:1 a 0,3:1. Adicionalmente, la relación en volumen de la zona de reacción primaria (116) a la zona de reacción secundaria (118) puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1 o en el intervalo de 8:1 a 30:1. Además, la zona de reacción primaria (116) puede tener una relación de altura vertical máxima a diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1, en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 20:1 o en el intervalo de 9:1 a 15:1.

Como se muestra en la FIG. 2, la zona de reacción secundaria (118) tiene una longitud vertical máxima L_s y un diámetro horizontal máximo D_s . En una o más realizaciones, la zona de reacción secundaria (118) puede tener una relación de longitud vertical máxima a diámetro horizontal máximo " $L_s:D_s$ " en el intervalo de aproximadamente 14:1 a aproximadamente 28:1, en el intervalo de aproximadamente 16:1 a aproximadamente 26:1, en el intervalo de aproximadamente 18:1 a aproximadamente 24:1, en el intervalo de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 23:1 o en el intervalo de 21:1 a 22:1. En diversas realizaciones, el " D_s " de la zona de reacción secundaria (118) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 metros, en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 metros, o en el intervalo de 1 a 3 metros. Además, la longitud L_s de la zona de reacción secundaria (118) puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 metros, en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 metros, o en el intervalo de 10 a 40 metros.

40

Como con el reactor de columna de burbujas (20) descrito anteriormente con respecto a la FIG. 1, la zona de reacción primaria (116) tiene una longitud vertical máxima L_p y un diámetro horizontal máximo D_p . En diversas realizaciones, la relación de diámetro horizontal máximo de la zona de reacción secundaria (118) a diámetro horizontal máximo de la zona de reacción primaria (116) " $D_s:D_p$ " puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,8:1, en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,6:1, o en el intervalo de 0,2:1 a 0,5:1. Además, la relación de longitud vertical máxima de la zona de reacción secundaria (118) a longitud vertical máxima de la zona de reacción primaria (116) " $L_s:L_p$ " puede estar en el intervalo de 0,03:1 a aproximadamente 1:1, en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1 o en el intervalo de 0,3:1 a 0,8:1.

50

En diversas realizaciones, el reactor de oxidación secundario (104) puede estar localizado al lado del reactor de oxidación primario (102) (es decir, al menos una porción de los reactores de oxidación primario y secundario (102) y (104) comparten una elevación común). Como se señala anteriormente, la zona de reacción primaria (116) del reactor de oxidación primario (102) tiene un diámetro máximo D_p . En una o más realizaciones, el centroide volumétrico de la zona de reacción secundaria (118) puede estar separado horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción primaria (116) por al menos aproximadamente $0,5D_p$, $0,75D_p$ o $1,0D_p$ y por menos de aproximadamente $3D_p$, $10D_p$ o $3D_p$.

Cualquier parámetro (p.ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificado en el presente documento para el recipiente de reacción primario (106) y accesorios se

60

considera que se aplica a la zona de reacción primaria (116) definida por el recipiente de reacción primario (106), y a la inversa. Además, cualquier parámetro especificado en el presente documento de reacción secundario (110) y accesorios se considera también que se aplica a la zona de reacción secundaria (118) definida por el recipiente de reacción secundario (110), y a la inversa.

5

Durante el funcionamiento normal del sistema reactor (100), el medio de reacción (120) puede experimentar en primer lugar oxidación en la zona de reacción primaria (116) del reactor de oxidación primario (102). El medio de reacción (120a) puede extraerse entonces de la zona de reacción primaria (116) y transferirse a la zona de reacción secundaria (118) a través del conducto (105). En la zona de reacción secundaria (118), las fases líquida y/o sólida del medio de reacción (120b) pueden someterse a oxidación adicional. En diversas realizaciones, al menos aproximadamente un 50, 75, 95 o 99 por ciento en peso de las fase líquida y/o sólida extraídas de la zona de reacción primaria (116) puede procesarse en la zona de reacción secundaria (116). Los gases superiores pueden salir por una salida de gases superior del reactor de oxidación secundario (104) y pueden transferirse de nuevo a la reactor de oxidación primario (102) a través del conducto (107). Una fase en suspensión del medio de reacción (120b) puede salir por una salida de suspensión inferior (122) del reactor de oxidación secundario (104) y después de ello puede someterse a un procesamiento posterior adicional.

El conducto de entrada (105) puede unirse al reactor de oxidación primario (102) a cualquier altura. Aunque no se muestra en la FIG. 2, el medio de reacción (120) puede bombearse mecánicamente a la zona de reacción secundaria (118) si se desea. Sin embargo, puede usarse también el potencial de elevación (gravedad) para transferir el medio de reacción (120) desde la zona de reacción primaria (116) a través del conducto de entrada (105) y hasta la zona de reacción secundaria (118). Por consiguiente, el conducto de entrada (105) puede estar conectado por un extremo con el 50, 30, 20 o 10 por ciento superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción primaria (116). En otras realizaciones diversas, la salida de suspensión (no representada) a través de la cual el medio de reacción (120a) puede salir del reactor de oxidación primario (102) hasta el conducto de entrada (105) puede estar separado al menos $0,1L_p$, al menos $0,2L_p$ o al menos $0,3L_p$ de cada uno de los extremos normalmente superior y normalmente inferior de la zona de reacción primaria (116).

En diversas realizaciones, el otro extremo del conducto de entrada (105) puede estar unido en comunicación de flujo fluido con una entrada de suspensión (no representada) localizada en el 30, 20, 10 o 5 por ciento superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción secundaria (118). En realizaciones alternativas, La entrada de suspensión en el reactor de oxidación secundario (104) es una entrada de suspensión a nivel medio separada de la parte inferior de la zona de reacción secundaria (118) una distancia en el intervalo de aproximadamente $0,3L_s$ a aproximadamente $0,9L_s$, en el intervalo de aproximadamente $0,4L_s$ a aproximadamente $0,8L_s$, en el intervalo de aproximadamente $0,5L_s$ a aproximadamente $0,8L_s$ o en el intervalo de $0,55L_s$ a $0,6L_s$. Adicionalmente, la entrada de suspensión en el reactor de oxidación secundario (104) puede estar separada de la parte inferior de la zona de reacción secundaria por una distancia en el intervalo de aproximadamente $9D_s$ a aproximadamente $15D_s$, en el intervalo de aproximadamente $10D_s$ a aproximadamente $14D_s$, o en el intervalo de $11D_s$ a $13D_s$. En funcionamiento, puede introducirse al menos una porción del medio de reacción (120a) en la zona de reacción secundaria (118) a través de la entrada de suspensión a nivel medio. En diversas realizaciones, puede introducirse a través de la entrada de suspensión a nivel medio al menos un 5 por ciento en volumen, al menos un 10 por ciento en volumen, al menos un 20 por ciento en volumen, al menos un 30 por ciento en volumen, al menos un 50 por ciento en volumen, al menos un 75 por ciento en volumen o un 100 por ciento en volumen de la cantidad total de medio de reacción (120a) puede introducirse en la zona de reacción secundaria (118) a través de la entrada de suspensión a nivel medio.

En diversas realizaciones, el conducto de entrada (105) puede ser horizontal, sustancialmente horizontal y/o inclinado descendentemente desde el reactor de oxidación primario (102) hacia el reactor de oxidación secundario (104). En una o más realizaciones, el conducto de entrada (105) es horizontal o sustancialmente horizontal y puede ser recto o sustancialmente recto. Por consiguiente, en una o más realizaciones, la salida de suspensión (no representada) del reactor de oxidación primario (102) puede estar a la misma o sustancialmente la misma elevación vertical que la entrada de suspensión (no representada) en el reactor de oxidación secundario (104).

En diversas realizaciones, el conducto de salida (107) puede unirse a cualquier elevación del reactor de oxidación secundario (104). En diversas realizaciones, el conducto de salida (107) puede estar conectado con el reactor de oxidación secundario (104) por encima de la elevación de unión del conducto de entrada (105). Además, el conducto de salida (107) puede unirse a la parte superior del reactor de oxidación secundario (104). El conducto de salida (107) puede unirse al reactor de oxidación primario (102) por encima de la elevación de unión del conducto de entrada (105). En diversas realizaciones, el conducto de salida (107) se une al 30, 20, 10 o 5 por ciento superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción primaria (116). El conducto de salida (107) puede ser horizontal y/o

inclinado ascendentemente desde el reactor de oxidación secundaria (104) hacia el reactor de oxidación primaria (102). Aunque no se muestra en la FIG. 2, el conducto de salida (107) puede unirse también directamente al conducto de salida de gas que extrae el efluente gaseoso de la parte superior del reactor de oxidación primaria (102).

5

La extensión superior de la zona de reacción secundaria (116) puede estar por encima o por debajo de la extensión superior de la zona de reacción primaria (118). En diversas realizaciones, la extensión superior de la zona de reacción primaria (116) puede estar dentro de 10 metros por encima a 50 metros por debajo, de 2 metros por debajo a 40 metros por debajo o de 5 metros por debajo a 30 metros por debajo de la extensión superior de la zona de reacción secundaria (118). La extensión inferior de la zona de reacción secundaria (118) puede estar elevada por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona de reacción primaria (116). En diversas realizaciones, la extensión inferior de la zona de reacción primaria (116) puede estar elevada dentro de aproximadamente 40, 20, 5 o 2 metros por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona de reacción secundaria (118).

15 La salida de suspensión inferior (122) puede salir a cualquier elevación del reactor de oxidación secundaria (104). En diversas realizaciones, la salida de suspensión inferior (122) puede estar conectada con el reactor de oxidación secundaria (104) por debajo de la elevación de unión del conducto de entrada (105). En diversas realizaciones, la salida de suspensión inferior (122) se une a la parte inferior del reactor de oxidación secundaria (104) como se muestra en la FIG. 2.

20

El reactor de oxidación secundaria (104) puede comprender al menos una entrada de oxidante que permite descargar oxígeno molecular adicional en la zona de reacción secundaria (118). En una o más realizaciones, el reactor de oxidación secundaria (104) puede comprender al menos una entrada de oxidante normalmente inferior y al menos una entrada de oxidante normalmente superior. En diversas realizaciones, la entrada de oxidante normalmente inferior está separada de la parte inferior de la zona de reacción secundaria (118) menos de $0,5L_s$, menos de $0,4L_s$, menos de $0,3L_s$, o menos de $0,2L_s$. Adicionalmente, la entrada de oxidante normalmente superior puede estar separada de la parte inferior de la zona de reacción secundaria (118) al menos $0,5L_s$, al menos $0,6L_s$, al menos $0,7L_s$, al menos $0,8L_s$, o al menos $0,9L_s$. En una o más realizaciones, el reactor de oxidación secundaria (104) puede comprender al menos dos entradas de oxidante normalmente superiores, separadas cada una de la parte inferior de la zona de reacción secundaria (118) al menos $0,5L_s$, al menos $0,55L_s$, al menos $0,6L_s$, al menos $0,7L_s$, al menos $0,8L_s$, o al menos $0,9L_s$. Adicionalmente, como se señala anteriormente, el reactor de oxidación secundaria (104) puede comprender una entrada de suspensión que está en comunicación de flujo fluido con el conducto de entrada (105). En diversas realizaciones, la entrada de oxidante normalmente superior puede estar separada menos de $0,4L_s$, menos de $0,3L_s$, menos de $0,2L_s$, o menos de $0,1 L_s$ de la entrada de suspensión en el reactor de oxidación secundaria (104). En otras realizaciones, la entrada de oxidante normalmente superior puede estar separada por encima de la entrada de suspensión menos de $0,4L_s$, menos de $0,3L_s$, menos de $0,2L_s$ o menos de $0,1L_s$.

40 Durante el funcionamiento, puede introducirse una primera porción del oxidante en fase gaseosa introducido en la zona de reacción secundaria (118) a través de la entrada de oxidante normalmente superior, mientras que puede introducirse una segunda porción del oxidante en fase gaseosa a través de la entrada de oxidante normalmente inferior. En diversas realizaciones, la primera porción de oxidante en fase gaseosa introducido a través de la entrada de oxidante normalmente superior puede constituirse en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 49 por ciento, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 por ciento, en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento o en el intervalo de 10 a 15 por ciento del volumen total de oxidante en fase gaseosa introducido en la zona de reacción secundaria (118). Por consiguiente, la entrada de oxidante normalmente superior y la entrada de oxidante normalmente inferior pueden definir entre ellas un área abierta total para introducir el oxidante en fase gaseosa en la zona de reacción secundaria (118). En una o más realizaciones, la entrada de oxidante normalmente superior puede definirse en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 49 por ciento del área abierta total, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 por ciento del área abierta total, en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento del área abierta total, o en el intervalo de 10 a 15 por ciento del área abierta total.

55 Como se muestra en la FIG. 2, la entrada de oxidante inferior anteriormente mencionada puede comprender un rociador de oxidante inferior (112). Adicionalmente, la entrada o entradas de oxidante superior anteriormente mencionada(s) puede(n) comprender uno o más rociadores de oxidante superiores (114a,b,c). Haciendo referencia ahora a la FIG. 3, se muestra una sección transversal del reactor de oxidación secundaria (104) a lo largo de la línea 3-3, que ilustra particularmente el rociador de oxidante superior (114a). Como se ve en la FIG. 3, el rociador de oxidante superior (114a) puede comprender una pluralidad de aberturas de descarga de oxidante (124) para introducir el oxidante en fase gaseosa en la zona de reacción secundaria (118). Aunque no se muestra, cada uno de

60

los rociadores de oxidante superiores (114b) y (114c) puede comprender también una pluralidad de aberturas de descarga de oxidante. De forma similar, el rociador de oxidante inferior (112) puede comprender también una pluralidad de aberturas de descarga de oxidante. En una o más realizaciones, al menos un 50 por ciento, al menos un 60 por ciento, al menos un 70 por ciento, al menos un 80 por ciento, al menos un 90 por ciento, al menos un 95 por ciento o al menos un 99 por ciento de las aberturas de descarga de oxidante (124) definidas por los rociadores de oxidante superiores (114a,b,c) pueden orientarse a descargar un oxidante en fase gaseosa en dirección normalmente descendente. Como se usa en el presente documento, el término "descendente" denotará cualquier dirección que se extienda por debajo del lado normalmente inferior de los rociadores de oxidante superiores (114a,b,c) dentro de 15° de la vertical. En diversas realizaciones, al menos un 50 por ciento, al menos un 60 por ciento, al menos un 70 por ciento, al menos un 80 por ciento, al menos un 90 por ciento, al menos un 95 por ciento o al menos un 99 por ciento de las aberturas de situadas en el rociador de oxidante inferior (112) pueden orientarse para descargar oxidante en fase gaseosa en dirección normalmente descendente y/o a un ángulo de 45° o un ángulo de aproximadamente 45° del descenso vertical.

Como se señala anteriormente, pueden combinarse al menos una porción del oxidante en fase gaseosa y el medio de reacción (120a) introducido en la zona de reacción secundaria (118) formando el medio de reacción (120b). En una o más realizaciones, puede ser deseable que el medio de reacción (120b) tenga zonas mínimas de baja concentración de oxígeno. Esta minimización de zonas con bajo contenido de oxígeno puede cuantificarse distribuyendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción (120b) en 20 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 o, en el caso de una columna llena de líquido, por el extremo superior del recipiente. 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. En diversas realizaciones, cuando se distribuye teóricamente todo el volumen del medio de reacción (120b) en 20 cortes discretos horizontales de igual volumen, dos cortes horizontales adyacentes no tienen un contenido de oxígeno promediado en tiempo y promediado en volumen de menos de 7, menos de 8, menos de 9 o menos de 10 ppmp. En otras realizaciones, ninguno de los 20 cortes horizontales tiene un contenido de oxígeno promediado en tiempo y promediado en volumen de menos de 7, menos de 8, menos de 9 o menos de 10 ppmp.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 2, en general, la manera en que las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo se introducen en el reactor de oxidación primario (102) y la manera en que funciona el reactor de oxidación primario (102) son sustancialmente las mismas que las descritas anteriormente con referencia al reactor de columna de burbujas (20) de la FIG. 1. Sin embargo, es una diferencia entre el reactor de oxidación primario (102) (FIG. 2) y el reactor de columna de burbujas (20) (FIG. 1) que el reactor de oxidación primario (102) no incluye una salida que permita descargar directamente la fase en suspensión del medio de reacción (120a) desde el recipiente de reacción primario (106) para procesamiento posterior. En lugar de ello, el reactor de oxidación (102) requiere pasar primero la fase en suspensión del medio de reacción (120a) a través de un reactor de oxidación secundario (104) antes de descargarse del sistema reactor (100). Como se menciona anteriormente, en la zona de reacción secundaria (118) del reactor de oxidación secundario (104), se somete el medio de reacción (120b) a oxidación adicional para ayudar a purificar las fases líquida y/o sólida del medio de reacción (120b).

En el presente proceso, como se alimenta para-xileno a la zona de reacción (116), la fase líquida del medio de reacción (120a) que sale de la zona de reacción primaria (116) y entra en la zona de reacción secundaria (118) contiene normalmente al menos algo de ácido para-toluico. En diversas realizaciones, puede oxidarse en la zona de reacción secundaria (118) una porción sustancial del ácido para-toluico que entra en la zona de reacción secundaria (118). Por tanto, la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (120b) que sale de la segunda zona de reacción (118) puede ser menor que la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (120a/b) que entra en la zona de reacción secundaria (118). En diversas realizaciones, la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (120b) que sale de la zona de reacción secundaria (118) puede ser menor de un 50, un 10, o un 5 por ciento de la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (120a/b) que entra en la zona de reacción secundaria (118). La concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (120a/b) que entra en la segunda zona de reacción (118) puede ser de al menos aproximadamente 250 ppmp, en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 6.000 ppmp o en el intervalo de 1.000 a 4.000 ppmp. En comparación, la concentración promediada en tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (120b) que sale de la zona de reacción secundaria (118) puede ser menor de aproximadamente 1.000, 250 o 50 ppmp.

60

Como se procesa el medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) del reactor de oxidación secundario (104), puede disminuir la retención de gas del medio de reacción (120b), ya que la fase en suspensión del medio de reacción (120b) fluye descendientemente a través de la zona de reacción secundaria (118). En diversas realizaciones, la relación de retención de gas promediada en tiempo del medio de reacción (120a/b) que entra en la zona de reacción secundaria (118) a medio de reacción (120b) que sale de la zona de reacción secundaria (118) puede ser de al menos aproximadamente 2:1, 10:1 o 25:1. Adicionalmente, la retención de gas promediada en tiempo del medio de reacción (120a/b) que entra en la zona de reacción secundaria (118) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 o en el intervalo de 0,55 a 0,7. Además, la retención de gas promediada en tiempo del medio de reacción (120b) que sale de la zona de reacción secundaria (118) puede ser menor de 0,1, 0,05 o 0,02. En una o más realizaciones, la relación de retención de gas promediada en tiempo del medio de reacción (120a) en la zona de reacción primaria (116) a medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede ser mayor de aproximadamente 1:1, en el intervalo de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 5:1 o en el intervalo de 1,5:1 a 4:1, donde los valores de retención de gas se miden a cualquier altura de las zonas de reacción primaria y secundaria (116) y (118), a cualquier altura correspondiente de las zonas de reacción primaria y secundaria (116) y (118), a $\frac{1}{4}$ de altura de las zonas de reacción primaria y/o secundaria (116) y (118), a $\frac{1}{2}$ de altura de las zonas de reacción primaria y/o secundaria (116) y (118), a $\frac{3}{4}$ de altura de las zonas de reacción primaria y/o secundaria (116) y (118) y/o son valores medios de las alturas completas de las zonas de reacción primaria y/o secundaria (116) y (118). En diversas realizaciones, la retención de gas promediada en tiempo de la porción del medio de reacción (120a) en la zona de reacción primaria (116) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 o en el intervalo de 0,55 a 0,70, donde la retención de gas se mide a cualquier altura de la zona de reacción primaria (116), a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción primaria (116), a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción primaria (116), a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción primaria (116) y/o es una media de la altura completa de la zona de reacción primaria (116). Adicionalmente, la retención de gas promediada en tiempo de la porción del medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6, en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,3 o en el intervalo de 0,08 a 0,2, donde la retención de gas se mide a cualquier altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118) y/o es una media de la altura completa de la zona de reacción secundaria (118).

La temperatura del medio de reacción (120) puede ser aproximadamente la misma en las zonas de reacción primaria y secundaria (116) y (118). En diversas realizaciones, dicha temperatura puede estar en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C o en el intervalo de 150 a 170 °C. Sin embargo, pueden formarse diferencias de temperatura dentro de la zona de reacción primaria (116), tales como aquellas descritas con más detalle a continuación con referencia a la FIG. 4. En diversas realizaciones, pueden existir también diferencias de temperatura de la misma magnitud dentro de la zona de reacción secundaria (118) y también entre la zona de reacción primaria (116) y la zona de reacción secundaria (118). Estos gradientes de temperatura adicionales se refieren a la reacción química que ocurre en la zona de reacción secundaria (118), la introducción de oxidante adicional a la zona de reacción secundaria (118) y las presiones estáticas vigentes en la zona de reacción secundaria (118) en comparación con aquellas de la zona de reacción primaria (116). Como se divulga anteriormente, en diversas realizaciones la retención de burbujas puede ser mayor en la zona de reacción primaria (116) que en la zona de reacción secundaria (118). Por tanto, la presión estática en la zona de reacción primaria (116) puede ser mayor que en la zona de reacción secundaria (118). La magnitud de esta diferencia de presión depende de la magnitud de la densidad de líquido o suspensión y de la diferencia en la retención de burbujas entre las dos zonas de reacción. La magnitud de esta diferencia de presión aumenta a elevaciones muy por debajo del límite superior de la zona de reacción secundaria (118).

Como se ve en la FIG. 2, se introduce una porción del oxígeno molecular total alimentado al sistema reactor (100) en la zona de reacción secundaria (118) del reactor de oxidación secundario (104) a través del rociador de oxidante inferior (112), y opcionalmente a través de uno o más rociadores de oxidante superiores (114a,b,c). En diversas realizaciones, la mayoría del oxígeno molecular total alimentado al sistema reactor (100) puede introducirse en la zona de reacción primaria (116), introduciéndose el resto en la zona de reacción secundaria (118). En una o más realizaciones, puede introducirse al menos aproximadamente un 70, 90, 95 o 98 por ciento en moles del oxígeno molecular total alimentado al sistema reactor (100) en la zona de reacción primaria (116). Además, la relación molar de la cantidad de oxígeno molecular introducido en la zona de reacción primaria (116) a la cantidad de oxígeno molecular introducido en la zona de reacción secundaria (118) puede ser de al menos aproximadamente 2:1, en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 200:1, o en el intervalo de 10:1 a 100:1. Aunque es posible alimentar directamente parte del disolvente y/o compuesto oxidable (p.ej., para-xileno) a la zona de reacción secundaria (118), en diversas realizaciones, se alimenta directamente a la zona de reacción secundaria (118) menos

de aproximadamente un 10, 5 o 1 por ciento en peso de la cantidad total de disolvente y/o compuesto oxidable alimentada al sistema reactor (100).

5 El volumen, tiempo de residencia y velocidad de reacción espacio-tiempo del medio de reacción (120a) en la zona de reacción primaria (116) del recipiente de reacción primario (106) pueden ser, en diversas realizaciones, sustancialmente mayor que el volumen, tiempo de residencia y velocidad de reacción espacio-tiempo del medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) del recipiente de reacción secundario (110). Por lo tanto, la mayoría del compuesto oxidable (para-xileno) alimentado al sistema reactor (100) puede oxidarse en la zona de reacción primaria (116). En diversas realizaciones, puede oxidarse en la zona de reacción primaria (116) al menos
10 aproximadamente un 80, 90 o 95 por ciento en peso de todo el compuesto oxidable que es oxidado en el sistema reactor (100).

En una o más realizaciones, la velocidad de gas superficial promediada en tiempo del medio de reacción (120a) en la zona de reacción primaria (116) puede ser de al menos aproximadamente 0,2, 0,4, 0,8 o 1 metro por segundo,
15 donde la velocidad de gas superficial se mide a cualquier altura de la zona de reacción primaria (116), a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción primaria (116), a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción primaria (116), a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción primaria (116) y/o es una media de la altura completa de la zona de reacción primaria (116). Aunque el medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede tener la misma velocidad de gas superficial que el medio de reacción (120a) en la zona de reacción primaria (116), en diversas realizaciones la velocidad de gas superficial promediada en tiempo del medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede ser
20 menor que la velocidad de gas superficial promediada en tiempo del medio de reacción (120a) en la zona de reacción primaria (116). Esta velocidad de gas superficial reducida en la zona de reacción secundaria (118) se hace posible, por ejemplo, por la demanda reducida de oxígeno molecular en la zona de reacción secundaria (118) en comparación con la zona de reacción primaria (116). La relación de velocidad de gas superficial promediada en tiempo del medio de reacción (120a) en una zona de reacción primaria (116) a medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede ser de al menos aproximadamente 1,25:1, 2:1 o 5:1, donde las velocidades de gas superficial se miden a cualquier altura en las zonas de reacción primaria y secundaria (116) y (118), a cualquier correspondiente altura de las zonas de reacción primaria y secundaria (116) y (118), a $\frac{1}{4}$ de altura de las zonas de reacción primaria y/o secundaria (116) y (118), a $\frac{1}{2}$ de altura de las zonas de reacción primaria y secundaria (116) y (118), a $\frac{3}{4}$ de altura de las zonas de reacción primaria y secundaria (116) y (118) y/o son valores medios de las alturas completas de las zonas de reacción primaria y/o secundaria (116) y (118). En diversas realizaciones, la velocidad de gas superficial promediada en tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede ser menor de aproximadamente 0,2, 0,1 o 0,06 metros por segundo,
25 donde la velocidad de gas superficial se mide a cualquier altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118) y/o son valores medios de las alturas completas de la zona de reacción secundaria (118). Con estas velocidades de gas superficial menores, el flujo descendente de la fase en suspensión del medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede hacerse desplazar direccionalmente hacia el flujo de pistón. Por ejemplo, durante la oxidación de para-xileno para formar TPA, el gradiente vertical relativo de concentración en fase líquida de ácido para-toluico puede ser mucho mayor en la zona de reacción secundaria (118) que en la zona de reacción primaria (116). Esto es a pesar de que la zona de reacción secundaria (118) es una columna de burbujas que tiene un mezclado axial de composiciones líquidas y de suspensión. La velocidad superficial promediada en tiempo de la fase en suspensión (sólido + líquido) y la fase líquida del medio de reacción (120b) en la zona de reacción secundaria (118) puede ser menor de aproximadamente 0,2, 0,1 o 0,06
30 metros por segundo, donde la velocidad de superficial se mide a cualquier altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118), a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción secundaria (118) y/o son valores medios de las alturas completas de la zona de reacción secundaria (118).

50 En diversas realizaciones, la fase líquida del medio de reacción (120b) localizada en la zona de reacción secundaria (118) puede tener un tiempo de residencia promediado en masa en la zona de reacción secundaria (118) de al menos aproximadamente 1 minuto, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 minutos o en el intervalo de 5 a 30 minutos.

55 Como se menciona anteriormente, ciertos rasgos físicos y operativos de los reactores de columna de burbujas, descritos anteriormente con referencia a la FIG. 1, proporcionan gradientes verticales de presión, temperatura y concentraciones de reactivo (es decir, oxígeno y compuesto oxidable) del medio de reacción procesado. Tal como se expone anteriormente, estos gradientes verticales pueden proporcionar un proceso de oxidación más efectivo y económico que los procesos de oxidación convencionales, lo que favorece un medio de reacción bien mezclado de
60 presión, temperatura y concentración de reactivo relativamente uniforme en el mismo. A continuación se abordarán

en mayor detalle los gradientes verticales de oxígeno, compuesto oxidable (para-xileno) y temperatura hechos posibles empleando un sistema de oxidación de acuerdo con una realización de la presente invención.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 4, con el fin de cuantificar los gradientes de concentración de reactivo existentes en el medio de reacción durante la oxidación en el reactor de columna de burbujas, puede distribuirse teóricamente todo el volumen del medio de reacción en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen. La FIG. 4 ilustra el concepto de división del medio de reacción en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen. Con la excepción de los cortes horizontales más alto y más bajo, cada corte horizontal es un volumen discreto delimitado en su parte superior e inferior por planos horizontales imaginarios y delimitado en sus laterales por la pared del reactor. 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 la cubierta del recipiente. Una vez que el medio de reacción ha sido dividido teóricamente en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen, puede determinarse la concentración promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte horizontal. El corte horizontal individual que tiene la concentración máxima de los 30 cortes horizontales puede identificarse como "corte horizontal C-máx". El corte horizontal individual situado por encima del corte horizontal C-máx y que tiene la concentración mínima de todos los cortes horizontales situados por encima del corte horizontal C-máx puede identificarse como "corte horizontal C-mín". Entonces puede calcularse el gradiente de concentración vertical como la relación entre la concentración en el corte horizontal C-máx y la concentración en el corte horizontal C-mín.

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de oxígeno, cuando el medio de reacción se divide teóricamente en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen, se identifica un corte horizontal O₂-máx como el que tiene la máxima concentración de oxígeno de todos los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal O₂-mín como el que tiene la mínima concentración de oxígeno de los cortes horizontales situados por encima del corte horizontal O₂-máx. Las concentraciones de oxígeno de los cortes horizontales se miden en la fase gaseosa del medio de reacción en una base húmeda promediada en el tiempo y promediada en volumen molar. En diversas realizaciones, la relación de concentración de oxígeno del corte horizontal de O₂máx a concentración de oxígeno del corte horizontal de O₂mín puede estar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1, en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1 o en el intervalo de 4:1 a 10:1.

Normalmente, el corte horizontal de O₂-máx estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción, mientras que el corte horizontal de O₂-mín estará localizado cerca de la parte superior del medio de reacción. En una o más realizaciones, el corte horizontal de O₂-mín puede ser uno de los 5 cortes horizontales más superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Adicionalmente, el corte horizontal de O₂mín puede ser el más superior de los 30 cortes horizontales discretos, como se ilustra en la FIG. 4. En diversas realizaciones, el corte horizontal de O₂máx puede ser uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Adicionalmente, el corte horizontal de O₂máx es uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 4 ilustra el corte horizontal de O₂-máx como el tercer corte horizontal desde la parte inferior del reactor. En una o más realizaciones, el espaciado vertical entre los cortes horizontales de O₂-mín y O₂-máx puede ser de al menos aproximadamente 2W_p., al menos aproximadamente 4W_p. o al menos 6W_p.. Adicionalmente, el espaciado vertical entre los cortes horizontales de O₂-mín y O₂-máx puede ser de al menos aproximadamente 0,2H_p, al menos aproximadamente 0,4H_p o al menos 0,6H_p.

La concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, del corte horizontal de O₂-mín puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 por ciento en moles, en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 por ciento en moles o en el intervalo de 0,5 a 1,5 por ciento en moles. La concentración de oxígeno promediada en tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, del corte horizontal de O₂-máx puede estar en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 por ciento en moles, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en moles o en el intervalo de 6 a 12 por ciento en moles. La concentración de oxígeno promediada en tiempo, en base seca, en el efluente gaseoso descargado del reactor a través de la salida de gases puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 9 por ciento en moles, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 por ciento en moles o en el intervalo de 1,5 a 5 por ciento en moles.

Debido a que la concentración de oxígeno desciende tan marcadamente hacia la parte superior del medio de reacción, la demanda de oxígeno puede reducirse en la parte superior del medio de reacción. Esta demanda reducida de oxígeno cerca de la parte superior del medio de reacción puede conseguirse creando un gradiente vertical en la concentración del compuesto oxidable (para-xileno), donde la concentración mínima de compuesto oxidable está situada cerca de la parte superior del medio de reacción.

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de compuesto oxidable (p. ej.: para-xileno), cuando el medio de reacción se distribuye teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se identifica un corte horizontal de OC-máx que tiene la concentración de compuesto oxidable máxima de los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal de OC-mín que tiene la concentración de compuesto oxidable mínima de los cortes horizontales localizados por encima del corte horizontal de OC-máx. Las concentraciones del compuesto oxidable de los cortes horizontales se miden en la fase líquida sobre una base de fracción de masas promediada en el tiempo y promediada en volumen. En diversas realizaciones, la relación de concentración de compuesto oxidable del corte horizontal de OC-máx a concentración de compuesto oxidable del corte horizontal de OC-mín puede ser mayor de aproximadamente 5:1, mayor de aproximadamente 10:1, mayor de aproximadamente 20:1 o en el intervalo de 40:1 a 1000:1.

Normalmente, el corte horizontal OC-máx estará situado cerca de la parte inferior del medio de reacción, mientras que el corte horizontal OC-mín estará situado cerca de la parte superior del medio de reacción. En una o más realizaciones, el corte horizontal OC-mín puede ser uno de los 5 cortes horizontales más superiores de los 30 cortes discretos horizontales. Adicionalmente, el corte horizontal OC-mín puede ser el más superior de los 30 cortes discretos horizontales, tal como se ilustra en la FIG. 4. En diversas realizaciones, el corte horizontal OC-máx es uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes discretos horizontales. Adicionalmente, el corte horizontal OC-máx es uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes discretos horizontales. Por ejemplo, la FIG. 4 ilustra el corte horizontal OC-máx como el quinto corte horizontal de la parte inferior del reactor. En diversas realizaciones, la separación vertical entre los cortes horizontales de OC-mín y OC-máx puede ser de al menos aproximadamente $2W_p$, (donde " W_p " es la anchura máxima del medio de reacción), al menos aproximadamente $4W_p$ o al menos $6W_p$. Dada una altura " H_p " del medio de reacción, el espaciado vertical entre los cortes horizontales de OC-mín y OC-máx puede ser de al menos aproximadamente $0,2H_p$, al menos aproximadamente $0,4H_p$ o al menos $0,6H_p$.

La concentración de compuesto oxidable promediada en tiempo y promediada en volumen (p. ej., para-xileno) en la fase líquida del corte horizontal de OC-mín puede ser menor de aproximadamente 5.000 ppmp, menor de aproximadamente 2.000 ppmp, menor de aproximadamente 400 ppmp o en el intervalo de 1 ppmp a 100 ppmp. La concentración de compuesto oxidable promediada en tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del corte horizontal de OC-máx puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 ppmp a aproximadamente 10.000 ppmp, en el intervalo de aproximadamente 200 ppmp a aproximadamente 5.000 ppmp o en el intervalo de 500 ppmp a 3.000 ppmp.

Aunque el reactor de columna de burbujas puede proporcionar gradientes verticales de concentración de compuesto oxidable, puede minimizarse también el porcentaje en volumen del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp. En diversas realizaciones, el porcentaje en volumen promediado en tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 1.000 ppmp puede ser menor de aproximadamente un 9 por ciento, menor de aproximadamente un 6 por ciento o menor de un 3 por ciento. Adicionalmente, el porcentaje en volumen promediado en tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 2.500 ppmp puede ser menor de aproximadamente un 1,5 por ciento, menor de aproximadamente un 1 por ciento o menor de un 0,5 por ciento. Además, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 10.000 ppmp puede ser inferior a aproximadamente el 0,3 por ciento, menor que aproximadamente el 0,1 por ciento o menor que el 0,03 por ciento. También, el porcentaje en volumen promediado en tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida superior a 25.000 ppmp puede ser menor de aproximadamente un 0,03 por ciento, menor de aproximadamente un 0,015 por ciento o menor de un 0,007 por ciento. Los inventores señalan que no es necesario que el volumen del medio de reacción que tiene los niveles elevados de compuesto oxidable esté situado en un único volumen contiguo. En muchas ocasiones, los patrones de flujo caóticos en un recipiente de reacción de columna de burbujas producen simultáneamente dos o más partes continuas aunque segregadas del medio de reacción que tienen los niveles elevados de compuesto oxidable. Cada vez que se usan en el promediado temporal, todos aquellos volúmenes continuos pero segregados mayores que el 0,0001 por ciento en volumen del medio de reacción total se añaden conjuntamente para determinar el volumen total que tiene los niveles elevados de concentración de compuesto oxidable en la fase líquida.

Además de los gradientes de concentración de oxígeno y compuesto oxidable indicados anteriormente, puede existir un gradiente de temperatura en el medio de reacción. En referencia de nuevo a la FIG. 4, este gradiente de temperatura puede cuantificarse de una forma similar a los gradientes de concentración dividiendo teóricamente el medio de reacción en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen y midiendo la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte. El corte horizontal con la menor temperatura de los 15 cortes

- horizontales más bajos puede identificarse entonces como el corte horizontal T-mín, y el corte horizontal situado por encima del corte horizontal T-mín y que tiene la temperatura máxima de todos los cortes por encima corte horizontal T-mín puede identificarse entonces como el corte horizontal T-máx. En diversas realizaciones, la temperatura del corte horizontal de T-máx puede ser al menos aproximadamente 1 °C mayor que la temperatura del corte horizontal de T-mín, en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 12 °C mayor que la temperatura del corte horizontal de T-mín o en el intervalo de 2 a 8 °C mayor que la temperatura del corte horizontal de T-mín. La temperatura del corte horizontal de T-máx puede estar en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C o en el intervalo de 150 a 170 °C.
- 10 Normalmente, el corte horizontal de T-máx estará localizado cerca del centro del medio de reacción, mientras que el corte horizontal de T-mín estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción. En diversas realizaciones, el corte horizontal de T-mín puede ser uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 15 cortes horizontales más inferiores, o uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 15 cortes horizontales más inferiores. Por ejemplo, la FIG. 4 ilustra el corte horizontal T-mín como el segundo corte horizontal de la parte inferior del reactor. En diversas realizaciones, el corte horizontal de T-máx es uno de los 20 cortes horizontales medios de los 30 cortes horizontales discretos, o uno de los 14 cortes horizontales medios de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 4 ilustra el corte horizontal T-máx como el vigésimo corte horizontal de la parte inferior del reactor (es decir, uno de los 10 cortes horizontales medios). El espaciado vertical entre los cortes horizontales de T-mín y T-máx puede ser de al menos aproximadamente $2W_p$, al menos aproximadamente $4W_p$ o al menos $6W_p$. El espaciado vertical entre los cortes horizontales de T-mín y T-máx puede ser de al menos aproximadamente $0,2H_p$, al menos aproximadamente $0,4H_p$ o al menos $0,6H_p$.

Como se indica anteriormente, cuando existe un gradiente vertical de temperatura en el medio de reacción, puede ser ventajoso extraer el medio de reacción en una localización elevada donde la temperatura del medio de reacción sea máxima, especialmente cuando el producto extraído se somete a procesamiento adicional posterior a altas temperaturas. Así, cuando se extrae el medio de reacción (120) de la zona de reacción a través de una o más salidas elevadas, como se ilustra en la FIG. 2, la salida o salidas elevadas pueden estar localizadas cerca del corte horizontal de T-máx. En diversas realizaciones, la salida elevada puede estar localizada dentro de 10 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx, dentro de 5 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx o dentro de 2 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx.

Se señala ahora que muchos de los aspectos de la invención descritos en la presente memoria pueden emplearse en sistemas de reactor de oxidación múltiple.

- 35 Una forma de cuantificar el grado de graduación de la concentración de oxígeno y/o la tasa de consumo en un medio de reacción consiste en comparar dos o más volúmenes continuos distintos al 20 por ciento del medio de reacción. No es necesario definir estos volúmenes continuos al 20 por ciento de ninguna forma en particular. Sin embargo, cada volumen continuo al 20 por ciento debe estar formado por un volumen contiguo del medio de reacción (es decir, cada volumen es "continuo"), y los volúmenes continuos al 20 por ciento no deben superponerse entre sí (es decir, los volúmenes son "distintos"). Estos volúmenes continuos del 20 por ciento distintos pueden localizarse en el mismo reactor o en múltiples reactores. Haciendo referencia ahora a la FIG. 5, se ilustra un reactor de columna de burbujas que contiene un medio de reacción que incluye un primer volumen continuo del 20 por ciento distinto (37) y un segundo volumen continuo del 20 por ciento distinto (39).
- 45 La graduación de la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse en referencia al volumen continuo al 20 por ciento del medio de reacción que tiene la fracción molar más abundante de oxígeno en la fase gaseosa y en referencia al volumen continuo al 20 por ciento del medio de reacción que tiene la fracción molar de oxígeno más agotada en la fase gaseosa. En la fase gaseosa del volumen continuo al 20 por ciento distinto del medio de reacción que contiene la mayor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, puede estar en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 18 por ciento en moles, en el intervalo de aproximadamente el 3,5 a aproximadamente el 14 por ciento en moles o en el intervalo del 4 al 10 por ciento en moles. En la fase gaseosa del volumen continuo al 20 por ciento distinto del medio de reacción que contiene la menor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, puede estar en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 5 por ciento en moles, en el intervalo de aproximadamente el 0,6 a aproximadamente el 4 por ciento en moles o en el intervalo del 0,9 al 3 por ciento en moles. Además, la relación entre la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, en el volumen continuo al 20 por ciento más abundante del medio de reacción comparado con el volumen continuo al 20 por ciento más agotado del medio de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente

12:1 o en el intervalo de 3:1 a 9:1.

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

Los inventores han descubierto que puede ser útil causar que la RET de oxígeno varíe en todo el medio de reacción en armonía general con los gradientes deseables divulgados en el presente documento en relación con la presión en el medio de reacción y con la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción. Por tanto, en diversas realizaciones, la relación de RET de oxígeno de un primer volumen continuo del 20 por ciento distinto del medio de reacción en comparación con la RET de oxígeno de un segundo volumen continuo al 20 por ciento distinto del medio de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 o en el intervalo de 3:1 a 9:1. En una realización, el "primer volumen continuo al 20 por ciento distinto" puede estar situado más cerca que el "segundo volumen continuo al 20 por ciento distinto" del lugar donde inicialmente se introduce el oxígeno molecular en el medio de reacción. Estos grandes gradientes de RET de oxígeno son deseables si el medio de reacción de oxidación parcial está contenido en un reactor de oxidación de columna de burbujas o en cualquier otro tipo de recipiente de reacción en que se creen gradientes de presión y/o de fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción (p.ej., en un recipiente agitado mecánicamente que tiene múltiples zonas de agitación dispuestas verticalmente conseguidas usando múltiples impulsores que tienen un fuerte flujo radial, posiblemente aumentado por ensamblajes de deflectores generalmente horizontales, elevándose generalmente un flujo de oxidante ascendentemente desde una alimentación cercana a la porción inferior del recipiente de reacción, a pesar de que puede aparecer una considerable retromezcla de flujo de oxidante en cada zona de agitación dispuesta verticalmente y de que puede aparecer cierta retromezcla de flujo de oxidante entre las zonas de agitación dispuestas verticalmente adyacentes). Es decir, cuando existe un gradiente en la presión y/o la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción, los autores de la invención han descubierto que puede ser deseable crear un gradiente similar en la demanda química para el oxígeno disuelto.

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

Haciendo referencia ahora a la FIG. 6, se ilustra un proceso para producir ácido tereftálico purificado ("PTA") que emplea un sistema reactor de oxidación (200) que comprende un reactor de oxidación primario (200a) y un reactor de oxidación secundario (200b). En la configuración ilustrada en la FIG. 6, puede producirse una suspensión inicial a partir del reactor de oxidación primario (200a) y puede someterse después de ello a purificación en un sistema de purificación (202), del que el reactor de oxidación secundario (200b) es una parte. La suspensión inicial extraída del reactor de oxidación primario (200a) puede comprender partículas de ácido tereftálico bruto sólido ("CTA") y aguas madre líquidas. Normalmente, la suspensión inicial puede contener un intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de partículas de CTA sólidas, equilibrado con aguas madres líquidas. Las partículas de CTA sólidas presentes en la suspensión inicial extraída del reactor de oxidación primario (200a) pueden contener al menos aproximadamente 400 ppmp de 4-carboxibenzaldehído ("4-CBA"), al menos aproximadamente 800 ppmp de 4-CBA o en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmp de 4-CBA.

El sistema de purificación (202) recibe la suspensión inicial extraída del reactor de oxidación primario (200a) y reduce la concentración de 4-CBA y otras impurezas presentes en el CTA. Puede producirse una suspensión más pura/purificada a partir del sistema de purificación (202) y puede someterse a separación y secado en un sistema de separación (204) para producir así partículas de ácido tereftálico sólido más puro que comprende menos de aproximadamente 400 ppmp de 4-CBA, menos de aproximadamente 250 ppmp de 4-CBA o en el intervalo de 10 a 200 ppmp de 4-CBA.

El sistema de purificación (202) incluye el reactor de oxidación secundario (200b), un digestor (206) y un solo cristalizador (208). En el reactor de oxidación secundario (200b), se somete la suspensión inicial a oxidación en

condiciones tales como las descritas anteriormente con referencia al reactor de oxidación (104) de la FIG. 2. Se introduce la suspensión que sale del reactor de oxidación secundario (200b) en el digestor (206). En el digestor (206), puede efectuarse una reacción de oxidación adicional a temperaturas ligeramente mayores que las usadas en el reactor de oxidación primario (200a).

5

La alta área superficial, el pequeño tamaño de partícula y la baja densidad de las partículas de CTA producidas en el reactor de oxidación primaria (200a) pueden provocar el atrapamiento de impurezas en las partículas de CTA que quedan a disposición para oxidación en el digestor (206) sin requerir la disolución completa de las partículas de CTA en el digestor (206). Así, la temperatura en el digestor (206) puede ser inferior a muchos procedimientos similares del estado de la técnica. La oxidación adicional llevada a cabo en el digestor (206) puede reducir la concentración de 4-CBA en el CTA en al menos 200 ppmp, al menos aproximadamente 400 ppmp o en el intervalo de 600 a 6.000 ppmp. La temperatura de digestión en el digestor (206) puede ser al menos aproximadamente 10 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (200a), de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (200a), o de 30 a 50 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (200a). La temperatura de digestión puede estar en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 240 °C, en el intervalo de aproximadamente 180 a aproximadamente 220 °C o en el intervalo de 190 a 210 °C. En diversas realizaciones, el producto purificado del digestor (206) necesita solo una única etapa de cristizador (208) antes de la separación en el sistema de separación (204). Las técnicas de oxidación/digestión secundarias adecuadas se exponen en mayor detalle en la Pat. de EE. UU. 7.132.566, cuya descripción en su totalidad se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

El ácido tereftálico (p.ej., PTA) producido por el sistema ilustrado en la FIG. 6 puede estar formado por partículas de PTA que tienen un tamaño de partícula de al menos aproximadamente 40 micrómetros (μm), en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 μm o en el intervalo de 60 a 200 μm . Las partículas de PTA pueden tener un área superficial media de BET menor de aproximadamente 0,25 m^2/g , en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 m^2/g o en intervalo de 0,01 a 0,18 m^2/g . El PTA producido por el sistema ilustrado en la FIG. 6 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. En diversas realizaciones, se emplea el ácido tereftálico producido por una realización de la presente invención como alimentación al proceso de PET en reactor tubular descrito en la patente de EE. UU. n.º 6.861.494.

Las partículas de CTA con la morfología divulgada en la presente memoria descriptiva pueden ser útiles especialmente en el proceso de digestión oxidativa descrito anteriormente para la reducción del contenido de 4-CBA. Además, estas partículas de CTA pueden proporcionar 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.

45

DEFINICIONES

Debería entenderse que la siguiente no pretende ser una lista exclusiva de términos definidos. Pueden proporcionarse otras definiciones en la descripción anterior tal como, por ejemplo, cuando se acompañan al uso de un término definido en contexto.

50

Como se usa en la presente memoria, los términos "un", "una" y "el/la" significan uno o más.

Como se usa en la presente memoria, el término "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más miembros, significa que uno cualquiera de los miembros enumerados puede emplearse por sí mismo o que puede emplearse cualquier combinación de dos o más de los términos enumerados. Por ejemplo, si se describe que una composición contiene los componentes A, B y/o C, la composición puede contener A solo, B solo, C solo, A y B en combinación, A y C en combinación, B y C en combinación o A, B y C en combinación.

Como se usa en la presente memoria, los términos "comprendiendo", "comprende" y "comprenden" son términos de

60

transición de extremos abiertos usados para la transición desde un sujeto indicado antes que el término hasta uno o más elementos indicados después del término, donde el elemento o elementos enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que constituyen el sujeto.

- 5 Como se usa en la presente memoria, los términos "teniendo", "tiene" y "tienen" tienen el mismo significado de extremos abiertos que "comprendiendo", "comprende" y "comprenden" proporcionado anteriormente.

Como se usa en la presente memoria, los términos "incluyendo", "incluye" e "incluyen" tienen el mismo significado de extremos abiertos que "comprendiendo", "comprende" y "comprenden" proporcionado anteriormente.

10

INTERVALOS NUMÉRICOS

La presente descripción usa intervalos numéricos para cuantificar ciertos parámetros relativos a la invención. Debería entenderse que, cuando se proporcionan intervalos numéricos, ha de considerarse que dichos intervalos proporcionan soporte literal para las limitaciones de reivindicación que indican solo el valor inferior del intervalo así como las limitaciones de reivindicación que indican solo el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico divulgado de 10 a 100 proporciona soporte literal para una reivindicación que indique "más de 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que indique "menos de 100" (sin límites inferiores).

15

- 20 La presente descripción usa valores numéricos específicos para cuantificar ciertos parámetros relativos a la invención, donde los valores numéricos específicos no son expresamente parte de un intervalo numérico. Debería entenderse que cada valor numérico específico proporcionado en la presente memoria ha de considerarse que proporciona soporte literal para un intervalo amplio, intermedio y estrecho. El intervalo amplio asociado a cada valor numérico especificado es el valor numérico más y menos un 60 por ciento del valor numérico, redondeando a dos dígitos significativos. El intervalo amplio asociado a cada valor numérico especificado es el valor numérico más y menos un 30 por ciento del valor numérico, redondeando a dos dígitos significativos. El intervalo amplio asociado a cada valor numérico especificado es el valor numérico más y menos un 15 por ciento del valor numérico, redondeando a dos dígitos significativos. Por ejemplo, si la memoria descriptiva describe una temperatura específica de 17 °C [62 ° F], dicha descripción proporciona soporte literal para un intervalo numérico amplio de 4 a 37 ° C (16 ± 3 °C) [25 a 99 °F (62 ± 37 ° F)], un intervalo numérico intermedio de 6 a 27 °C (17 ± 12 °C) [43 a 81 °F (62 ± 19 ° F)] y un intervalo numérico estrecho de 12 a 22 °C (16 ± 12 °C) [62 ± 9 °F]. Estos intervalos numéricos amplio, intermedio y estrecho deberían aplicarse no solo a los valores específicos, sino que deberían aplicarse también a las diferencias entre estos valores específicos. Por tanto, si la especificación describe una primera presión de 758 kPa [110 psia] y una segunda presión de 330 kPa [48 psia] (una diferencia de 428 kPa [62 psia]), los intervalos amplio, intermedio y estrecho para la diferencia de presión entre las dos corrientes sería de 173 a 682 kPa, de 296 a 558 kPa y de 172 a 489 kPa [25 a 99 psi, 43 a 81 psi y 53 a 71 psi], respectivamente.

30

35

REIVINDICACIONES

1. Un sistema para producir un ácido tereftálico poniendo en contacto una suspensión que comprende para-xileno con un oxidante en fase gaseosa que comprende aire, comprendiendo dicho sistema:
- 5 un reactor de oxidación primario que comprende una primera salida de suspensión; y
- un reactor de oxidación secundario que comprende una entrada de suspensión, una segunda salida de suspensión, una entrada de oxidante normalmente inferior y una entrada de oxidante normalmente inferior, donde dicha entrada de suspensión está en comunicación de flujo fluido posterior con dicha primera salida de suspensión, donde dicho reactor de oxidación secundario define en el mismo una zona de reacción secundaria que tiene una longitud máxima L_s ,
- 10 donde dicha entrada de oxidante normalmente inferior está separada de la parte inferior de dicha zona de reacción secundaria menos de $0,5L_s$,
- 15 donde dicha entrada de oxidante normalmente superior está separada de la parte inferior de dicha zona de reacción secundaria menos de $0,5L_s$; y
- 20 donde dicho reactor de oxidación primario es un reactor de columna de burbujas y donde dicho reactor de oxidación secundario es un reactor de columna de burbujas.
2. El sistema de la reivindicación 1, donde dicha entrada de oxidante normalmente superior y dicha entrada de oxidante normalmente inferior definen entre ellas un área abierta total para introducir dicho oxidante en fase gaseosa en dicha zona de reacción secundaria, donde dicha entrada de oxidante normalmente superior define en el intervalo de 5 a 49 por ciento de dicha área abierta total.
- 25 3. El sistema de la reivindicación 1 donde dicha entrada de oxidante normalmente superior está separada de la parte inferior de dicha zona de reacción secundaria por al menos $0,55L_s$.
- 30 4. El sistema de la reivindicación 1, donde dicha entrada de oxidante normalmente superior comprende un rociador, donde dicho rociador comprende una pluralidad de aberturas de descarga de oxidante.
5. El sistema de la reivindicación 4, donde una mayoría de dichas aberturas de descarga de oxidante están orientadas para descargar dicho oxidante en fase gaseosa en dirección normalmente descendente.
- 35 6. El sistema de la reivindicación 1, donde dicha entrada de oxidante normalmente superior está separada menos de $0,4L_s$ de dicha entrada de suspensión.
- 40 7. El sistema de la reivindicación 1, donde dicho reactor de oxidación secundario comprende al menos dos entradas de oxidante normalmente superiores, cada una separada individualmente de la parte inferior de dicha zona de reacción secundaria por al menos $0,5L_s$.
8. El sistema de la reivindicación 1, donde dicha zona de reacción secundaria tiene un diámetro máximo D_s , donde dicha zona de reacción tiene una relación $L_s:D_s$ en el intervalo de 14:1 a 28:1.
- 45 9. El sistema de la reivindicación 1, donde dicho reactor de oxidación primario define en el mismo una zona de reacción que tiene una longitud máxima L_p , donde dicha primera salida de suspensión está separada al menos $0,1L_p$ a partir de cada uno de los extremos normalmente superiores y normalmente inferiores de dicha zona de reacción primaria, donde la relación de volumen de dicha zona de reacción primaria a dicha zona de reacción secundaria está en el intervalo de 4:1 a 50:1.
- 50 10. Un procedimiento para elaborar una composición de ácido tereftálico, comprendiendo dicho procedimiento:
- 55 (a) someter un primer medio de reacción multifase que comprende un compuesto oxidable a oxidación en una zona de reacción primaria definida en un reactor de oxidación primario para producir así una primera suspensión, donde el compuesto oxidable comprende para-xileno; y
- 60 (b) poner en contacto al menos una porción de dicha primera suspensión con un oxidante en fase gaseosa en una

zona de reacción secundaria definida en un reactor de oxidación secundario para producir así una segunda suspensión, donde el oxidante en fase gaseosa comprende aire,
donde dicha zona de reacción secundaria tiene una longitud máxima L_s ,

5 donde se introduce una primera porción de dicho oxidante en fase gaseosa en dicha zona de reacción secundaria en una primera región de entrada de oxidante separada de la parte inferior de dicha zona de reacción secundaria al menos $0,5L_s$,

10 donde dicha primera porción de dicho oxidante en fase gaseosa constituye en el intervalo de 5 a 49 por ciento del volumen total de dicho oxidante en fase gaseosa introducido en dicha zona de reacción secundaria, y donde dicho reactor de oxidación primaria es un reactor de columna de burbujas y donde dicho reactor de oxidación secundario es un reactor de columna de burbujas; y

donde dicho reactor de oxidación secundario comprende una segunda región de entrada de oxidante.

15

11. El procedimiento de la reivindicación 10, donde dicha primera porción de dicho oxidante en fase gaseosa constituye en el intervalo de 5 a 35 por ciento del volumen total de dicho oxidante en fase gaseosa introducido en dicha zona de reacción secundaria, donde dicha primera región de entrada de oxidante está separada de la parte inferior de dicha zona de reacción secundaria al menos $0,55L_s$, donde se introduce una segunda porción de dicho oxidante en fase gaseosa en dicha zona de reacción secundaria en dicha segunda región de entrada de oxidante separada de la parte inferior de dicha zona de reacción secundaria menos de $0,3L_s$.

20

12. El procedimiento de la reivindicación 10, donde al menos una porción de dicha primera suspensión es introducida en dicho reactor de oxidación secundario en una región de entrada de suspensión, donde dicha región primera de entrada de oxidante está dentro de $0,4L_s$ de dicha región de entrada de suspensión.

25

13. El procedimiento de la reivindicación 10, donde se combinan al menos una porción de dicho oxidante en fase gaseosa y al menos una porción de dicha primera suspensión en dicha zona de reacción secundaria formando un segundo medio de reacción multifase, donde cuando se distribuye teóricamente el volumen completo de dicho segundo medio de reacción multifase en 20 cortes horizontales discretos de igual volumen, dos cortes horizontales adyacentes no tienen un contenido de oxígeno promediado en tiempo y promediado en volumen combinado de menos de 7 partes por millón en peso ("ppmp").

30

14. El procedimiento de la reivindicación 10 donde dichas primeras y segundas suspensiones comprenden cada una ácido para-toluico en fase líquida, donde dicha segunda suspensión tiene una concentración promediada en tiempo y promediada en volumen de ácido para-toluico en fase líquida que es menor que el 50 por ciento de la concentración promediada en tiempo y promediada en volumen del ácido para-toluico en dicha primera suspensión.

35

15. El procedimiento de la reivindicación 10, donde dicha zona de reacción secundaria tiene un diámetro máximo D_s , donde dicha zona de reacción tiene una relación $L_s:D_s$ en el intervalo de 14:1 a 28:1.

40

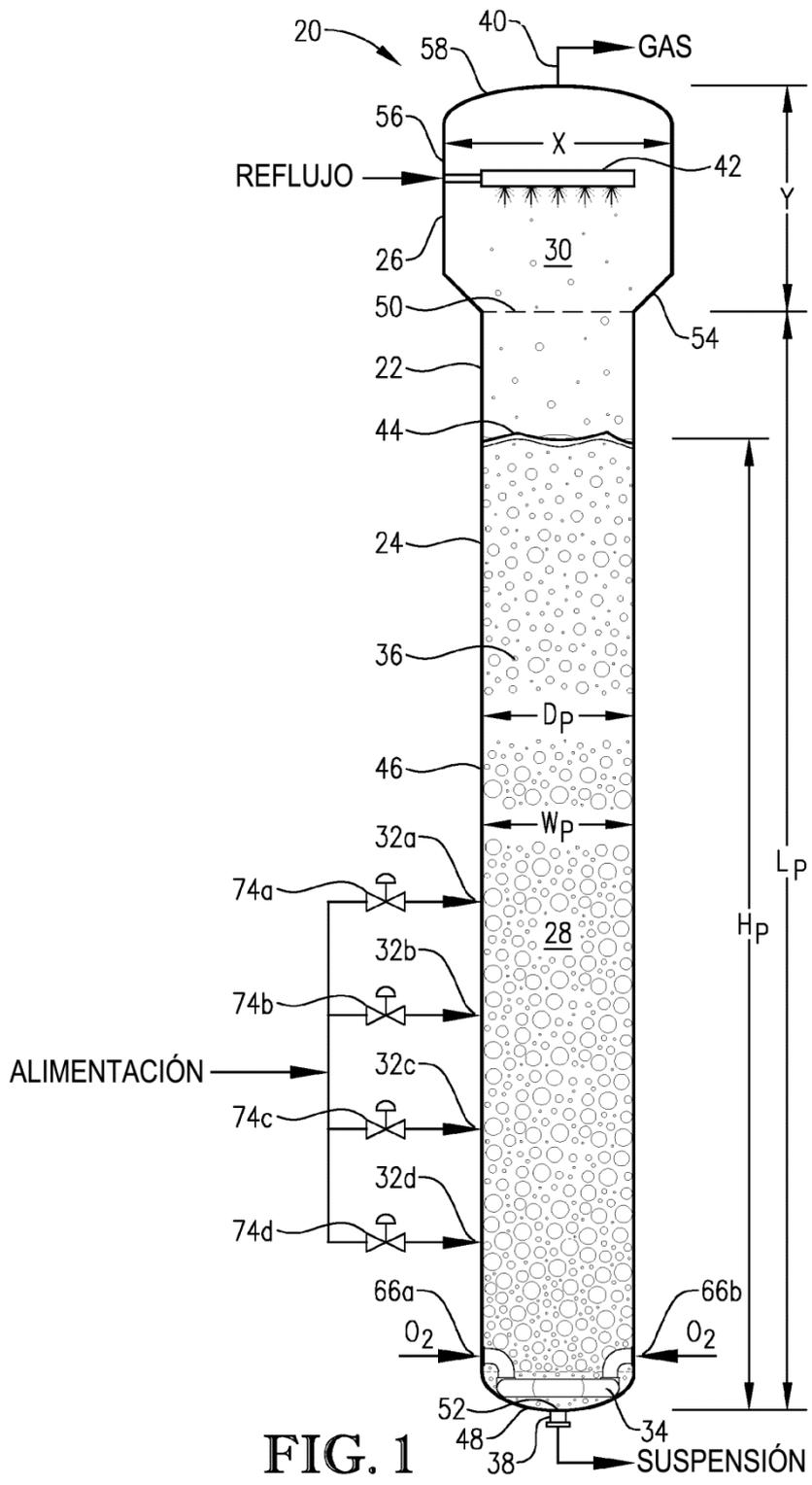


FIG. 1

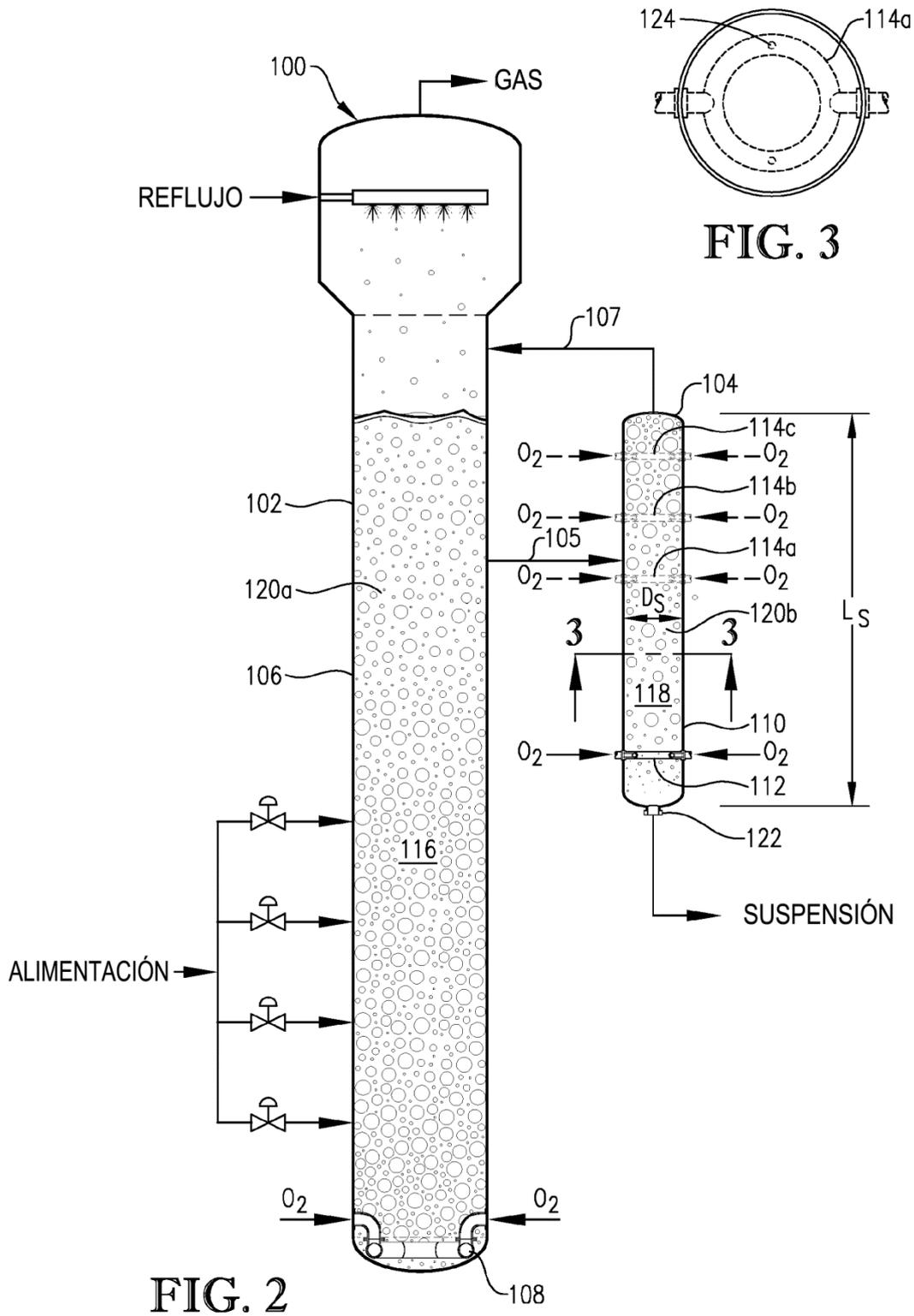


FIG. 3

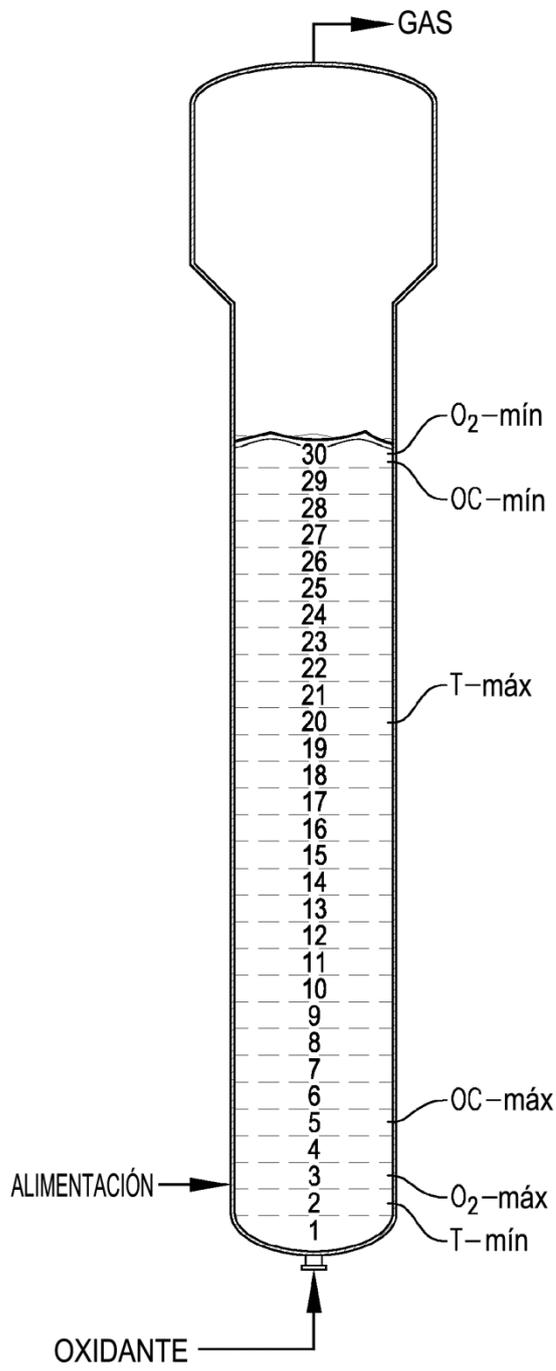


FIG. 4

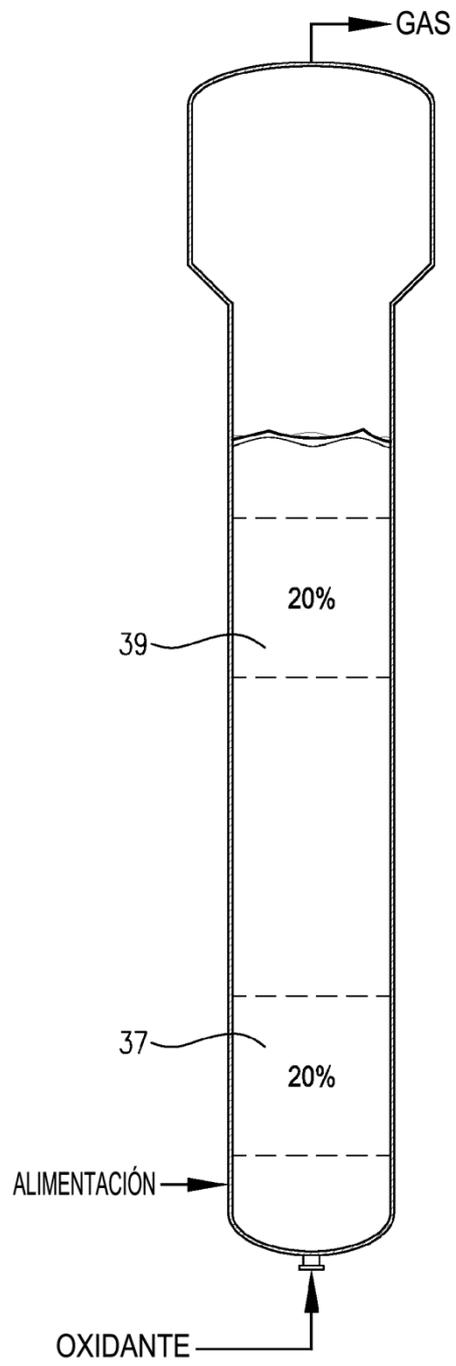


FIG. 5

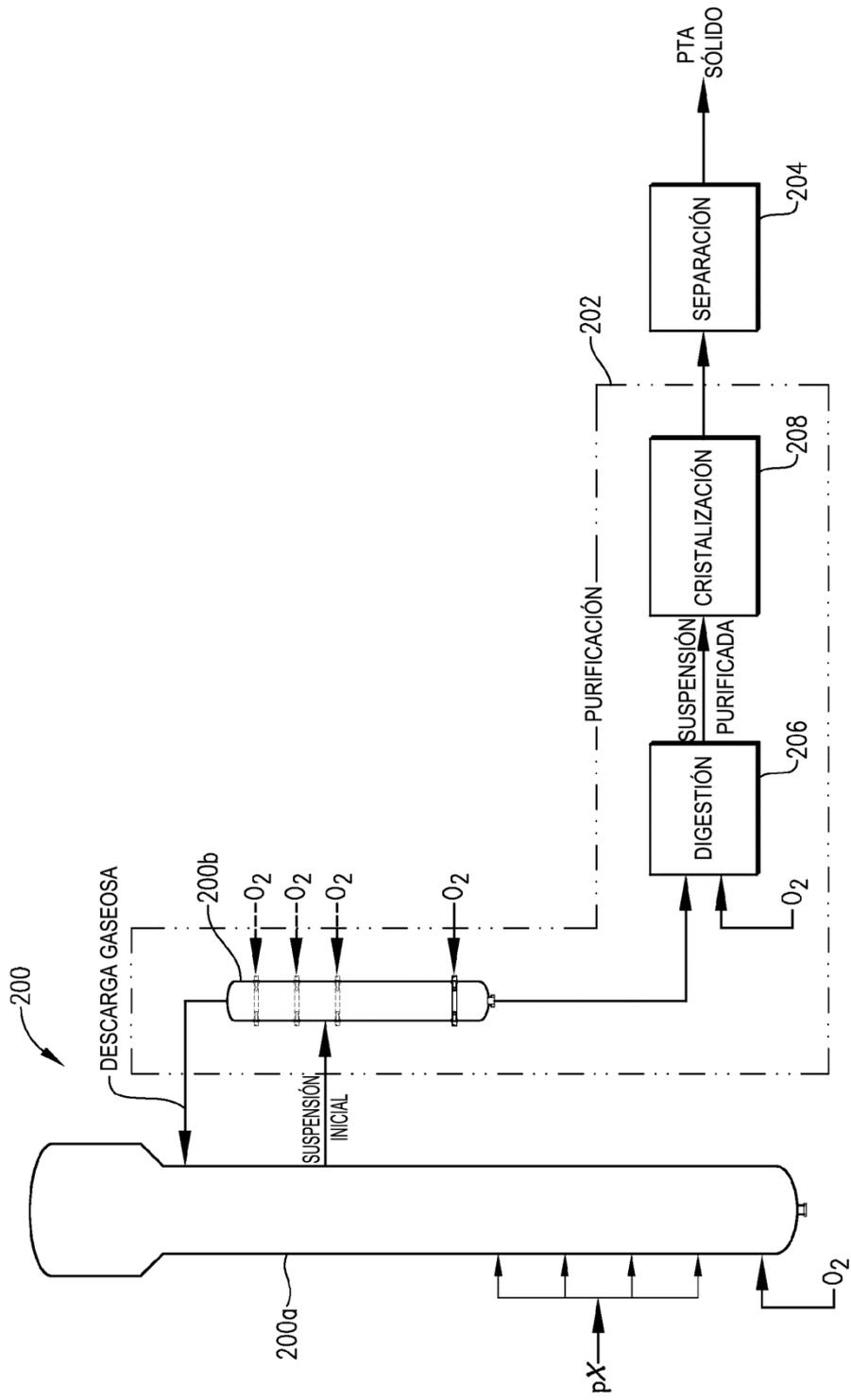


FIG. 6