

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 533**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/265** (2006.01)  
**C07C 51/42** (2006.01)  
**C07C 63/26** (2006.01)  
**C07C 63/14** (2006.01)  
**C07C 51/47** (2006.01)  
**C07C 51/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2007 PCT/US2007/004930**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2007 WO07103024**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2007 E 07751671 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 1989164**

54 Título: **Sistema de producción de ácido policarboxílico que emplea aguas madres enfriadas de la digestión oxidativa como alimentación para un sistema de purga de impurezas**

30 Prioridad:

**01.03.2006 US 365929**

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

**11.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 667 533 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).

## DESCRIPCION

Sistema de producción de ácido policarboxílico que emplea aguas madres enfriadas de la digestión oxidativa como alimentación para un sistema de purga de impurezas

## CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere generalmente a un procedimiento para la producción de ácido tereftálico. Un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento en el que un compuesto aromático dialquil (por ejemplo, para-xileno) se oxida para producir un ácido tereftálico en bruto y el ácido tereftálico crudo resultante es después sometido a purificación y separación para producir un ácido tereftálico purificado.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La técnica anterior describe una gran variedad de procedimientos para la producción de ácido tereftálico purificado (PTA). Sin embargo, solo unos pocos de estos procedimientos anteriores se practican ampliamente a nivel comercial. Uno de estos procedimientos comerciales emplea dos fases de oxidación, con intercambio de aguas madres entre las fases de oxidación. En el primer estadio de oxidación, denominado en el presente documento "oxidación primaria", el para-xileno se oxida en ácido tereftálico (TPA). El producto de la oxidación primaria es una suspensión en bruto que contiene unas aguas madres líquidas y partículas de ácido tereftálico en bruto (CTA). Esta suspensión en bruto producida en la oxidación primaria se somete a un procedimiento de intercambio de aguas madres que sustituye una parte sustancial de las aguas madres originales por un disolvente limpiador. La suspensión del intercambio de aguas madres resultante se purifica a continuación en el segundo estadio de oxidación, denominado en el presente documento "digestión oxidativa". La digestión oxidativa produce partículas de TPA más puras por medio de un procedimiento que implica la disolución continua y la reprecitación de partículas de TPA en condiciones de oxidación. Las partículas de TPA producidas a partir de la digestión oxidativa son más puras que las partículas de CTA introducidas en la digestión oxidativa por dos motivos principales: (1) los productos intermedios de reacción (por ejemplo, 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) y ácido para-toluico (PTAC)) atrapados originalmente en las partículas de CTA se oxidan adicionalmente a TPA durante la digestión oxidativa; y (2) la disolución y reprecitación asociadas a la digestión oxidativa reparten una parte de las impurezas aromáticas relativamente no reactivas (por ejemplo ácido isoftálico (IPA)) extrayéndolas fuera de la fase sólida e introduciéndolas en la fase líquida. Además de aumentar la pureza de las partículas de TPA, la digestión oxidativa también presenta la ventaja de producir unas partículas de TPA más grandes que las partículas de CTA sometidas a la digestión oxidativa. Estas partículas de TPA más grandes producidas por digestión oxidativa facilitan un procesamiento más eficiente y efectivo flujo abajo.

La etapa del intercambio de aguas madres entre oxidación primaria y digestión oxidativa cumple dos funciones fundamentales: (1) eliminación parcial de impurezas aromáticas, relativamente no reactivas y solubles (por ejemplo, IPA) del CTA sólido; y (2) eliminación de compuestos catalizadores presentes en la fase líquida de la suspensión en bruto. La eliminación de impurezas aromáticas relativamente no reactivas proporcionadas por el intercambio de aguas madres permite que el CTA se purifique adecuadamente sin hidrogenación, esto resulta muy costoso. La eliminación de los catalizadores proporcionados por el intercambio de aguas madres reduce la actividad química durante la digestión oxidativa, lo que conduce a unas menores pérdidas por combustión de carbono al tiempo que se conserva la reactividad necesaria para la posterior conversión de los compuestos intermedios de la reacción aromática en TPA. La reducción de las concentraciones de catalizadores proporcionados por el intercambio de aguas madres también hace que la eliminación de los compuestos catalizadores sea más eficiente y más completa durante el posterior aislamiento del producto PTA sólido.

Aunque el intercambio de aguas madres entre las etapas de la oxidación primaria y la digestión oxidativa tiene sus ventajas, la eliminación continua de las aguas madres corrosivas, inflamables y calientes de la suspensión en bruto y el reemplazo continuo de aguas madres eliminadas por disolvente limpiador corrosivo, inflamable y caliente puede resultar costoso y difícil. Un gasto particularmente significativo asociado a este tipo de etapa de intercambio de aguas madres es el intercambio de aguas madres que tiene lugar normalmente en una o más centrifugas o filtros de presión fabricados con metales caros (por ejemplo, titanio) o aleaciones de metales.

En el pasado, varias fuentes propusieron que PTA se podía producir sin emplear una etapa de intercambio de aguas madres entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa. Sin embargo, en dichos sistemas propuestos, el aumento en las concentraciones de catalizadores en la alimentación a la digestión oxidativa incrementa dramáticamente las pérdidas por combustión de carbono asociadas a la digestión oxidativa. Asimismo, los sistemas de producción de PTA propuestos que eliminan el intercambio de aguas madres ente la oxidación primaria y la digestión oxidativa normalmente emplean una etapa de intercambio de aguas madres tras la digestión oxidativa. En este tipo de sistema, las aguas madres eliminadas después de la digestión oxidativa presentan una concentración de impurezas

aromáticas relativamente no reactivas (por ejemplo, IPA) mayor que las aguas madres antes del segundo estadio de oxidación. Esto se debe a que la digestión oxidativa aumenta el reparto de impurezas aromáticas relativamente no reactivas a la fase líquida. En un procedimiento de producción continua de PTA que emplea disolvente reciclado (es decir, disolvente recuperado y purificado proveniente de las aguas madres producidas en la oxidación primaria) como alimentación para la oxidación primaria, las impurezas aromáticas relativamente no reactivas que no existen con un producto PTA sólido se acumulan en el disolvente reciclado hasta que se eliminan o destruyen de otra manera. Salvo que se aumenten en ámbito las etapas auxiliares del procedimiento para la purificación del disolvente reciclado, las concentraciones de impurezas aromáticas relativamente no reactivas (por ejemplo, IPA) en el disolvente reciclado siguen creciendo con el tiempo, desencadenando una cascada de consecuencias químicas y procesuales como, por ejemplo, un aumento no deseable en la tasa de formación de impurezas aromáticas coloreadas en la oxidación primaria y un aumento eventual en el color del producto TPA sólido. Los aspectos particulares de las etapas auxiliares del procedimiento para la purificación del disolvente reciclado implican una serie de interacciones complejas con la oxidación primaria y la digestión oxidativa y pueden tener efectos significativos sobre los costes operativos y la calidad del producto. Por ejemplo, un aumento en el reciclaje en IPA incoloro de hecho incrementa la tasa de formación de 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF) altamente coloreada con un eventual efecto adverso considerable sobre el color del producto TPA sólido a medida que los niveles de IPA y 2,7-DCF crecen lentamente hasta nuevas concentraciones en estado estacionario a lo largo del procedimiento.

En vista de lo anterior, los procedimientos de la técnica anterior que emplean oxidación en dos estadios sin intercambio de aguas madres intermedio no han demostrado ser viables comercialmente dado que, por ejemplo, (1) exhiben un aumento en las pérdidas por combustión de carbono durante la digestión oxidativa, (2) no pueden usar disolvente reciclado, y/o (3) si usan disolvente reciclado, requieren costosos sistemas de purificación adicionales para controlar los mayores niveles de contaminantes en el disolvente reciclado.

US 5 359 133 Ase refiere a un procedimiento para producir isómeros de ácido bencenodicarboxílico sin una etapa de purificación reductiva catalítica adicional, que comprende (a) una etapa de oxidación donde isómero de xileno se oxida con oxígeno molecular u oxígeno molecular que contiene gas en la presencia de un sistema catalizador compuesto por cobalto, manganeso, bromo y al menos uno seleccionado de entre níquel, cromo, zirconio y cerio en ácido carboxílico alifático de bajo peso molecular, y (b) una etapa de extracción/post-oxidación donde el producto de oxidación se cristaliza para producir tarta de isómero de ácido bencenodicarboxílico en bruto, donde la tarta es resuspendida mediante la adición de disolvente de ácido carboxílico alifático de bajo peso molecular y el posterior calentamiento a fin de extraer impurezas contenidas en él al disolvente, y donde la suspensión resultante se oxida con dicho sistema catalizador a una temperatura de 2 °C-80 °C más baja que aquella de dicho calentamiento, llevándose cada una de dicha oxidación y extracción/post-oxidación a cabo una o dos veces, siempre y cuando cualquiera o ambas de dichas etapas deba llevarse a cabo dos veces. De acuerdo con la invención, el disolvente empleado para extraer impurezas se recicla a partir de las etapas de oxidación posteriores.

US 2005/240055 A1se refiere a un procedimiento de oxidación de fase líquida de p-xileno con oxígeno molecular en ácido tereftálico que minimiza la pérdida de disolvente mediante la combustión de disolvente y minimiza la formación de productos de oxidación incompletos como 4-carboxibenzaldehído (4-CBA). El p-xileno se oxida a una temperatura comprendida en el intervalo de 120 °C a 250 °C y en presencia de una fuente de oxígeno molecular y una composición catalizadora sustancialmente libre de átomos de zirconio que comprende una fuente de átomos de níquel (Ni), una fuente de átomos de manganeso (Mn), y una fuente de átomos de bromo (Br), para formar una mezcla de reacción en bruto que comprende ácido tereftálico y productos de reacción oxidados incompletos que comprenden 4-CBA, donde la proporción molar estequiométrica de los átomos de bromo respecto a los átomos de manganeso es de 1,5 o menos, y la cantidad de átomos de níquel es al menos 500 ppm.

### OBJETIVOS DE LA INVENCION

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de PTA que minimice la combustión de carbono durante la digestión oxidativa, sin necesitar el intercambio de aguas madres antes de la oxidación digestiva.

Los objetivos y ventajas adicionales de la presente invención serán fácilmente evidentes para un experto en la materia tras revisar la siguiente descripción detallada y los dibujos asociados.

### RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un procedimiento para obtener una composición de ácido policarboxílico tal como se define en las reivindicaciones independientes 1 y 22. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes de aquellas.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

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

- 5 la FIG. 1 es una vista lateral de un reactor de oxidación, 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;
- 10 la FIG. 2 es una vista lateral en sección ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas tomada a lo largo de la línea 2-2 en la FIG. 3, que ilustra en particular el lugar y la configuración de un rociador de oxidante usado para introducir la corriente de oxidante en el reactor;
- 15 la FIG. 3 es una vista desde arriba del rociador de oxidante de la FIG. 2, que ilustra en particular que no hay ninguna abertura de evacuación de oxidante en la parte tope superior del rociador de oxidante;
- la FIG. 4 es una vista desde abajo del rociador de oxidante de la FIG. 2, que ilustra en particular las aberturas de evacuación de oxidante en la parte tope inferior del rociador de oxidante;
- 20 la FIG. 5 es una vista lateral en sección del rociador de oxidante tomada a lo largo de la línea 5-5 en la FIG. 3, que ilustra en particular la orientación de las aberturas de evacuación de oxidante en la parte tope inferior del rociador de oxidante;
- 25 la FIG. 6 es una vista lateral ampliada de la parte tope inferior del reactor de columna de burbujas, que ilustra en particular un sistema para introducir la corriente de alimentación en el reactor en múltiples lugares separados verticalmente;
- la FIG. 7 es una vista desde arriba en sección tomada a lo largo de la línea 7-7 en la FIG. 6, que ilustra en particular cómo el sistema de introducción de alimentación mostrado en la FIG. 6 distribuye la corriente de alimentación en una zona de alimentación radial preferida (FZ) y más de un cuadrante azimutal (Q1, Q2, Q3, Q4);
- 30 la FIG. 8 es una vista desde arriba en sección similar a la FIG. 7, pero que ilustra un medio alternativo para evacuar la corriente de alimentación en el reactor usando tubos en bayoneta cada uno de los cuales tiene una pluralidad de pequeñas aberturas de alimentación;
- 35 la FIG. 9 es una vista isométrica de un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en la zona de reacción en múltiples lugares separados verticalmente sin requerir múltiples penetraciones del recipiente, que ilustra en particular que el sistema de distribución de alimentación puede estar soportado al menos parcialmente en el rociador de oxidante;
- 40 la FIG. 10 es una vista lateral del sistema de distribución de alimentación de penetración única y el rociador de oxidante ilustrado en la FIG. 9;
- 45 la FIG. 11 es una vista desde arriba en sección tomada a lo largo de la línea 11-11 en la FIG. 10 y que ilustra además el sistema de distribución de alimentación de penetración única soportado en el rociador de oxidante;
- la FIG. 12 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con recipientes de reacción interno y externo;
- 50 la FIG. 13 es una vista en sección ampliada del reactor de columna de burbujas de la FIG. 12 tomada a lo largo de la línea 13-13, que ilustra en particular la orientación relativa de los recipientes de reacción interno y externo;
- la FIG. 14 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas alternativo equipado con recipientes de reacción interno y externo, que ilustra en particular que el recipiente de reacción externo tiene un diámetro escalonado;
- 55 la FIG. 15 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con un reactor de oxidación secundaria externo que recibe una suspensión desde una descarga lateral en el reactor de oxidación primaria;
- 60 la FIG. 16 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujas equipado con un reactor de oxidación secundaria externo abierto que recibe suspensión desde una abertura ampliada en el lateral del reactor de oxidación primaria;

- la FIG. 17 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 reparte teóricamente en 30 cortes horizontales de igual volumen con el fin de cuantificar ciertos gradientes en el medio de reacción;
- 5 la FIG. 18 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 concentraciones de oxígeno y/o tasas de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes;
- 10 las FIG. 19A y 19B son vistas ampliadas de partículas de ácido tereftálico en bruto (CTA) producidas de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustran en particular que cada partícula de CTA es una partícula de área superficial elevada y baja densidad compuesta por una pluralidad de subpartículas de CTA unidas difusamente;
- 15 las FIG. 20A y 20B son vistas ampliadas de un CTA producido convencionalmente, que ilustran en particular que la partícula de CTA convencional tiene un tamaño de partícula mayor, mayor densidad y área superficial inferior que la partícula de CTA de la invención de las FIG. 19A y 19B;
- 20 la FIG. 21 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento de la técnica anterior para obtener ácido tereftálico purificado (PTA), donde el procedimiento de la técnica anterior emplea hidrogenación para purificar el TPA;
- 25 la FIG. 22 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para obtener PTA, que ilustra en particular un sistema de purificación convencional que se usa para procesar la suspensión inicial producida a partir de un reactor de oxidación primaria;
- 30 la FIG. 23 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para obtener PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular una configuración con intercambio de aguas madres reducido y/o eliminado entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa;
- 35 la FIG. 24 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para obtener PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular una configuración que emplea digestión oxidativa multiestadio, calentamiento del medio de la reacción de la digestión por medio de una reacción química in situ, y eliminación por evaporación del disolvente durante el enfriamiento post-digestión;
- 40 la FIG. 25 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para obtener PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular una configuración que emplea un estadio de digestión oxidativa temprano que es interno al reactor de oxidación primaria, calentamiento de suspensión antes del estadio tardío de la digestión oxidativa, y un último estadio de digestión oxidativa con una distribución del tiempo de residencia optimizada;
- 45 la FIG. 26 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para obtener PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular una configuración que emplea un estadio de digestión oxidativa de descarga lateral temprano, calentamiento de la suspensión suministrada a la posterior digestión oxidativa por inyección de vapor, y un sistema para tratar los gases de cabeza de la oxidación primaria y la digestión oxidativa;
- 50 la FIG. 27 es una vista ampliada de partículas de TPA evacuadas de un digestor oxidativo convencional, que ilustra en particular que la estructura física de una partícula con un tiempo de residencia en el digestor indeseablemente alto (por ejemplo, la partícula en la esquina inferior derecha) es bastante diferente a la estructura física de las partículas digeridas correctamente;
- 55 la FIG. 28 es una curva de distribución del tiempo de residencia que representa la fracción de masa acumulada (CMF) frente a un tiempo reducido para un reactor de flujo de pistón y para múltiples reactores en depósitos en agitación continua (RDAC) conectados en serie;
- 60 la FIG. 29 es una vista ampliada de la curva de distribución del tiempo de residencia de la FIG. 28, que ilustra mejor las partes de las curvas de distribución del tiempo de residencia a un valor de tiempo reducido inferior a 1,0; y
- la FIG. 30 es una curva de distribución del tiempo de residencia ampliada, que ilustra en particular los intervalos preferidos de CMF a tiempos reducidos de 0,2 y 0,5 para la una configuración de reactor de digestión oxidativa de la invención.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA**

Este sistema de oxidación primaria mejorado produce una suspensión inicial más pura que los sistemas de oxidación primaria convencionales. La suspensión inicial más pura producida por el sistema de oxidación primaria mejorado se puede procesar posteriormente.

Tal como se usa en el presente documento, el término "oxidación primaria" denota la oxidación de un compuesto aromático en al menos un(a) reactor/zona de oxidación primaria para producir un ácido policarboxílico, donde al menos el 80 por ciento de la masa del compuesto aromático introducido en el/la reactor/zona de oxidación primaria se oxida en ácido policarboxílico en el/la reactor/zona de oxidación primaria. Aunque el/la reactor/zona de oxidación primaria puede estar formado/a por una pluralidad de recipientes, conductos, y/o estadios en un recipiente, en una realización preferida de la presente invención, la oxidación primaria se lleva a cabo en un único recipiente de reacción.

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

Tal 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. Tal como se usa en el presente documento, el término "agitación" denotará el trabajo disipado en el medio de reacción que provoca flujo y/o mezcla de fluido. Tal como se usa en el presente documento, los términos "mayoría", "principalmente" y "predominantemente" significarán más del 50 por ciento. Tal como se usa en el presente documento, el término "agitación mecánica" denotará agitación del medio de reacción causada por movimiento físico de uno o varios elementos rígidos o flexibles frente a o dentro del medio de reacción. Por ejemplo, la agitación mecánica puede proporcionarse por rotación, oscilación y/o vibración de agitadores, paletas, vibradores o diafragmas acústicos internos situados en el medio de reacción. Tal como se usa en el presente documento, 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.

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

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

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

5 El compuesto aromático presente en la corriente de alimentación en fase líquida tiene preferentemente 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. Más preferentemente, el compuesto aromático tiene 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. Aún más preferentemente, el compuesto aromático 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. Incluso más preferentemente, el compuesto aromático es para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, para-tolualdehído, meta-tolualdehído, tereftaldehído, isoftaldehído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico, y/o acetaldehído. Lo más preferentemente, el compuesto aromático es para-xileno.

15 Un "grupo hidrocarbilo", tal como se define en el presente documento, es al menos un átomo de carbono que está unido únicamente a átomos de hidrógeno o a otros átomos de carbono. Un "grupo hidrocarbilo sustituido," tal 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 como se definen en el presente documento, son todos los átomos distintos de los átomos de carbono e hidrógeno. Los compuestos aromáticos, tal como se definen en el presente documento, comprenden un anillo aromático, que tiene preferentemente al menos 6 átomos de carbono, incluso más preferentemente que tiene solamente átomos de carbono como parte del anillo. Los ejemplos adecuados de dichos anillos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, benceno, bifenilo, terfenilo, naftaleno y otros anillos aromáticos condensados a base de carbono.

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

35 A continuación, se observa que el compuesto aromático 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 aromático que comprende para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, y ácido para-toluico puede suministrarse al reactor a través de una única entrada o de múltiples entradas separadas.

45 El disolvente presente en la corriente de alimentación en fase líquida comprende preferentemente un componente ácido y un componente acuoso. El disolvente está preferentemente presente en la corriente de alimentación en fase líquida a una concentración en el intervalo de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 98 por ciento en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 96 por ciento en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 85 al 94 por ciento en peso. El componente ácido del disolvente es preferentemente principalmente un ácido monocarboxílico orgánico de bajo peso molecular que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente 2 átomos de carbono. Lo más preferentemente, el componente ácido del disolvente es principalmente ácido acético. Preferentemente, el componente ácido constituye al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del disolvente, más preferentemente al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso del disolvente, y lo más preferentemente el 85 al 98 por ciento en peso del disolvente, alcanzándose el equilibrio principalmente con agua. El disolvente introducido en el reactor de oxidación primaria (20) puede incluir pequeñas cantidades de impurezas tales como, por ejemplo, para-tolualdehído, tereftaldehído, 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), ácido benzoico, ácido para-toluico, aldehído para-toluico, ácido alfa-bromo-para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, sustancias poliaromáticas, y/o partículas en suspensión. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en el disolvente introducido en el reactor de oxidación primaria (20) sea inferior a aproximadamente el 3 por ciento en peso.

60 El sistema catalizador presente en la corriente de alimentación en fase líquida es preferentemente un sistema catalizador en fase líquida homogéneo capaz de promover la oxidación (incluida la oxidación parcial) del compuesto aromático. Más preferentemente, el sistema catalizador comprende al menos un metal de transición multivalente.

Aún más preferentemente, el metal de transición multivalente comprende cobalto. Incluso más preferentemente, el sistema catalizador comprende cobalto y bromo. Lo más preferentemente, el sistema catalizador comprende cobalto, bromo y manganeso.

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

20 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 el presente documento, el término "promediado en el tiempo" denotará un promedio de al menos 100 mediciones tomadas de manera uniforme durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Tal como se usa en el presente documento, el término "promediado en volumen" denotará un promedio de al menos 10 mediciones tomadas con espaciado 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) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 4:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1 y lo más preferentemente en el intervalo de 0,75:1 a 2:1. La relación en peso entre cobalto y manganeso (Co:Mn) en el sistema catalizador introducido en la zona de reacción (28) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 40:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 30:1 y lo más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 25:1.

35 La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de oxidación primaria (20) puede incluir pequeñas cantidades de impurezas tales como, por ejemplo, tolueno, etilbenceno, para-tolualdehído, tereftaldehído, 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), ácido benzoico, ácido para-toluico, aldehído para-toluico, ácido alfa-bromo-para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, sustancias poliaromáticas, y/o partículas en suspensión. Cuando el reactor de oxidación primaria (20) se emplea para la producción de ácido tereftálico, el meta-xileno y el orto-xileno también se consideran impurezas. Se prefiere que la cantidad total de impurezas en la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de oxidación primaria (20) sea de menos de aproximadamente el 3 por ciento en peso.

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

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



En referencia de nuevo a la FIG. 1, el reactor de oxidación primaria (20) está equipado preferentemente con un distribuidor de reflujo (42) situado sobre una superficie superior (44) del medio de reacción (36). El distribuidor de reflujo (42) puede accionarse para introducir gotas de una corriente de reflujo predominantemente en fase líquida en la zona de desacoplamiento (30) por cualquier medio de formación de gotas conocido en la técnica. Más preferentemente, el distribuidor de reflujo (42) produce una nebulización de gotas dirigida hacia abajo hacia la superficie superior (44) del medio de reacción (36). Preferentemente, esta nebulización descendente de gotas afecta (es decir, se acopla a e influye en) al menos aproximadamente el 50 por ciento del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de desacoplamiento (30). Más preferentemente, la nebulización de gotas afecta al menos aproximadamente al 75 por ciento del área en sección transversal horizontal máxima de la zona de desacoplamiento (30). Lo más preferentemente, la nebulización de gotas afecta al menos al 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 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). Asimismo, la introducción de gotas de reflujo en la zona de desacoplamiento (30) puede usarse, por una acción de destilación, para ajustar la composición del efluente gaseoso retirado a través de la salida de gas (40).

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

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere que las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo sean introducidas sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28), mientras que las corrientes de efluente de gas y de suspensión se retiran sustancialmente de forma continua de la zona de reacción (28). Tal como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente de forma continua" significará un periodo de al menos 10 horas interrumpido por menos de 10 minutos. Durante la oxidación, se prefiere que el compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) se introduzca sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28) a una velocidad de al menos aproximadamente 8.000 kilogramos por hora, más preferentemente a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 200.000 kilogramos por hora, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 22.000 a aproximadamente 150.000 kilogramos por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 30.000 a 100.000 kilogramos por hora. Aunque generalmente se prefiere que las velocidades de flujo de las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo de entrada sean sustancialmente estacionarias, a continuación, se observa que una realización de la presente invención contempla la pulsación de la corriente de alimentación, de oxidante, y/o de reflujo de entrada con el fin de mejorar el mezclado y la transferencia de masas. Cuando la corriente de alimentación, de oxidante y/o de reflujo de entrada se introduce de una forma pulsada, se prefiere que sus velocidades de flujo varíen entre aproximadamente el 0 y aproximadamente el 500 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en el presente documento, más preferentemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 200 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en el presente documento, y lo más preferentemente entre el 80 y el 120 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en el presente documento.

La velocidad de reacción de espacio-tiempo (RET) media en el reactor de oxidación primaria (20) se define como la masa del compuesto aromático 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 aromático no convertida a producto se restaría normalmente de la cantidad de compuesto aromático 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 aromáticos preferidos en el presente documento (por ejemplo, para-xileno), y es conveniente definir el término en el presente documento tal como se indica

anteriormente. Por motivos de coste de capital e inventario operativo, entre otros, en general se prefiere que la reacción se realice con una RET elevada. Sin embargo, si la reacción se realiza a valores de RET cada vez más elevados puede resentirse la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. El reactor de oxidación primaria (20) es especialmente útil cuando la RET del compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico por hora, aún más preferentemente de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

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

La RET de oxígeno media global se define en el presente documento 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 oxidación primaria (20) es particularmente útil cuando la RET de oxígeno media global está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico por hora, aún más preferentemente de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico por hora, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

Durante la oxidación en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere que la relación entre la velocidad de flujo de masa del disolvente total (de las corrientes de alimentación y de reflujo) y la velocidad de flujo de masa del compuesto aromático que entra en la zona de reacción (28) se mantenga en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 40:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 7,5:1 a 25:1. Preferentemente, la relación entre la velocidad de flujo de masa de disolvente introducido como parte de la corriente de alimentación y la velocidad de flujo de masa de disolvente introducido como parte de la corriente de reflujo se mantiene en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 para cualquier flujo de corriente sin reflujo, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 4:1, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,25:1 a 1,5:1.

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

En referencia de nuevo a la FIG. 1, las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo introducidas en el reactor de oxidación primaria (20) forman cooperativamente al menos una parte del medio de reacción multifase (36). El medio de reacción (36) es preferentemente un medio de tres fases que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. Tal como se menciona anteriormente, la oxidación del compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) tiene lugar predominantemente en la fase líquida del medio de reacción (36). Así, la fase líquida del medio de reacción (36) comprende oxígeno disuelto y el compuesto aromático. La naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación que tiene lugar en el reactor de oxidación primaria (20) lleva a que una parte del disolvente (por ejemplo, ácido acético y agua) introducida a través de las entradas de alimentación (32a, b, c, d) hierva/se evapore. Así, la fase gaseosa del medio de reacción (36) en el reactor (20) está formada principalmente por disolvente vaporizado y una parte no disuelta, sin reaccionar de la corriente de oxidante.

Algunos reactores de oxidación de la técnica anterior emplean tubos/aletas de intercambio de calor para calentar o enfriar el medio de reacción. Sin embargo, dichas estructuras de intercambio de calor pueden ser no deseables en el reactor y el procedimiento descritos en el presente documento. Así, se prefiere un reactor de oxidación primaria (20) que sustancialmente no incluya superficies que entren en contacto con el medio de reacción (36) y muestren un flujo de calor promediado en el tiempo superior a 30.000 vatios por metro cuadrado. Asimismo, se prefiere que el calor de reacción promediado en el tiempo del medio de reacción (36) eliminado por las superficies de intercambio de calor sea de menos de aproximadamente el 50 por ciento, más preferentemente que el calor de reacción extraído por las superficies de intercambio de calor sea de menos del 30 por ciento, y lo más preferentemente que el calor o reacción extraído por las superficies de intercambio de calor sea de menos del 10 por ciento.

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

La reacción de oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) es preferentemente una reacción de precipitación que genera sólidos. Más preferentemente, la oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) hace que al menos aproximadamente el 10 por ciento en peso del compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) introducido en la zona de reacción (28) forme el compuesto de ácido policarboxílico sólido (por ejemplo, partículas de ácido tereftálico en bruto) en el medio de reacción (36). Aún más preferentemente, la oxidación en fase líquida hace que al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del compuesto aromático forme el compuesto de ácido policarboxílico sólido en el medio de reacción (36). Lo más preferentemente, la oxidación en fase líquida hace que al menos el 90 por ciento en peso del compuesto aromático forme el compuesto de ácido policarboxílico sólido en el medio de reacción (36). Se prefiere que la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) sea mayor que aproximadamente el 3 por ciento en peso sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen. Más preferentemente, la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) se mantiene en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40 por ciento en peso, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 35 por ciento en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 15 al 30 por ciento en peso. Se prefiere que una parte sustancial del producto de ácido policarboxílico (por ejemplo, ácido tereftálico) producido en el reactor de oxidación primaria (20) esté presente en el medio de reacción (36) en forma de sólido, en lugar de permanecer disuelta en la fase líquida del medio de reacción (36). La cantidad del producto de ácido policarboxílico en fase sólida presente en el medio de reacción (36) es preferentemente de al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso del producto de ácido policarboxílico total (fase sólida y líquida) en el medio de reacción (36), más preferentemente de al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del producto de ácido policarboxílico total en el medio de reacción (36), y lo más preferentemente de al menos el 95 por ciento en peso del producto de ácido policarboxílico total en el medio de reacción (36). Los intervalos numéricos proporcionados anteriormente para la cantidad de sólidos en el medio de reacción (36) se aplican sustancialmente a funcionamiento en estado estacionario de la oxidación primaria (20) en un periodo de tiempo sustancialmente continuo, sin el funcionamiento en arranque, parada o subóptimo del reactor de oxidación primaria (20). La cantidad de sólidos en el medio de reacción (36) se determina mediante un procedimiento gravimétrico. En este procedimiento gravimétrico, se 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 permaneciendo menos de aproximadamente el 10 por ciento de la masa inicial de líquido 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 llevada a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) puede causar incrustación (es decir, acumulación de sólidos) en la superficie de ciertas estructuras rígidas que entran en contacto con el medio de

reacción (36). Así, en una realización de la presente invención, se prefiere que un reactor de oxidación primaria (20) no incluya sustancialmente estructuras internas de intercambio de calor, agitación o extracción homogeneizadora en la zona de reacción (28) dado que dichas estructuras serían propensas a la incrustación. Si hay estructuras internas 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 altamente propensas a la incrustación. Así, si existe alguna estructura interna presente en la zona de reacción (28), se prefiere que menos de aproximadamente el 20 por ciento del área superficial externa expuesta total orientada hacia arriba de dichas estructuras internas esté formada por superficies sustancialmente planas inclinadas menos de aproximadamente 15 grados desde la horizontal. Las estructuras internas con este tipo de configuración se consideran en el presente documento como poseedoras de una configuración "no incrustante".

En referencia de nuevo a la FIG. 1, la configuración física del reactor de oxidación primaria (20) ayuda a proporcionar una oxidación optimizada del compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) con generación mínima de impurezas. Se prefiere una sección de reacción (24) alargada de la cubierta del recipiente (22) que incluya 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 superficie interna más inferior 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 oxidación primaria (20) tiene una longitud máxima "L" medida desde el extremo tope superior (50) al extremo tope inferior (52) de la zona de reacción (28) a lo largo del eje de elongación del cuerpo principal cilíndrico (46). La longitud "L" de la zona de reacción (28) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 75 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 25 a 50 metros. La zona de reacción (28) tiene un diámetro máximo (anchura) "D" que es normalmente igual al diámetro interno máximo del cuerpo principal cilíndrico (46). El diámetro máximo "D" de la zona de reacción (28) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 metros, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 9 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 4 a 8 metros. En una realización preferida, la zona de reacción (28) tiene una relación longitud-diámetro "L:D" en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 30:1. Aún más preferentemente, la zona de reacción (28) tiene una relación L:D en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1. Lo más preferentemente, la zona de reacción (28) tiene una relación L:D en el intervalo de 9:1 a 15:1.

Tal como se expone anteriormente, la zona de reacción (28) del reactor de oxidación primaria (20) recibe el medio de reacción multifase (36). El medio de reacción (36) tiene un extremo tope inferior coincidente con el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y un extremo superior situado en la superficie superior (44). La superficie superior (44) del medio de reacción (36) se define a lo largo de un plano horizontal que corta la zona de reacción (28) en una posición vertical donde el contenido de la zona de reacción (28) experimenta una transición de un estado continuo en fase gaseosa a un estado continuo en fase líquida. La superficie superior (44) está colocada preferentemente en la posición vertical donde la retención de gas promediada en el tiempo local de un corte horizontal fino del contenido de la zona de reacción (28) es 0,9.

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

Las relaciones L:D y H:W relativamente altas proporcionadas de acuerdo con una realización pueden contribuir a varias ventajas importantes del sistema. Tal como se expone en mayor detalle más adelante, se ha descubierto que valores más elevados de las relaciones L:D y H:W, así como otras características determinadas expuestas más adelante, pueden promover gradientes verticales beneficiosos en las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción (36). Al contrario de lo que 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 aromático facilita una reacción de oxidación más efectiva y económica. Minimizar las concentraciones de oxígeno y de compuesto aromático cerca de la parte tope superior del medio de reacción (36) puede ayudar a evitar pérdidas de oxígeno sin reaccionar y de compuesto aromático sin reaccionar a través de la salida de gas superior (40). Sin embargo, si las concentraciones de compuesto aromático y de oxígeno sin reaccionar son bajas en todo el medio de reacción (36), entonces la velocidad y/o la selectividad de oxidación se reducen. Así, se prefiere que las concentraciones de oxígeno molecular y/o del compuesto aromático sean significativamente más altas cerca de la parte tope inferior del medio de reacción (36) que cerca de la parte tope superior del medio de reacción (36).

Asimismo, las relaciones L:D y H:W elevadas hacen que la presión en la parte tope inferior del medio de reacción (36) sea sustancialmente mayor que la presión en la parte tope 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 tope inferior del recipiente promueve mayor solubilidad y transferencia de masas del oxígeno de lo que de otro modo se alcanzaría para temperaturas y presiones de cabeza comparables en los reactores superficiales. Así, la reacción de oxidación se puede llevar a cabo a temperaturas inferiores de las que se requerirían en un recipiente más superficial. Cuando el reactor de oxidación primaria (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 velocidades de transferencia de masas de oxígeno iguales o superiores presenta 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 mayor 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 procedimientos convencionales de oxidación a alta temperatura.

Durante la oxidación primaria en el reactor (20), se prefiere que la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (36) se mantenga en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 150 a 170 °C. La presión de cabeza sobre el medio de reacción (36) se mantiene preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bar gauge (barg), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 barg, y lo más preferentemente en el intervalo de 4 a 8 barg. Preferentemente, la diferencia de presión entre la parte tope superior del medio de reacción (36) y la parte tope inferior del medio de reacción (36) está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 bar, más preferentemente la diferencia de presión está en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3 bar, y lo más preferentemente la diferencia de presión es de 1 a 2 bar. Aunque en general se prefiere que la presión de cabeza sobre el medio de reacción (36) se mantenga 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 la presión de cabeza es pulsada, se prefiere que las presiones pulsadas estén comprendidas entre aproximadamente el 60 y aproximadamente el 140 por ciento de la presión superior en estado estacionario indicada en el presente documento, más preferentemente entre aproximadamente el 85 y aproximadamente el 115 por ciento de la presión superior en estado estacionario indicada en el presente documento, y lo más preferentemente entre el 95 y el 105 por ciento de la presión superior en estado estacionario indicada en el presente documento.

Una ventaja adicional de la alta relación L:D de la zona de reacción (28) es que puede contribuir a un aumento en la velocidad superficial media del medio de reacción (36). El término "velocidad superficial" y "velocidad de gas superficial", tal como se usa en el presente documento en referencia al medio de reacción (36), denotará la velocidad de flujo volumétrica de la fase gaseosa del medio de reacción (36) en una elevación en el reactor dividida por el área en sección transversal horizontal del reactor para esa elevación. El aumento en la velocidad superficial proporcionado por la alta relación L:D de la zona de reacción (28) puede promover el mezclado local y aumentar la retención de gas del medio de reacción (36). Las velocidades superficiales promediadas en el tiempo del medio de reacción (36) a un cuarto de la altura, media altura, y/o tres cuartos de la altura del medio de reacción (36) son preferentemente mayores que aproximadamente 0,3 metros por segundo, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 metros por segundo, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4 metros por segundo, y lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 3 metros por segundo.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, la sección de desacoplamiento (26) del reactor de oxidación primaria (20) es simplemente una parte ensanchada de la cubierta del recipiente (22) situada inmediatamente encima de la sección de reacción (24). La sección de desacoplamiento (26) reduce la velocidad de la fase gaseosa de flujo ascendente en el reactor de oxidación primaria (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 eliminación 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).

5 La sección de desacoplamiento (26) incluye preferentemente una pared de transición generalmente frustocónica (54), una pared lateral ancha generalmente cilíndrica (56), y un cabezal superior (58). El extremo inferior estrecho de la pared de transición (54) está acoplado a la parte tope 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 tope inferior de la pared lateral ancha (56). Se prefiere que la pared de transición (54) se extienda hacia arriba y hacia el exterior de su extremo inferior estrecho en un ángulo en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 grados desde la vertical, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 grados desde la vertical, y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 45 grados desde la vertical. La pared lateral ancha (56) tiene un diámetro máximo "X" que es generalmente mayor que el diámetro máximo "D" de la sección de reacción (24), aun cuando la parte superior de la sección de reacción (24) tiene un diámetro menor que el diámetro máximo global de la sección de reacción (24), entonces X puede ser en realidad menor que D. En una realización preferida de la presente invención, la relación entre el diámetro de la pared lateral ancha (56) y el diámetro máximo de la sección de reacción (24) "X:D" está en el intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 4:1, lo más preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 2:1. El cabezal superior (58) está acoplado a la parte tope superior de la pared lateral ancha (56). El cabezal superior (58) es preferentemente un elemento cabecero 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 una cónica. La zona de desacoplamiento (30) tiene una altura máxima "Y" medida desde la parte tope superior (50) de la zona de reacción (28) a la parte más superior de la zona de desacoplamiento (30). La relación entre la longitud de la zona de reacción (28) y la altura de la zona de desacoplamiento (30) "L:Y" está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 24:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 20:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 4:1 a 16:1.

En referencia ahora a las FIG. 1-5, a continuación, se expondrán en mayor detalle el lugar y la configuración del rociador de oxidante (34). Las FIG. 2 y 3 muestran que el rociador de oxidante (34) puede incluir un elemento anular (60) y un par de conductos de entrada de oxidante (64a, b). Convenientemente, estos conductos de entrada de oxidante (64a, b) pueden entrar en el recipiente en una elevación por encima del elemento anular (60) y después girar hacia abajo tal como se muestra en la FIG. 2. Alternativamente, un conducto de entrada de oxidante puede entrar en el recipiente por debajo del elemento anular (60) o aproximadamente en el mismo plano horizontal que el elemento anular (60). Cada conducto de entrada de oxidante (64a, b) incluye un primer extremo acoplado a una entrada de oxidante (66a, b) respectiva formada en la cubierta del recipiente (22) y un segundo extremo acoplado de forma fluida con el elemento anular (60). El elemento anular (60) está formado preferentemente por conductos, más preferentemente por una pluralidad de secciones de conducto rectas, y lo más preferentemente por una pluralidad de secciones de tubería rectas, acopladas rígidamente entre sí para formar un anillo poligonal tubular. Preferentemente, el elemento anular (60) está formado por al menos 3 secciones de tubería rectas, más preferentemente por de 6 a 10 secciones de tubería, y lo más preferentemente por 8 secciones de tubería. En consecuencia, cuando el elemento anular (60) está formado por 8 secciones de tubería, tiene una configuración generalmente octogonal. Se prefiere que las secciones de tubería que conforman los conductos de entrada de oxidante (64a, b) y el elemento anular (60) tengan un diámetro nominal mayor que aproximadamente 0,1 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,25 a 1 metros. Como tal vez se ilustra mejor en la FIG. 3, se prefiere que no se forme sustancialmente ninguna abertura en la parte superior del anillo del rociador (60).

Como tal vez se ilustra mejor en las FIG. 4 y 5, la parte tope inferior del anillo del rociador de oxidante (60) presenta una pluralidad de aberturas de oxidante (68). Las aberturas de oxidante (68) están configuradas preferentemente de tal manera que al menos aproximadamente el 1 por ciento del área abierta total definida por las aberturas de oxidante (68) está situada por debajo de la línea central (64) (FIG. 5) del elemento anular (60), donde la línea central (64) está situada en la elevación del centroide volumétrico del elemento anular (60). Más preferentemente, al menos aproximadamente el 5 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está situada por debajo de la línea central (64), con al menos aproximadamente el 2 por ciento del área abierta total definida por las aberturas (68) que evacuan la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente en aproximadamente 30 grados de la vertical. Aún más preferentemente, al menos aproximadamente el 20 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está situada por debajo de la línea central (64), con al menos aproximadamente el 10 por ciento del área abierta total definida por las aberturas (68) que evacuan la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente en 30 grados desde la vertical. Lo más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está situada por debajo de la línea central (64), con al menos aproximadamente el 40 por ciento del área abierta total definida por las aberturas (68) que evacua la corriente de oxidante en una dirección

generalmente descendente en 30 grados desde la vertical. La fracción del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) que están situadas por encima de la línea central (64) es preferentemente menor que aproximadamente el 75 por ciento, más preferentemente menor que aproximadamente el 50 por ciento, aún más preferentemente menor que aproximadamente el 25 por ciento, y lo más preferentemente inferior al 5 por ciento.

Tal como se ilustra en las FIG. 4 y 5, las aberturas de oxidante (68) incluyen aberturas descendentes (68a) y aberturas oblicuas (68b). Las aberturas descendentes (68a) están configuradas para evacuar la corriente de oxidante generalmente hacia abajo en un ángulo en aproximadamente 30 grados desde la vertical, más preferentemente en aproximadamente 15 grados desde la vertical, y lo más preferentemente en 5 grados desde la vertical. En referencia ahora a la FIG. 5, las aberturas oblicuas (68b) están configuradas para evacuar la corriente de oxidante generalmente hacia el exterior y hacia abajo en un ángulo "A" que está en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 grados desde la vertical, más preferentemente el ángulo A está en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 grados desde la vertical, y lo más preferentemente el ángulo A está en el intervalo de 40 a 50 grados desde la vertical.

Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas de oxidante (68) tengan aproximadamente el mismo diámetro. El diámetro de las aberturas de oxidante (68) está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 milímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 120 milímetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 8 a 60 milímetros. El número total de aberturas de oxidante (68) en el elemento anular (60) se selecciona de manera que cumpla los criterios de caída de baja presión detallados más adelante. Preferentemente, el número total de aberturas de oxidante (68) formadas en el elemento anular (60) es al menos aproximadamente 10, más preferentemente el número total de aberturas de oxidante (68) está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200, y lo más preferentemente el número total de aberturas de oxidante (68) está en el intervalo de 40 a 100.

Aunque las FIG. 1-5 ilustran una configuración muy específica para el rociador de oxidante (34), se señala ahora que pueden emplearse una variedad de configuraciones de rociador de oxidante para conseguir las ventajas descritas en el presente documento. Por ejemplo, un rociador de oxidante no debe tener necesariamente la configuración de elemento anular octogonal ilustrado en las FIG. 1-5. Al contrario, es posible que un rociador de oxidante se forme en cualquier configuración de conducto(s) de flujo que empleen una pluralidad de aberturas separadas para evacuar la corriente de oxidante. El tamaño, el número y la dirección de evacuación de las aberturas de oxidante en el conducto de flujo están preferentemente dentro de los intervalos indicados anteriormente. Además, el rociador de oxidante está configurado preferentemente para proporcionar la distribución azimutal y radial de oxígeno molecular descrita anteriormente.

Con independencia de la configuración específica del rociador de oxidante (34), se prefiere que el rociador de oxidante esté configurado físicamente y funcione de manera que minimice la caída de presión asociada con la evacuación de la corriente de oxidante fuera del/de los conducto(s) de flujo, a través de las aberturas de oxidante, y en la zona de reacción. Dicha caída de presión se calcula como la presión estática promediada en el tiempo de la corriente de oxidante dentro del conducto de flujo en las entradas de oxidante (66a, b) del rociador de oxidante menos la presión estática promediada en el tiempo en la zona de reacción en la elevación donde la mitad de la corriente de oxidante se introduce por encima de esa posición vertical y la mitad de la corriente de oxidante se introduce por debajo de esa posición vertical. En una realización preferida de la presente invención, la caída de presión promediada en el tiempo asociada con la evacuación de la corriente de oxidante desde el rociador de oxidante es menor que aproximadamente 0,3 megapascuales (MPa), más preferentemente menor que aproximadamente 0,2 MPa, aún más preferentemente menor que aproximadamente 0,1 MPa, y lo más preferentemente menor que 0,05 MPa.

Opcionalmente, se puede proporcionar un flujo continuo o intermitente hasta el rociador de oxidante (34) con un líquido (por ejemplo, ácido acético, agua, y/o para-xileno) para prevenir la incrustación de sólidos en el rociador de oxidante. Cuando se emplea dicho flujo líquido, se prefiere hacer pasar una cantidad efectiva del líquido (es decir, no solo la cantidad menor de gotas de líquido que podría estar presente naturalmente en la corriente de oxidante) a través del rociador de oxidante y fuera de las aberturas de oxidante durante al menos un periodo de más de un minuto cada día. Cuando se evacua un líquido de forma continua o periódica desde el rociador de oxidante (34), se prefiere que la relación promediada en el tiempo entre la velocidad de flujo de masa del líquido a través del rociador de oxidante y la velocidad de flujo de masa del oxígeno molecular a través del rociador de oxidante esté en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 30:1, o en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1, o incluso en el intervalo de 0,2:1 a 1:1.

En 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 denominarse también 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 los reactores de columna de burbujas convencionales es no aireada.

Se ha descubierto que minimizar la cantidad de zonas no aireadas en un medio de reacción sometido a oxidación en un reactor de columna de burbujas puede minimizar la generación de ciertos tipos de impurezas 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 realización, la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un reactor de columna de burbujas configurado y accionado de tal manera que se minimiza la fracción de volumen del medio de reacción con bajos valores de retención de gas. Esta minimización de zonas no aireadas puede cuantificarse distribuyendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción en 2.000 cortes horizontales discretos de volumen uniforme. Con la excepción de los cortes horizontales más altos y más bajos, cada corte horizontal es un volumen discreto unido en los lados por la pared lateral del reactor y unido en la parte superior y la parte tope inferior por planos horizontales imaginarios. El corte horizontal más alto está unido a la parte inferior por un plano horizontal imaginario y en la parte tope superior por la superficie superior del medio de reacción. El corte horizontal más bajo está unido en la parte superior por un plano horizontal imaginario y en la parte inferior por el extremo inferior del recipiente. Una vez que el medio de reacción se ha distribuido teóricamente en 2.000 cortes horizontales discretos de igual volumen, se puede determinar la retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte horizontal. Cuando se emplea este procedimiento de cuantificación de la cantidad de zonas no aireadas, se prefiere que el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de menos de 0,1 sea de menos de 30, más preferentemente de menos de 15, aún más preferentemente de menos de 6, incluso más preferentemente de menos de 4, y lo más preferentemente de menos de 2. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,2 sea de menos de 80, más preferentemente de menos de 40, aún más preferentemente de menos de 20, incluso más preferentemente de menos de 12, y lo más preferentemente de menos de 5. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,3 sea de menos de 120, más preferentemente de menos de 80, aún más preferentemente de menos de 40, incluso más preferentemente de menos de 20, y lo más preferentemente de menos de 15.

En referencia de nuevo a las FIG. 1 y 2, se ha descubierto que la colocación del rociador de oxidante (34) más abajo en la zona de reacción (28) ofrece varias ventajas, entre ellas la reducción de la cantidad de zonas no aireadas en el medio de reacción (36). Dada una altura "H" del medio de reacción (36), una longitud "L" de la zona de reacción (28), y un diámetro máximo "D" de la zona de reacción (28), se prefiere que una mayoría (es decir, > 50 por ciento en peso) de la corriente de oxidante se introduzca en la zona de reacción (28) en aproximadamente  $0,025H$ ,  $0,022L$ , y/o  $0,25D$  del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente, una mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28) en aproximadamente  $0,02H$ ,  $0,018L$ , y/o  $0,2D$  del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Lo más preferentemente, una mayoría de la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28) en  $0,015H$ ,  $0,013L$ , y/o  $0,15D$  del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28).

En la realización ilustrada en la FIG. 2, la distancia vertical " $Y_1$ " entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante superiores (68) del rociador de oxidante (34) es menor que aproximadamente  $0,25H$ ,  $0,022L$ , y/o  $0,25D$ , de modo que sustancialmente toda la corriente de oxidante entra en la zona de reacción (28) en aproximadamente  $0,25H$ ,  $0,022L$ , y/o  $0,25D$  del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente,  $Y_1$  es menor que aproximadamente  $0,02H$ ,  $0,018L$ , y/o  $0,2D$ . Lo más preferentemente,  $Y_1$  es menor que  $0,015H$ ,  $0,013L$ , y/o  $0,15D$ , pero mayor que  $0,005H$ ,  $0,004L$ , y/o  $0,06D$ . La FIG. 2 ilustra una línea tangente (72) en el lugar donde el borde tope inferior del cuerpo principal cilíndrico (46) de la cubierta del recipiente (22) se une con el borde tope superior del cabezal inferior elíptico (48) de la cubierta del recipiente (22). Alternativamente, el cabezal inferior (48) puede tener cualquier forma, incluida la cónica, siguiendo la línea tangente definiéndose como el borde tope inferior del cuerpo principal cilíndrico (46). La distancia vertical " $Y_2$ " entre la línea tangente (72) y la parte tope superior del rociador de oxidante (34) es preferentemente de al menos



aproximadamente 0,0012H, 0,001L, y/o 0,01D; más preferentemente de al menos aproximadamente 0,005H, 0,004L, y/o 0,05D; y lo más preferentemente de al menos 0,01H, 0,008L, y/o 0,1D. La distancia vertical "Y<sub>3</sub>" entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante inferiores (70) del rociador de oxidante (34) es preferentemente menor que aproximadamente 0,015H, 0,013L, y/o 0,15D; más preferentemente, menor que aproximadamente 0,012H, 0,01L y/o 0,1D, y lo más preferentemente menor que 0,01H, 0,008L, y/o 0,075D, pero mayor que 0,003H, 0,002L, y/o 0,025D.

Además de las ventajas proporcionadas al minimizar 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 maximizando la retención de gas de todo el medio de reacción (36). El medio de reacción (36) tiene preferentemente una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,55 a 0,70. Varios atributos físicos y operativos del reactor de oxidación primaria (20) contribuyen a la alta retención de gas expuesta anteriormente. Por ejemplo, para un tamaño de reactor y flujo de corriente de oxidante dados, la alta relación L:D de la zona de reacción (28) produce un diámetro menor que aumenta la velocidad superficial en el medio de reacción (36) que a su vez aumenta la retención de gas. Adicionalmente, se sabe que el diámetro real de una columna de burbujas y la relación L:D influyen en la retención de gas media incluso para una velocidad superficial constante dada. Asimismo, la minimización de las zonas no aireadas, en particular en la parte tope inferior de la zona de reacción (28), contribuye a un aumento en el valor de retención de gas. Lo que, es más, la presión de cabeza 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 gas divulgados en el presente documento.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, se ha descubierto que la mejora en la distribución del compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) en el medio de reacción (36) puede proporcionarse introduciendo la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) en múltiples lugares separados verticalmente. Preferentemente, la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la zona de reacción (28) a través de al menos 3 aberturas de alimentación, más preferentemente a través de al menos 4 aberturas de alimentación. Tal como se usa en el presente documento, el término "aberturas de alimentación" denotará aberturas donde la corriente de alimentación en fase líquida se evacua en la zona de reacción (28) para su mezcla con el medio de reacción (36). Se prefiere que al menos 2 de las aberturas de alimentación estén espaciadas verticalmente entre sí por al menos aproximadamente 0,5D, más preferentemente por al menos aproximadamente 1,5D, y lo más preferentemente por al menos 3D. Sin embargo, se prefiere que la abertura de alimentación más alta esté espaciada verticalmente de la abertura de oxidante más baja por no más de aproximadamente 0,75H, 0,65L, y/u 8D; más preferentemente, por no más de aproximadamente 0,5H, 0,4L, y/o 5D, y lo más preferentemente por no más de 0,4H, 0,35L, y/o 4D.

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 aromático en el medio de reacción (36) se proporciona si la mayoría de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Lo más preferentemente, al menos el 90 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Asimismo, se prefiere que al menos aproximadamente el 30 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción (28) en aproximadamente 1,5D 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 tope inferior del rociador de oxidante; sin embargo, en una realización preferida de la presente invención se contempla una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la alimentación en fase líquida se introduce en aproximadamente 2,5D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en aproximadamente 5D del lugar vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28).

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

vertical más bajo donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28).

En referencia de nuevo a la FIG. 1, en una realización de la presente invención, las entradas de alimentación (32a, b, c, d) son simplemente una serie de aberturas alineadas verticalmente a lo largo de un lado de la cubierta del recipiente (22). Estas aberturas de alimentación tienen preferentemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. El reactor de oxidación primaria (20) está equipado preferentemente con un sistema para controlar la velocidad de flujo de la corriente de alimentación en fase líquida que sale de cada abertura de alimentación. Dicho sistema de control de flujo incluye preferentemente una válvula de control de flujo individual (74a, b, c, d) para cada entrada de alimentación (32a, b, c, d) respectiva. Asimismo, se prefiere que un reactor de oxidación primaria (20) esté equipado con un sistema de control de flujo que permite que al menos una parte de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada de al menos aproximadamente 2 metros por segundo, más preferentemente de al menos aproximadamente 5 metros por segundo, aún más preferentemente de al menos aproximadamente 6 metros por segundo, y lo más preferentemente en el intervalo de 8 a 20 metros por segundo. Tal como se usa en el presente documento, el término "velocidad superficial de entrada" denota la velocidad de flujo volumétrica promediada en el tiempo de la corriente de alimentación que sale de la abertura de alimentación dividida por el área de la abertura de alimentación. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada. Lo más preferentemente, sustancialmente toda la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada.

En referencia ahora a las FIG. 6 y 7, se ilustra un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28). En esta realización, la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) en cuatro elevaciones diferentes. Cada elevación está equipada con un sistema de distribución de alimentación (76a, b, c, d) respectivo. Cada sistema de distribución de alimentación (76) incluye un conducto de alimentación principal (78) y un colector (80). Cada colector (80) se proporciona con al menos dos salidas (82,84) acopladas con conductos de inserción (86,88) respectivos, que se extienden en la zona de reacción (28) de la cubierta del recipiente (22). Cada conducto de inserción (86,88) presenta una abertura de alimentación (87,89) respectiva para evacuar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). Las aberturas de alimentación (87,89) tienen preferentemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. Se prefiere que las aberturas de alimentación (87,89) de cada sistema de distribución de alimentación (76a, b, c, d) sean diametralmente opuestas de manera que la corriente de alimentación se introduzca en la zona de reacción (28) en direcciones opuestas. Además, se prefiere que las aberturas de alimentación (86,88) diametralmente opuestas de sistemas de distribución de alimentación (76) adyacentes estén orientadas en 90 grados de rotación entre sí. En funcionamiento, la corriente de alimentación en fase líquida se carga en el conducto de alimentación principal (78) y posteriormente entra en el colector (80). El colector (80) distribuye la corriente de alimentación de manera uniforme para la introducción simultánea en lados opuestos del reactor (20) a través de las aberturas de alimentación (87,89).

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

Las FIG. 9-11 ilustran un sistema de distribución de alimentación alternativo (100). El sistema de distribución de alimentación (100) introduce la corriente de alimentación en fase líquida en una pluralidad de lugares separados verticalmente y separados lateralmente sin requerir múltiples penetraciones en la pared lateral del reactor de oxidación primaria (20). El sistema de introducción de alimentación (100) incluye generalmente un único conducto de entrada (102), un cabezal (104), una pluralidad de tubos de distribución rectos (106), un mecanismo de soporte lateral (108), y un mecanismo de soporte vertical (110). El conducto de entrada (102) penetra en la pared lateral del cuerpo principal (46) de la cubierta del recipiente (22). El conducto de entrada (102) está acoplado de forma fluida al cabezal (104). El cabezal (104) distribuye la corriente de alimentación recibida del conducto de entrada (102) de manera uniforme entre los tubos de distribución rectos (106). Cada tubo de distribución (106) tiene una pluralidad de aberturas de alimentación separadas verticalmente (112a, b, c, d) para evacuar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). El mecanismo de soporte lateral (108) está acoplado a cada tubo de distribución (106) e inhibe el movimiento lateral relativo de los tubos de distribución (106). El mecanismo de soporte vertical (110) está

acoplado preferentemente al mecanismo de soporte lateral (108) y a la parte tope superior del rociador de oxidante (34). El mecanismo de soporte vertical (110) inhibe sustancialmente el movimiento vertical de los tubos de distribución (106) en la zona de reacción (28). Se prefiere que las aberturas de alimentación (112) tengan sustancialmente los mismos diámetros de menos de aproximadamente 50 milímetros, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 milímetros, y lo más preferentemente de 4 a 15 milímetros. El espaciado vertical de las aberturas de alimentación (112) del sistema de distribución de alimentación (100) ilustrado en las FIG. 9-11 puede ser sustancialmente el mismo que el descrito anteriormente con referencia al sistema de distribución de alimentación de la FIG. 1. Opcionalmente, las aberturas de alimentación pueden ser toberas alargadas en lugar de simples orificios. Opcionalmente, puede haber uno o más aparatos de desviación de flujo fuera del conducto de flujo y en la trayectoria de fluidos de ahí derivados hasta el medio de reacción. Opcionalmente, se puede dimensionar una abertura cerca del tope inferior de un conducto de flujo para purgar sólidos desde el interior del sistema de distribución de alimentación en fase líquida, ya sea continua o intermitentemente. Opcionalmente, se pueden usar dispositivos mecánicos como ensamblajes de trampilla, válvulas de comprobación, válvulas de rebosamiento, válvulas motorizadas y similares bien para evitar la entrada de sólidos durante condiciones operativas alteradas o para evacuar sólidos acumulados en el sistema de distribución de alimentación en fase líquida.

Se ha descubierto que los patrones de flujo del medio de reacción en muchos reactores de columna de burbujas pueden permitir una distribución azimutal desigual del compuesto aromático en el medio de reacción, especialmente cuando el compuesto aromático se introduce principalmente a lo largo de un lado del medio de reacción. Tal como se usa en el presente documento, el término "azimutal" denotará un ángulo o espaciado alrededor del eje de elongación recto de la zona de reacción. Tal como se usa en el presente documento, "recto" significará en 45° de la vertical. En una realización de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene el compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) se introduce en la zona de reacción a través de una pluralidad de aberturas de alimentación separadas azimutalmente. Estas aberturas de alimentación separadas azimutalmente pueden ayudar a prevenir regiones de concentraciones excesivamente altas y excesivamente bajas de compuesto aromático en el medio de reacción. Los diversos sistemas de introducción de alimentación ilustrados en las FIG. 6-11 son ejemplos de sistemas que proporcionan un espaciado azimutal apropiado de las aberturas de alimentación.

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

En una realización preferida de la presente invención, no más de aproximadamente el 80 por ciento en peso del compuesto aromático se evacua en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Más preferentemente, no más de aproximadamente el 60 por ciento en peso del compuesto aromático se evacua en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Lo más preferentemente, no más del 40 por ciento en peso del compuesto aromático se evacua en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Estos parámetros para la distribución azimutal del compuesto aromático se miden cuando los cuadrantes azimutales están orientados azimutalmente de tal manera que se evacua la máxima cantidad posible de compuesto aromático en uno de los cuadrantes azimutales. Por ejemplo, si toda la corriente de alimentación se evacua en el medio de reacción a través de dos aberturas de alimentación que están separadas azimutalmente entre sí por 89 grados, a fin de determinar la distribución azimutal en cuatro cuadrantes azimutales, se evacua el 100 por ciento en peso de la corriente de alimentación en el medio de reacción en un único cuadrante azimutal dado que los cuadrantes azimutales pueden estar orientados azimutalmente de tal manera que ambas aberturas de alimentación están situadas en un único cuadrante azimutal.

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

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

En otra realización, se prefiere que poca o ninguna cantidad del compuesto aromático se introduzca en el centro de la zona de reacción (28). Por tanto, como se ilustra en la FIG. 8, la zona de alimentación radial preferida (FZ) puede tomar la forma de un anillo recto teórico centrado en la zona de reacción (28), que tiene un diámetro exterior D<sub>o</sub> de 0,9D, y que tiene un diámetro interior D<sub>i</sub> de 0,2D. Así, en esta realización, un cilindro interior (IC) que tiene un diámetro de 0,2D es "recortado" del centro de la zona de alimentación radial preferida (FZ). Se prefiere que poca o ninguna cantidad del compuesto aromático se introduzca en la zona de reacción (28) a través de aberturas de alimentación situadas en este cilindro interno (IC).

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

Aunque los cuadrantes azimutales teóricos y la zona de alimentación radial preferida teórica ilustrados en las FIG. 7 y 8 se describen con referencia a la distribución de la corriente de alimentación en fase líquida, se ha descubierto que una distribución azimutal y radial adecuada de la corriente de oxidante en fase gaseosa puede proporcionar también algunas ventajas. Así, en una realización, la descripción de la distribución azimutal y radial de la corriente de alimentación en fase líquida, proporcionada anteriormente, se aplica también a la manera en que la corriente de oxidante en fase gaseosa se introduce en el medio de reacción (36).

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

Aunque las FIG. 12 y 13 ilustran el recipiente de reacción interno (210) completamente dispuesto en el recipiente de reacción externo (206), es posible que el recipiente de reacción interno (210) esté dispuesto solo parcialmente en el recipiente de reacción externo (206). Sin embargo, se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 90, 95, o 100 por ciento de la altura del recipiente de reacción interno (210) esté situado en el recipiente de reacción externo (206). Además, se prefiere que una parte de cada recipiente de reacción se eleve por encima de una parte del otro recipiente de reacción en al menos aproximadamente 0,01, 0,2, 1, o 2 veces el diámetro máximo del recipiente de reacción externo.

En una realización preferida, cada uno de los recipientes de reacción externo e interno (206 y 210) incluyen una pared lateral recta respectiva que tiene una configuración generalmente cilíndrica. Preferentemente, las paredes laterales rectas de los recipientes de reacción externo e interno (206 y 210) son sustancialmente concéntricas y definen un anillo intermedio. El recipiente de reacción interno (210) queda sujeto verticalmente por el recipiente de reacción externo (206), preferentemente principalmente por medio de soportes rectos entre las partes inferiores de los respectivos recipientes. Asimismo, el recipiente de reacción interno (210) puede quedar sujetado por el recipiente de reacción externo (206) a través de una pluralidad de elementos de soporte laterales (214) que se extienden entre la pared lateral recta de los recipientes de reacción externo e interno (206 y 210). Preferentemente, dichos elementos de soporte laterales (214) tienen una configuración no incrustante de mínima superficie plana orientada hacia arriba, como se definía anteriormente.

Aunque se prefiere que la pared lateral recta del recipiente de reacción interno (210) sea sustancialmente cilíndrica, se posible que ciertas partes de la pared lateral recta del recipiente de reacción interno (210) sean cóncavas con respecto a una parte adyacente de la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, cualquier parte de la pared

lateral recta del recipiente de reacción interno (210) que sea cóncava con respecto a una parte adyacente de la segunda zona de reacción (218) cuenta como menos de aproximadamente el 25, 10, 5 o 0,1 por ciento del área superficial total de la pared lateral recta del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, la relación entre la altura máxima de la pared lateral recta del recipiente de reacción interno (210) y la altura máxima de la pared lateral recta del recipiente de reacción externo (206) está en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,8:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,3:1 a 0,7:1.

El recipiente de reacción externo (206) define en sí una primera zona de reacción (216), mientras que el recipiente de reacción interno (210) define en sí una segunda zona de reacción (218). Preferentemente, los recipientes de reacción externo e interno (206 y 210) están alineados verticalmente de tal manera que el centroide volumétrico de la segunda zona de reacción (218) está desplazado horizontalmente respecto al centroide volumétrico de la primera zona de reacción (216) menos de aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1, o 0,01 veces el diámetro horizontal máximo de la primera zona de reacción (216). Preferentemente, la relación entre el área en sección transversal horizontal máxima de la primera zona de reacción (216) y la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,75:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,5:1, lo más preferentemente en el intervalo de 0,05:1 a 0,3:1. Preferentemente, la relación entre el área en sección transversal horizontal de la segunda zona de reacción (218) y el área en sección transversal horizontal del anillo definido entre los recipientes de reacción externo e interno (206 y 210) es al menos aproximadamente 0,02:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 2:1, y lo más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:1, donde el área en sección transversal se mide a un  $\frac{1}{4}$  de la altura,  $\frac{1}{2}$  de la altura, y/o  $\frac{3}{4}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 70, 90, o 100 por ciento del volumen de la segunda zona de reacción (218) está situado en el recipiente de reacción externo (206). Preferentemente, la relación entre el volumen de la primera zona de reacción (216) y el volumen de la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 8:1 a 30:1. Preferentemente, la primera zona de reacción (216) tiene una relación entre la altura vertical máxima y el diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1, más preferentemente de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 20:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 9:1 a 15:1. Preferentemente, la segunda zona de reacción (218) tiene una relación entre la altura vertical máxima y el diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 30:1. Preferentemente, el diámetro horizontal máximo de la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 metros, lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 3 metros. Preferentemente, la altura vertical máxima de la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 30 metros. Preferentemente, la relación entre el diámetro horizontal máximo de la segunda zona de reacción (218) y el diámetro horizontal máximo de la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,8:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,6:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,2:1 a 0,5:1. Preferentemente, la relación entre la altura vertical máxima de la segunda zona de reacción (218) y la altura vertical máxima de la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 1:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,3:1 a 0,8:1. Cualquier parámetro (por ejemplo, altura, anchura, área, volumen, posición horizontal relativa, y posición vertical relativa) especificado en el presente documento para el recipiente de reacción externo (206) y accesorios se interpreta también como aplicable a la primera zona de reacción (216) definida por el recipiente de reacción externo (206), y a la inversa. Además, cualquier parámetro especificado en el presente documento para el recipiente de reacción interno (210) y accesorios se interpreta también como aplicable a la segunda zona de reacción (218) definida por el recipiente de reacción interno (210), y a la inversa.

Durante el funcionamiento del reactor de oxidación (200), un medio de reacción multifase (220) primero se somete a oxidación en la primera zona de reacción (216) y después se somete a oxidación en la segunda zona de reacción (218). Así, durante un funcionamiento normal, una primera parte del medio de reacción (220a) está situada en la primera zona de reacción (216), mientras que una segunda parte del medio de reacción (220b) está situada en la segunda zona de reacción (218). Tras su procesamiento en la segunda zona de reacción (218), una fase en suspensión (es decir, fases líquida y sólida) del medio de reacción (220b) se retira de la segunda zona de reacción (218) y se evacua del reactor de oxidación (200) a través de la salida de suspensión (222) para su posterior procesamiento descendente.

El reactor interno (204) comprende preferentemente al menos una abertura de gas interna que permite vaciar oxígeno molecular adicional en la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, una pluralidad de aberturas de gas internas se define mediante el rociador de oxidante interno (212). Las descripciones del rociador de oxidante (34) de las FIG. 1-5 también son aplicables al rociador de oxidante interno (212) para tamaños y configuraciones de conducto, tamaños y configuración de aberturas, caída de la presión operativa, y flujos líquidos. Con notable distinción, se prefiere situar el rociador de oxidante (212) relativamente más alto a fin de usar una parte inferior del recipiente de reacción interno (210) como zona de desaireación. Por ejemplo, las realizaciones descritas en el presente documento para la oxidación de para-xileno para formar TPA proporcionan una velocidad de reacción espacio-tiempo considerablemente reducida cerca del tope inferior de la segunda zona de reacción (218), y esto mitiga los efectos de la desaireación en la formación de impurezas. El recipiente de reacción interno (210) tiene una altura máxima "H<sub>i</sub>". Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95, o 100 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas esté separado al menos 0,05H<sub>i</sub>, 0,1H<sub>i</sub>, o 0,25H<sub>i</sub> respecto al tope superior del recipiente de reacción interno (210). También se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95, o 100 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas esté separado al menos aproximadamente 0,5H<sub>i</sub>, 0,25H<sub>i</sub>, o 0,1H<sub>i</sub> por encima del tope inferior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 95, o 100 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas está separado al menos aproximadamente 1, 5, o 10 metros respecto al tope superior del recipiente de reacción interno (210) y al menos aproximadamente 0,5, 1, o 2 metros desde el tope inferior del recipiente de reacción interno (210). Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95, o 100 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas se comunique directamente con la segunda zona de reacción (218) y no se comunique directamente con la primera zona de reacción (216). Tal como se usa en el presente documento, el término "área abierta" denota el área superficial mínima (plana o no plana) que cerraría una abertura.

En general, la manera en que las corrientes de alimentación, oxidante, y reflujo se introducen en el reactor externo (202) y la manera en que el reactor externo (202) es operado son sustancialmente las mismas que se describen anteriormente en referencia al reactor de oxidación primaria (20) de las FIG. 1-11. Sin embargo, una diferencia entre el reactor externo (202) (FIG. 12 y 13) y el reactor de oxidación primaria (20) (FIG. 1-11) es que el reactor externo (202) no incluye una salida que permita a la fase en suspensión del medio de reacción (220a) ser evacuada directamente del recipiente de reacción externo (206) para su procesamiento flujo abajo. En su lugar, el reactor de oxidación (200) requiere que la fase en suspensión del medio de reacción (220a) atraviese primero el reactor interno (204) antes de ser evacuada del reactor de oxidación (200). Tal como se menciona anteriormente, en una segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204), el medio de reacción (220b) está sujeto a oxidación adicional para ayudar a purificar las fases líquida y/o sólida del medio de reacción (220b).

En un procedimiento donde el para-xileno se introduce en la zona de reacción (216), la fase líquida del medio de reacción (220a) que existe la primera zona de reacción (216) y entra en la segunda zona de reacción (218) normalmente contiene al menos algo de ácido para-toluico. Se prefiere que una parte sustancial del ácido para-toluico que entra en la segunda zona de reacción (218) se oxide en la segunda zona de reacción (218). Así, se prefiere que la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220b) existente en la segunda zona de reacción (218) sea inferior a la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220b) existente en la segunda zona de reacción (218) es menor que aproximadamente el 50, 10, o 5 por ciento de la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218) es al menos aproximadamente 250 ppm en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 6.000 ppm en peso, y lo más preferentemente en el intervalo de 1.000 a 4.000 ppm en peso. Preferentemente, la concentración de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción (220b) existente en la segunda zona de reacción (218) es de menos de aproximadamente 1.000, 250, o 50 ppm en peso.

El recipiente de reacción interno (210) está equipado con al menos una abertura directa que permite que el medio de reacción (220a/b) pase directamente entre la zona de reacción (216) y la segunda zona de reacción (218). Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas directas en el recipiente de reacción interno (210) estén situadas cerca del tope superior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 90, o 100 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas directas está separado menos de aproximadamente 0,5H<sub>i</sub>, 0,25H<sub>i</sub>, o 0,1H<sub>i</sub> del tope superior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 25, 10, o 1 por ciento del área abierta total definida por las aberturas directas en el recipiente de reacción interno (210) está separado más de aproximadamente 0,5, 0,25H<sub>i</sub>, o 0,1H<sub>i</sub> del tope superior del recipiente de reacción interno (210). Lo más preferentemente, la abertura directa definida por el recipiente de

reacción interno (210) es una única abertura superior (224) situada en el extremo más superior del recipiente de reacción interno (210). La relación entre la zona abierta de la abertura superior (224) y el área de sección transversal horizontal máxima de la segunda zona de reacción (218) es preferentemente de al menos aproximadamente 0,1:1, 0,2:1, o 0,5:1.

5 Durante el funcionamiento normal del reactor de oxidación (200), el medio de reacción (220) pasa de la primera zona de reacción (216), a través de la(s) abertura(s) directa(s) (por ejemplo, abertura superior (224)) al recipiente de reacción interno (210), y a la segunda zona de reacción (218). En la segunda zona de reacción (218), la fase en suspensión del medio de reacción (220b) viaja en una dirección generalmente descendente a través de la segunda zona de reacción (218), mientras que la fase gaseosa del medio de reacción (220b) viaja en una dirección generalmente ascendente. Preferentemente, el recipiente de reacción interno (210) define al menos una abertura de evacuación que permite que la fase en suspensión salga de la segunda zona de reacción (218). La fase en suspensión que sale por la abertura de evacuación del recipiente de reacción interno (210) después sale del reactor de oxidación (200) a través de la salida de suspensión (222). Preferentemente, la abertura de evacuación está situada en o cerca del tope inferior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 90, o 100 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de evacuación en el recipiente de reacción interno (210) está situado en aproximadamente  $0,5H_i$ ,  $0,25H_i$ , o  $0,1H_i$  del tope inferior del recipiente de reacción interno (210).

20 Dado que el medio de reacción (220b) se procesa en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204), se prefiere que la retención de gas del medio de reacción (220b) se reduzca a medida que la fase en suspensión del medio de reacción (220b) fluye hacia abajo a través de la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, la relación entre la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218) y el medio de reacción (220b) existente en la segunda zona de reacción (218) es al menos aproximadamente 2:1, 10:1, o 25:1. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9 metros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 metros, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,55 a 0,7. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220b) existente en la segunda zona de reacción (218) es de menos de aproximadamente 0,1, 0,05, o 0,02. Preferentemente, la relación de la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) y el medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) es mayor de aproximadamente 1:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 5:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,5:1 a 4:1, donde los valores de retención de gas se miden a cualquier altura de las primera y segunda zonas de reacción (216 y 218), a cualquier altura correspondiente de las primera y segunda zonas de reacción (216 y 218), a  $\frac{1}{4}$  de la altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218), a  $\frac{1}{2}$  de la altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218), a  $\frac{3}{4}$  de la altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218), y/o son valores medios a lo largo de todas las alturas de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218). Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo de la parte del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,55 a 0,70, donde la retención de gas se mide a cualquier altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{4}$  de la altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{2}$  de la altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{3}{4}$  de la altura de la primera zona de reacción (216), y/o es una media a lo largo de toda la altura de la primera zona de reacción (216). Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo de la parte del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,3, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,08 a 0,2, donde la retención de gas se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{4}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{2}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{3}{4}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), y/o es una media a lo largo de toda la altura de la segunda zona de reacción (218).

La temperatura del medio de reacción (220) preferentemente es aproximadamente la misma en la primera y en la segunda zonas de reacción (216 y 218). Preferentemente, dicha temperatura está en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 150 a 170 °C. Sin embargo, las diferencias de temperatura preferentemente se forman dentro de la primera zona de reacción (216), siendo las mismas que las descritas en el presente documento en referencia a la FIG 28. Preferentemente, también existen diferencias de temperatura de las mismas magnitudes dentro de la segunda zona de reacción (218) y también entre la primera zona de reacción (216) y la segunda zona de reacción (218). Estos gradientes de temperatura adicionales están relacionados con la reacción química que se produce en la segunda zona de reacción (218), la introducción de oxidante adicional en la segunda zona de reacción (218), y las presiones estáticas existentes en la segunda zona de reacción (218) en comparación con aquellas en la primera zona de reacción (216). Tal como se describe más arriba,

la retención de burbujas es preferentemente mayor en la primera zona de reacción (216) que en la segunda zona de reacción (218). Así, a elevaciones por debajo de la abertura superior (224), la presión estática en la zona de reacción (216) es mayor que en la segunda zona de reacción (218). La magnitud de esta diferencia de presión depende de la magnitud de la densidad del líquido o de la precipitación 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 más por debajo de la abertura superior (224).

En una realización, una parte del compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) introducido en el reactor de oxidación (200) se introduce directamente en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204). Sin embargo, se prefiere que al menos aproximadamente el 90, 95, 99, o 100 por ciento en moles del total del compuesto aromático introducido al reactor de oxidación (200) se introduzca en la primera zona de oxidación (216) (en lugar de en la segunda zona de oxidación (218)). Preferentemente, la relación en moles de la cantidad de compuesto aromático introducido en la primera zona de reacción (216) y la cantidad de compuesto aromático introducida en la segunda zona de reacción (218) es al menos aproximadamente 2:1, 4:1, u 8:1.

Aunque las FIG. 12 y 13 representan una configuración donde la parte del oxígeno molecular total introducido en el reactor de oxidación (200) se introduce en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204) a través del rociador de oxidante interno (212), se prefiere que la mayor parte del oxígeno molecular total introducido en el reactor de oxidación (200) se introduzca en la primera zona de reacción (216), introduciendo el equilibrio en la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, al menos aproximadamente el 70, 90, 95, o 98 por ciento en moles del total del oxígeno molecular introducido al reactor de oxidación (200) se introduce en la primera zona de oxidación (216). Preferentemente, la relación en moles entre la cantidad de oxígeno molecular introducido en la primera zona de reacción (216) y la cantidad de oxígeno molecular introducido en la segunda zona de reacción (218) es al menos aproximadamente 2:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 200:1, lo más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 100:1. Aunque es posible que algo del disolvente y/o compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) se introduzca directamente en la segunda zona de reacción (218), se prefiere que menos de aproximadamente el 10, 5, o 1 por ciento en peso de la cantidad total de disolvente y/o compuesto aromático introducido en el reactor de oxidación (200) se introduzca directamente en la segunda zona de reacción (218).

El volumen, tiempo de residencia, y la relación espacio-tiempo del medio (220a) en la primera zona de reacción (216) del recipiente de reacción externo (206) son preferentemente mayores que el volumen, el tiempo de residencia, y la relación espacio-tiempo del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) del recipiente de reacción interno (210). Por ello, la mayor parte del compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) introducido en el reactor de oxidación (200) está preferentemente oxidado en la primera zona de reacción (216). Preferentemente, al menos aproximadamente el 80, 90, o 95 por ciento en peso de todo el compuesto aromático que se oxida en el reactor de oxidación (200) se oxida en la primera zona de oxidación (216). Se prefiere que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) sea al menos aproximadamente 0,2, 0,4, 0,8, o 1 metros por segundo, donde la velocidad de gas superficial se mide a cualquier altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{4}$  de la altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{1}{2}$  de la altura de la primera zona de reacción (216), a  $\frac{3}{4}$  de la altura de la primera zona de reacción (216), y/o es una media a lo largo de toda la altura de la primera zona de reacción (216).

Aunque el medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) puede tener la misma velocidad de gas superficial que el medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216), se prefiere que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) sea menor que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218). Esta velocidad de gas superficial reducida en la segunda zona de reacción (218) es posible mediante, por ejemplo, la demanda reducida de oxígeno molecular en la segunda zona de reacción (218) comparada con la primera zona de reacción (216). Preferentemente, la relación entre la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) y el medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) es al menos aproximadamente 1,25:1, 2:1, o 5:1, donde las velocidades de gas superficiales se miden a cualquier altura de las primera y segunda zonas de reacción (216 y 218), a cualquier altura correspondiente de las primera y segunda zonas de reacción (216 y 218), a  $\frac{1}{4}$  de la altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218), a  $\frac{1}{2}$  de la altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218), a  $\frac{3}{4}$  de la altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218), y/o son valores medios a lo largo de todas las alturas de la primera y/o segunda zonas de reacción (216 y 218). Preferentemente, la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) es menor de aproximadamente 0,2, 0,1, o 0,06 metros por segundo, donde la velocidad de gas superficial se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{4}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{2}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{3}{4}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), y/o es una media a lo largo de toda la altura de la segunda zona de reacción (218). Con estas



5 velocidades de gas superficiales reducidas, se puede hacer que el flujo descendente de la fase en suspensión del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) se mueva direccionalmente hacia el flujo de pistón. Por ejemplo, durante la oxidación del para-xileno para formar TPA, el gradiente vertical relativo de la concentración en fase líquida del ácido para-toluico puede ser mucho mayor en la segunda zona de reacción (218) que en la primera zona de reacción (216). Esto es así incluso cuando la segunda zona de reacción (218) es una columna de burbujas con mezclado axial de las composiciones líquida y en suspensión. La velocidad superficial promediada en el tiempo de la fase en suspensión (sólido + líquido) y la fase líquida del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) son preferentemente menor de aproximadamente 0,2, 0,1, o 0,06 metros por segundo, donde la velocidad superficial se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{4}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{1}{2}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), a  $\frac{3}{4}$  de la altura de la segunda zona de reacción (218), y/o es una media a lo largo de toda la altura de la segunda zona de reacción (218).

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

20 Aunque es posible que algo de la fase en suspensión que sale del reactor interno (204) se recircule directamente a la primera zona de reacción (216) sin procesamiento posterior flujo abajo, se prefiere que se minimice la recirculación directa del medio de reacción (220b) de las elevaciones inferiores de la segunda zona de reacción (218) a la primera zona de reacción (216). Preferentemente, la masa del medio de reacción (220b) (fases sólida, líquida y gaseosa) que sale del 25 por ciento inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218) y se recircula directamente a la primera zona de reacción (216) sin procesamiento posterior flujo abajo es 10, 1, o 0,1 veces menor que la masa (fases sólida, líquida y gaseosa) del medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) y se somete después a procesamiento flujo abajo. Preferentemente, la masa del medio de reacción (220b) que sale del 50 por ciento inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218) y se recircula directamente a la primera zona de reacción (216) sin procesamiento posterior flujo abajo es 20, 2, o 0,2 veces menor que la masa del medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) y se somete después a procesamiento flujo abajo. Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 75, o 90 por ciento en peso de la fase líquida del medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) a través de las aberturas en el 90, 60, 50, o 5 por ciento inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218) se introduce en la primera zona de reacción (216) en 60, 20, 5, o 1 minutos después de salir de la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, la fase líquida del medio de reacción (220b) situado en la segunda zona de reacción (218) presenta un tiempo de residencia promediado en masa en la segunda zona de reacción (218) de al menos aproximadamente 1 minuto, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 minutos, lo más preferentemente en el intervalo de 5 a 30 minutos. Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 75, o 90 por ciento en peso de la fase líquida del medio de reacción (220a/b) introducido en la segunda zona de reacción (218) entra en la segunda zona de reacción (218) en el 90, 60, o 30 por ciento inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, menos de aproximadamente el 50, 75, o 90 por ciento en peso de la fase líquida total del medio de reacción (220a/b) introducido como corriente de alimentación en fase líquida en la primera zona de reacción (216) entra en la primera zona de reacción (216) en 60, 20, 5, o 1 minutos después de ser retirado de la segunda zona de reacción (218) a través de la salida de suspensión (222). Preferentemente, al menos aproximadamente el 75, 90, 95, o 99 por ciento en peso de la fase líquida del medio de reacción (220b) retirado de la segunda zona de reacción (218) sale de la segunda zona de reacción (218) a través de las aberturas en el 90, 60, 30, o 5 por ciento inferior del volumen de la segunda zona de reacción (218).

50 El diseño del reactor de oxidación reactor en reactor (200) puede variar de muchas maneras. Por ejemplo, el recipiente de reacción interno (210) puede tener una altura mayor que el recipiente de reacción externo (206) si el recipiente de reacción interno (210) se extiende por debajo del extremo inferior del recipiente de reacción externo (206). Los recipientes de reacción externo e interno (206 y 210) pueden ser cilíndricos, como se ilustra, o pueden tener otra forma. Los recipientes de reacción externo e interno (206 y 210) no necesitan ser axisimétricos, axialmente verticales, o concéntricos. La fase gaseosa que sale del reactor interno (204) se pueden enrutar por fuera del reactor de oxidación (200) sin mezclarse con el medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216). Sin embargo, por motivos de seguridad frente a la inflamabilidad, es deseable que los volúmenes de bolsas de gas atrapadas se limiten a menos de aproximadamente 10, 2, o 1 metros cúbicos. Además, la fase en suspensión que sale del reactor interno (204) no tiene por qué salir a través de una única abertura de suspensión en el tope inferior del recipiente de reacción interno (210). La fase en suspensión puede salir del reactor de oxidación (200) a través de una salida lateral en una pared lateral que contiene presión del reactor externo (202).

En referencia ahora a la FIG. 14, se ilustra un reactor de oxidación (300) que tiene una configuración del tipo reactor en reactor y diámetro gradual. El reactor de oxidación primaria (300) comprende un reactor externo (302) y un reactor interno (304). El reactor externo (302) incluye un recipiente de reacción externo (306) que tiene una sección inferior ancha (306a) y una sección superior estrecha (306b). Preferentemente, el diámetro de la sección superior estrecha (306b) es más pequeño que el diámetro de la sección inferior ancha (306a). A excepción de la configuración de diámetro gradual del recipiente de reacción externo, el reactor de oxidación (300) de la FIG. 14 está preferentemente configurado y operado sustancialmente de la misma manera que el reactor de oxidación (200) de las FIG. 12 y 13, descritas arriba.

En referencia ahora a la FIG. 15, se ilustra un sistema de reactores (400) que comprende un reactor de oxidación primaria (402) y un reactor de oxidación secundaria (404). El reactor de oxidación primaria (402) preferentemente está configurado y operado sustancialmente de la misma manera que el reactor externo (202) de las FIG. 12 y 13. El reactor de oxidación primaria (404) preferentemente está configurado y operado sustancialmente de la misma manera que el reactor externo (204) de las FIG. 12 y 13. Sin embargo, la principal diferencia entre el sistema de reactores (400) de la FIG. 15 y el reactor de oxidación (200) de las FIG. 12 y 13 es que el reactor de oxidación secundaria (404) del sistema de reactores (400) está situado fuera del reactor de oxidación primaria (402). En el sistema de reacción (400) de la FIG. 15, se emplea un conducto de entrada (405) para transferir una parte del medio de reacción (420) desde el reactor de oxidación primaria (402) al reactor de oxidación secundaria (404). Además, se usa un conducto de salida (407) para transferir gases de cabeza del tope superior del reactor de oxidación secundaria (404) al reactor de oxidación primaria (402).

Durante el funcionamiento normal del sistema de reacción (400), el medio de reacción multifase (420) primero se somete a oxidación primaria en una zona de reacción primaria (416) del reactor de oxidación primaria (402). El medio de reacción (420a) después se retira de la zona de reacción primaria (416) y se transfiere a la zona de reacción secundaria (418) a través de un conducto (405). En la segunda zona de reacción (418), las fases líquidas y/o sólida del medio de reacción (420b) se someten a oxidación adicional. Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95, o 99 por ciento en peso de las fases líquida y/o sólidas retiradas de la zona de reacción primaria (416) se procese en la zona de reacción secundaria (416). Los gases de cabeza salen por una salida de gas superior del reactor de oxidación secundaria (404) y son transferidos de regreso al reactor de oxidación primaria (402) a través de un conducto (407). Una fase en suspensión del medio de reacción (420b) sale por una salida de suspensión inferior (422) del reactor de oxidación secundaria (404) y, después, se somete a un procesamiento posterior flujo abajo.

El conducto de entrada (405) se puede unir al reactor de oxidación primaria (402) a cualquier altura. Aunque no se muestra en la FIG. 15, el medio de reacción (420) se puede bombear mecánicamente hasta la zona de reacción secundaria (418) si se desea. Sin embargo, es más preferible usar la cabeza de elevación (gravedad) para transferir el medio de reacción (420) desde la zona de reacción primaria (416) a través del conducto de entrada (405) y hasta la zona de reacción secundaria (418). En consecuencia, es preferible que el conducto de entrada (405) se conecte en un extremo al 50, 30, 20, o 10 por ciento superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción primaria (416). Preferentemente, el otro extremo del conducto de entrada (405) va unido al 30, 20, 10, o 5 por ciento superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción secundaria (418). Preferentemente, el conducto de entrada (405) se tiende en horizontal y/o inclinado hacia abajo desde el reactor de oxidación primaria (402) hacia el reactor de oxidación secundaria (404). El conducto de salida (407) puede unirse a cualquier elevación al reactor de oxidación secundaria (404), pero es preferible que el conducto de salida (407) se conecte al reactor de oxidación secundaria (404) por encima de la elevación de unión del conducto de entrada (405). Más preferentemente, el conducto de salida (407) se une al tope superior del reactor de oxidación secundaria (404). El conducto de salida (407) preferentemente se une al reactor de oxidación primaria (402) por encima de la elevación de unión del conducto de entrada (405). Más preferentemente, el conducto de salida (407) va unido al 30, 20, 10, o 5 por ciento superior de la altura y/o volumen total de la zona de reacción primaria (416). Preferentemente, el conducto de salida (407) se tiende en horizontal y/o inclinado hacia arriba desde el reactor de oxidación secundaria de reacción (404) hacia el reactor de oxidación primaria (402). Aunque no se muestra en la FIG. 15, el conducto de salida (407) también se puede unir directamente al conducto de salida de gas que retira el efluente gaseoso del tope superior del reactor de oxidación primaria (402). La extensión superior de la zona de reacción secundaria (416) puede estar por encima o por debajo de la extensión superior de la zona de reacción primaria (418). Más preferentemente, la extensión superior de la zona de reacción primaria (416) está entre 10 metros por encima y 50 metros por debajo, 2 metros por debajo a 40 metros por debajo, o 5 metros por debajo a 30 metros por debajo de la extensión superior de la zona de reacción secundaria (418). La salida de suspensión inferior (422) puede salir desde cualquier elevación del reactor de oxidación secundaria (404), pero es preferible que la salida de suspensión inferior (422) se conecte al reactor de oxidación secundaria (404) por debajo de la elevación de unión del conducto de entrada (405). El punto de unión de la salida de suspensión inferior (422) más preferentemente está ampliamente separada en elevación del punto de unión del conducto de entrada (405), estando las dos uniones separadas por al menos aproximadamente el 50, 70, 90, o 95 por ciento de la altura de la zona de reacción secundaria (418). Lo más

preferentemente, la salida de suspensión inferior (422) se une al tope inferior del reactor de oxidación secundaria (404) como se ilustra en la FIG. 15. La extensión inferior de la zona de reacción secundaria (418) puede estar elevada por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona de reacción primaria (416). Más preferentemente, la extensión inferior de la zona de reacción primaria (416) se eleva aproximadamente 40, 20, 5, o 2 metros por encima o por debajo de la extensión inferior de la zona de reacción secundaria (418).

Cualquier parámetro (por ejemplo, altura, anchura, área, volumen, posición horizontal relativa, y posición vertical relativa) especificado en el presente documento para el reactor de oxidación primaria (402) y accesorios se interpreta también como aplicable a la zona de reacción primaria (416) definida por el reactor de oxidación primaria (402), y a la inversa. Cualquier parámetro especificado en el presente documento para el reactor de oxidación secundaria (404) y accesorios se interpreta también como aplicable a la zona de reacción secundaria (418) definida por el reactor de oxidación secundaria (404), y a la inversa.

Tal como se menciona anteriormente, se prefiere que el reactor de oxidación secundaria (404) se sitúe fuera del reactor de oxidación primaria (402). Preferentemente, el reactor de oxidación secundaria (404) se sitúa a lo largo del reactor de oxidación primaria (402) (es decir, al menos una parte de los reactores de oxidación primaria y secundaria (402 y 404) comparten una elevación común). La zona de reacción primaria (416) del reactor de oxidación primaria (402) tiene un diámetro máximo " $D_p$ ". El centroide volumétrico de la zona de reacción secundaria (418) preferentemente está separado horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción primaria (416) por al menos aproximadamente  $0,5D_p$ ,  $0,75D_p$ , o  $1,0D_p$  y por menos de aproximadamente  $30D_p$ ,  $10D_p$ , o  $3D_p$ .

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

La configuración y el funcionamiento del sistema de reactores (500) (FIG. 16) preferentemente es sustancialmente la misma que la configuración y del sistema de reactores (400) (FIG. 15). Sin embargo, en el sistema de reactores (500), la pared lateral recta del reactor de oxidación primaria (502) define al menos una abertura ampliada (505) que permite la transferencia del medio de reacción (520) de la zona de reacción primaria (516) a la zona de reacción secundaria (518), al tiempo que simultáneamente permite la transferencia de la fase gaseosa desacoplada de la zona de reacción secundaria (518) a la zona de reacción primaria (516). Preferentemente, la zona abierta de la abertura ampliada (505) dividida por el área de sección transversal horizontal máxima de la parte recta de la zona de reacción secundaria (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 2, 0,02 a 0,5, o 0,04 a 0,2. La zona de reacción primaria (516) del reactor de oxidación primaria (502) tiene una altura máxima " $H_p$ ". Se prefiere que el centro del área de la abertura ampliada (505) esté separado verticalmente al menos aproximadamente  $0,1H_p$ ,  $0,2H_p$ , o  $0,3H_p$  del tope superior y/o del tope inferior de la zona de reacción primaria (516).

En referencia ahora a la FIG. 17, con el fin de cuantificar los gradientes de concentración de reactivos que existen en el medio de reacción primaria durante la oxidación en el reactor de oxidación primaria, el volumen completo del medio de reacción primaria puede dividirse teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen. La FIG. 17 ilustra el concepto de división del medio de reacción primaria en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen. Con la excepción de los cortes horizontales más alto y más bajo, cada corte horizontal es un volumen discreto delimitado en el tope superior e inferior por planos horizontales imaginarios y delimitado en sus laterales por la pared del reactor. El corte horizontal más alto está unido en el tope inferior por un plano horizontal imaginario y en el tope superior por la superficie superior del medio de reacción primaria. El corte horizontal más bajo está unido en el tope superior por un plano horizontal imaginario y en el tope inferior por el tope inferior de la cubierta del recipiente. Una vez que el medio de reacción primaria ha sido dividido teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se puede determinar 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 se puede calcular 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 primaria se divide teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se identifica un corte horizontal  $O_2$ -máx como el que tiene la máxima concentración de oxígeno de los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal  $O_2$ -mín como el que tiene la mínima concentración de oxígeno de los cortes horizontales situados por encima del corte horizontal  $O_2$ -máx. Las concentraciones de oxígeno de los cortes horizontales se miden en la fase gaseosa del medio de reacción primaria en una base húmeda en moles promediada en el tiempo y promediada en

volumen. Se prefiere que la relación entre la concentración de oxígeno del corte horizontal O<sub>2</sub>-máx y la concentración de oxígeno del corte horizontal O<sub>2</sub>-mín esté en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 4:1 a 10:1.

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

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

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

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

50 Normalmente, el corte horizontal AR-máx estará situado cerca del tope inferior del medio de reacción primaria, mientras que el corte horizontal AR-mín estará situado cerca del tope superior del medio de reacción primaria. Preferentemente, el corte horizontal AR-mín es uno de los 5 cortes horizontales más superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal AR-mín es el más superior de los 30 cortes horizontales discretos, como se ilustra en la FIG. 17. Preferentemente, el corte horizontal AR-máx es uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal AR-máx es uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 26 ilustra el corte horizontal AR-máx como el quinto corte horizontal desde el tope inferior del reactor. Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales AR-mín y AR-máx sean de al menos aproximadamente 2W, donde "W" es la anchura máxima del medio de reacción primaria. Más preferentemente, el espaciado vertical entre los cortes horizontales AR-mín y AR-máx es al menos aproximadamente 4W, y lo más preferentemente al menos 6W. Dada una altura "H" del medio de reacción primaria, se prefiere que el espaciado

vertical entre los cortes horizontales AR-mín y AR-máx sea de al menos aproximadamente 0,2H, más preferentemente de al menos aproximadamente 0,4H, y lo más preferentemente de al menos 0,6H.

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

15 Aunque se prefiere que el reactor de oxidación primaria proporcione gradientes verticales en la concentración del compuesto aromático, se prefiere también que el porcentaje en volumen del medio de reacción primaria que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp se minimice. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primaria que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp es menor de aproximadamente el 9 por ciento, más preferentemente menor de aproximadamente el 6 por ciento, y lo más preferentemente menor del 3 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primaria que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 2.500 ppmp es menor de aproximadamente el 1,5 por ciento, más preferentemente menor de aproximadamente el 1 por ciento, y lo más preferentemente menor del 0,5 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primaria que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 10.000 ppmp es menor de aproximadamente el 0,3 por ciento, más preferentemente menor de aproximadamente el 0,1 por ciento, y lo más preferentemente menor del 0,03 por ciento. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primaria que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 25.000 ppmp es menor de aproximadamente el 0,03 por ciento, más preferentemente menor de aproximadamente el 0,015 por ciento, y lo más preferentemente menor del 0,007 por ciento. Los autores de la invención observan que no es necesario que el volumen del medio de reacción primaria que tiene los niveles elevados de compuesto aromático esté situado en un único volumen contiguo. En muchas ocasiones, los patrones de flujo caóticos en un recipiente de reacción de oxidación primaria producen simultáneamente dos o más partes continuas, aunque segregadas del medio de reacción primaria que tiene los niveles elevados de compuesto aromático. Cada vez que se usan en el promediado temporal, todos aquellos volúmenes continuos pero segregados mayores del 0,0001 por ciento en volumen del medio de reacción primaria total se añaden conjuntamente para determinar el volumen total que tiene los niveles elevados de concentración de compuesto aromático en la fase líquida.

40 Además de los gradientes de concentración de oxígeno y compuesto aromático, expuestos anteriormente, se prefiere que exista un gradiente de temperatura en el medio de reacción primaria. En referencia de nuevo a la FIG. 17, este gradiente de temperatura se puede cuantificar de una forma similar a los gradientes de concentración dividiendo teóricamente el medio de reacción primaria en 30 cortes horizontales discretos 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 inferiores se puede identificar 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 se puede identificar entonces como el "corte horizontal T-máx". Se prefiere que la temperatura del corte horizontal T-máx sea al menos aproximadamente 1 °C mayor que la temperatura del corte horizontal T-mín. Más preferentemente la temperatura del corte horizontal T-máx está en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 12 °C más que la temperatura del corte horizontal T-mín. Lo más preferentemente la temperatura del corte horizontal T-máx está en el intervalo de 2 a 8 °C más que la temperatura del corte horizontal T-mín. La temperatura del corte horizontal T-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 150 a 170 °C.

55 Normalmente, el corte horizontal T-máx estará situado cerca del centro del medio de reacción primaria, mientras que el corte horizontal T-mín estará situado cerca del tope inferior del medio de reacción primaria. Preferentemente, el corte horizontal T-mín es uno de los 10 cortes horizontales más inferiores de los 15 cortes horizontales más inferiores. Lo más preferentemente, el corte horizontal T-mín es uno de los 5 cortes horizontales más inferiores de los 15 cortes horizontales más inferiores. Por ejemplo, la FIG. 17 ilustra el corte horizontal T-mín como el segundo corte horizontal desde el tope inferior del reactor. Preferentemente, el corte horizontal T-máx es uno de los 20 cortes horizontales intermedios de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal T-mín es uno de los 14 cortes horizontales intermedios de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 17 ilustra el corte horizontal T-máx como el vigésimo corte horizontal desde el tope inferior del reactor (es decir, uno de

los 10 cortes horizontales intermedios). Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales T-mín y T-máx sea de al menos aproximadamente 2W, más preferentemente al menos aproximadamente 4W, y lo más preferentemente al menos 6W. Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales T-mín y T-máx sea de al menos aproximadamente 0,2H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4H. y lo más preferentemente al menos 0,6H.

Como se expone anteriormente, cuando existe un gradiente vertical de temperatura en el medio de reacción primaria, puede ser ventajoso retirar el medio de reacción primaria en una localización elevada donde la temperatura del medio de reacción primaria sea máxima, especialmente cuando el producto extraído se somete a procesamiento adicional flujo abajo a temperaturas más altas. Así, cuando el medio de reacción primaria (36) se retira de la zona de reacción a través de una o más salidas elevadas, como se ilustra en las FIG. 15 y 16, se prefiere que la(s) salida(s) elevada(s) esté(n) situada(s) cerca del corte horizontal T-máx. Preferentemente, la salida elevada está situada a 10 cortes horizontales del corte horizontal T-máx, más preferentemente a 5 cortes horizontales del corte horizontal T-máx, y lo más preferentemente a 2 cortes horizontales del corte horizontal T-máx.

A continuación, se observa que muchas de las características descritas en el presente documento pueden emplearse en múltiples sistemas de reactores de oxidación, no sólo en sistemas que emplean un único reactor de oxidación primaria. Además, algunas características inventivas descritas en el presente documento pueden emplearse en reactores de oxidación agitados mecánicamente y/o agitados por flujo, no solo reactores agitados por burbujas (es decir, reactores de columna de burbujas). Por ejemplo, los autores de la invención han descubierto algunas ventajas asociadas a la graduación/variación de la concentración de oxígeno y/o a la tasa de consumo de oxígeno en todo el medio de reacción primaria. Las ventajas conseguidas con la graduación de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción primaria pueden conseguirse si el volumen total del medio de reacción está contenido tanto en un único recipiente como en múltiples recipientes. Además, las ventajas conseguidas con la graduación de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción primaria pueden conseguirse si el/los recipiente(s) de reacción es/son agitado(s) mecánicamente, agitado(s) por flujo, y/o agitado(s) por burbujas.

Una forma de cuantificar el grado de graduación de la concentración de oxígeno y/o la tasa de consumo en un medio de reacción primaria es comparar dos o más volúmenes continuos al 20 por ciento distintos del medio de reacción primaria. 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 primaria (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 al 20 por ciento distintos se pueden situar en el mismo reactor o en múltiples reactores.

En referencia ahora a la FIG. 18, se ilustra el reactor de columna de burbujas de oxidación primaria se ilustra que contiene un medio de reacción primaria que incluye un primer volumen continuo al 20 por ciento distinto (37) y un segundo volumen continuo al 20 por ciento distinto (39). La graduación de la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción primaria se puede cuantificar en referencia al volumen continuo al 20 por ciento del medio de reacción primaria que tiene la fracción molar de oxígeno más abundante en la fase gaseosa y en referencia al volumen continuo al 20 por ciento del medio de reacción primaria 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 primaria que contiene la máxima concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 18 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 3,5 a aproximadamente el 14 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 4 al 10 por ciento en moles. En la fase gaseosa del volumen continuo al 20 por ciento distinto del medio de reacción primaria que contiene la menor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, sobre una base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 5 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,6 a aproximadamente el 4 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo del 0,9 al 3 por ciento en moles. Además, la relación 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 primaria comparado con el volumen continuo al 20 por ciento más agotado del medio de reacción primaria está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 9:1.

La graduación de la tasa de consumo de oxígeno en el medio de reacción primaria se puede cuantificar en términos de una RET de oxígeno, descrita inicialmente más arriba. 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 primaria);

sin embargo, la RET de oxígeno puede considerarse también en un sentido local (es decir, una parte del medio de reacción primaria) con el fin de cuantificar la graduación de la tasa de consumo de oxígeno en todo el medio de reacción primaria.

5 Los autores de la invención han descubierto que es muy útil hacer que la RET de oxígeno varíe en todo el medio de reacción primaria en armonía general con los gradientes deseables descritos en el presente documento en relación con la presión en el medio de reacción primaria y con la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción primaria. Así, es preferible que la relación entre la RET de oxígeno de un primer volumen continuo al 20 por ciento distinto del medio de reacción primaria comparada con la RET de oxígeno de un segundo volumen continuo al 20 por ciento distinto del medio de reacción primaria esté en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 9:1. En una realización el "primer volumen continuo al 20 por ciento distinto" está situado más cerca que el "segundo volumen continuo al 20 por ciento distinto" del lugar donde el oxígeno molecular se introduce inicialmente en el medio de reacción primaria. Estos grandes gradientes de la RET de oxígeno son deseables tanto si el medio de reacción primaria 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 crean gradientes de presión y/o de fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción primaria (por ejemplo, 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, con el flujo de oxidante elevándose generalmente hacia arriba desde una alimentación cercana a la parte 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 primaria, los autores de la invención han descubierto que es deseable crear un gradiente similar en la demanda química para el oxígeno disuelto por los medios divulgados en el presente documento.

Un medio preferido para hacer que la RET de oxígeno local varíe es controlar las ubicaciones para la alimentación del compuesto aromático y controlar el mezclado de la fase líquida del medio de reacción primaria para controlar los gradientes en la concentración del compuesto aromático 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 la temperatura local y cambiando la mezcla local de los componentes catalizadores y disolventes (por ejemplo, introduciendo un gas adicional para provocar el enfriamiento por evaporación en una parte determinada del medio de reacción primaria y añadiendo una corriente de disolvente que contiene una mayor cantidad de agua para reducir la actividad en una parte determinada del medio de reacción primaria).

40 Cuando el reactor de oxidación tiene una configuración reactor en reactor, como se describe anteriormente con respecto a las FIG. 12-14, se prefiere que los gradientes de concentración, los gradientes de temperatura, y los gradientes de la RET de oxígeno descritos en el presente documento en referencia a las FIG. 17-18 se apliquen a la parte del medio de reacción situado dentro del reactor externo y fuera del reactor interno (por ejemplo, el medio de reacción (220a) en la FIG. 12).

45 De acuerdo con una realización, la pureza de la parte de disolvente de la alimentación de la oxidación primaria (es decir, la "alimentación de disolvente") y la pureza de la parte de compuesto aromático de la alimentación de la oxidación primaria (es decir, la "alimentación de compuesto aromático") se controlan en determinados intervalos que se especifican más adelante. Junto con otras realizaciones de la presente invención, esto permite que la pureza de la fase líquida y, si están presentes, la fase sólida y la fase en suspensión combinada (es decir, sólido más líquido) del medio de reacción de oxidación primaria se controle en determinados intervalos preferidos, que se exponen más adelante.

Con respecto a la alimentación de disolvente, se sabe cómo oxidar uno o varios compuestos aromáticos en un reactor/zona de oxidación primaria para producir un ácido policarboxílico, donde la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción es una mezcla de ácido acético de pureza analítica y agua, como se emplea a menudo a escala de laboratorio y a escala piloto. Del mismo modo, se sabe cómo producir oxidación primaria donde el disolvente (es decir, el líquido inicial) que abandona el medio de reacción se separa del ácido policarboxílico producido (es decir, sólido inicial) y después se recicla de regreso al reactor/zona de oxidación primaria como alimentación de disolvente, principalmente por motivos de costes de fabricación. Este reciclado del disolvente provoca la acumulación con el tiempo de ciertas impurezas de alimentación y subproductos del procedimiento en el disolvente reciclado. Son conocidos diversos medios en la técnica para ayudar a purificar el disolvente reciclado antes de la reintroducción en el medio de reacción. En general, un mayor grado de purificación del disolvente

reciclado conduce a un coste de fabricación significativamente más alto que un grado de purificación menor por medios similares. Una realización de la presente invención se refiere a la comprensión y a la definición de los intervalos preferidos de un gran número de impurezas en la alimentación de disolvente, muchas de las cuales se consideraba hasta ahora benignas en gran medida, con el fin de encontrar un equilibrio óptimo entre el coste de fabricación global y la pureza global de los productos.

"Alimentación de disolvente reciclado" se define en el presente documento como alimentación de disolvente que anteriormente ha sido parte de un medio de reacción sometido a oxidación primaria en un reactor/zona de oxidación primaria y que ha salido del reactor/zona de oxidación primaria como parte del producto en suspensión inicial. Por ejemplo, la alimentación de disolvente reciclado a un medio de reacción de oxidación parcial para oxidar para-xileno y formar TPA es un disolvente que originalmente formó parte del medio de reacción de oxidación parcial, se extrajo del medio de reacción como una fase líquida de una suspensión de TPA, fue separado de la mayor parte de la masa sólida de TPA, y después fue devuelto al medio de reacción de oxidación parcial. Tal como se describe anteriormente, dicha alimentación de disolvente reciclado es propensa a acumular todo tipo de impurezas no deseables salvo que se faciliten etapas auxiliares del procedimiento específicas para la purificación del disolvente, a unos costes operativos y de capital considerables. Por motivos económicos, se prefiere que al menos aproximadamente el 20 por ciento en peso de la alimentación de disolvente en el medio de reacción primaria de la presente invención sea disolvente reciclado, más preferentemente al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso, y lo más preferentemente al menos el 90 por ciento en peso. Por motivos de inventario del disolvente y de tiempo en la corriente en una unidad de fabricación, es preferible que las partes de disolvente reciclado atraviesen el medio de reacción primaria al menos una vez cada día de funcionamiento, más preferentemente al menos una vez al día durante al menos siete días consecutivos de funcionamiento, y lo más preferentemente al menos una vez al día durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento.

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

Estos metales pueden aparecer como impurezas en cualquiera de las alimentaciones del procedimiento de entrada (por ejemplo, en el compuesto aromático, disolvente, oxidante y compuestos catalizadores de entrada). Alternativamente, los metales pueden aparecer como productos de corrosión de cualquiera de las unidades del procedimiento en contacto con el medio de reacción y/o en contacto con el disolvente reciclado. Los medios para controlar los metales en los intervalos de concentración divulgados incluyen la especificación y el seguimiento apropiados de la pureza de diversas alimentaciones y el uso apropiado de materiales de construcción, lo que incluye, pero no se limita a, muchas calidades comerciales de titanio y de aceros inoxidable incluidas las calidades conocidas como aceros inoxidable dúplex y aceros inoxidable ricos en molibdeno.

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

Sorprendentemente, incluso el producto precipitado (por ejemplo, TPA) a partir de una oxidación parcial de para-xileno, es un contaminante que debe manejarse en el disolvente reciclado. Debido a que existen intervalos sorprendentemente preferidos para los niveles de sólidos en el medio de reacción primaria, cualquier producto precipitado en la alimentación de disolvente se resta directamente de la cantidad de compuesto aromático que



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

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

Los autores de la invención han descubierto que los compuestos aromáticos disueltos en la fase líquida del medio de reacción y que comprenden ácidos carboxílicos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido ftálico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo) son componentes sorprendentemente nocivos. Aunque estos compuestos tienen una actividad química muy reducida en el medio de reacción objeto en comparación con los compuestos aromáticos que tienen grupos hidrocarbilo no aromáticos, los autores de la invención han descubierto que estos compuestos experimentan no obstante numerosas reacciones perjudiciales. Así, resulta ventajoso controlar el contenido de estos compuestos en intervalos preferidos en la fase líquida del medio de reacción. Esto conduce a intervalos preferidos de compuestos seleccionados en la alimentación de disolvente reciclado y también a intervalos preferidos de precursores seleccionados en la alimentación del compuesto aromático oxidable.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en ácido tereftálico (TPA), los autores de la invención han descubierto que la impureza no deseable y altamente coloreada 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF) es virtualmente indetectable en el medio de reacción y el tubo de descarga del producto cuando los compuestos aromáticos sustituidos en meta están a niveles muy bajos en el medio de reacción. Los autores de la invención han

descubierto que cuando las impurezas de ácido isoftálico están presentes en niveles aumentados en la alimentación de disolvente, la formación de 2,7-DCF aumenta casi en proporción directa. Los autores de la invención han descubierto también que cuando existen impurezas de meta-xileno en la alimentación de para-xileno, la formación de 2,7-DCF aumenta de nuevo casi en proporción directa. Además, incluso si la alimentación de disolvente y la alimentación del compuesto aromático están desprovistas de compuestos aromáticos sustituidos en meta, los autores de la invención han descubierto que se forma algo de ácido isoftálico durante una oxidación parcial típica de para-xileno muy puro, en particular cuando el ácido benzoico está presente en la fase líquida del medio de reacción. Este ácido isoftálico autogenerado puede acumularse con el tiempo, debido a su mayor solubilidad que el TPA en el disolvente que comprende ácido acético y agua, en unidades comerciales que emplean disolvente reciclado. Así, la cantidad de ácido isoftálico en la alimentación de disolvente, la cantidad de meta-xileno en la alimentación del compuesto aromático, y la velocidad de la autocreación de ácido isoftálico en el medio de reacción se consideran apropiadamente en equilibrio entre sí y en equilibrio con cualquier reacción que consume ácido isoftálico. Se ha descubierto que el ácido isoftálico experimenta reacciones de consunción además de la formación de 2,7-DCF, tal como se describe más adelante. Además, los autores de la invención han descubierto que existen otras cuestiones que deben tenerse en cuenta cuando se establecen los intervalos apropiados para las especies aromáticas sustituidas en meta en la oxidación parcial de para-xileno en TPA. Otras impurezas altamente coloreadas e indeseables, tales como 2,6-dicarboxifluorena (2,6-DCF), parecen guardar relación en gran medida con las especies aromáticas disueltas sustituidas en para, que están siempre presentes con la alimentación de para-xileno a una oxidación en fase líquida. Así, la supresión de 2,7-DCF se considera mejor en perspectiva con el nivel de producción de otras impurezas coloreadas.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que la formación de ácido trimelítico aumenta cuando los niveles de ácido isoftálico y ácido ftálico ascienden en el medio de reacción. El ácido trimelítico es un ácido carboxílico trifuncional que conduce a la ramificación de cadenas de polímeros durante la producción de PET a partir de TPA. En muchas aplicaciones de PET, los niveles de ramificación deben controlarse en niveles bajos y por ello es preciso controlar el ácido trimelítico en niveles bajos en el TPA purificado. Además de conducir a ácido trimelítico, la presencia de especies sustituidas en meta y sustituidas en orto en el medio de reacción también da lugar a otros ácidos tricarbóxicos (por ejemplo, 1,3,5-tricarboxibenceno). Además, el aumento en la presencia de ácidos tricarbóxicos en el medio de reacción incrementa la cantidad de formación de ácido tetracarboxílico (por ejemplo, 1,2,4,5-tetracarboxibenceno). El control de la producción acumulada de todos los ácidos carboxílicos aromáticos que tienen más de dos grupos ácido carboxílico es un factor en el establecimiento de los niveles preferidos de especies sustituidas en meta y sustituidas en orto en la alimentación de disolvente reciclado, en la alimentación del compuesto aromático, y en el medio de reacción.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que el aumento en los niveles en la fase líquida del medio de reacción de varios ácidos carboxílicos aromáticos disueltos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos conduce directamente al aumento en la producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Este aumento en la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento en oxidante y en compuesto aromático, el segundo porque muchos de los ácidos carboxílicos aromáticos coproducidos, que por una parte pueden verse como impurezas, por otra parte, también tienen valor comercial. Así, la eliminación apropiada de ácidos carboxílicos relativamente solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos del disolvente reciclado tiene un valor económico para prevenir la pérdida de rendimiento de compuesto aromático oxidable y de oxidante, además de suprimir la generación de impurezas altamente indeseables tales como diversas fluorenonas y ácido trimelítico.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que la formación de 2,5,4'-tricarbóxicobifenilo es aparentemente inevitable. El 2,5,4'-tricarbóxicobifenilo es un ácido tricarbóxico aromático formado por el acoplamiento de dos anillos aromáticos, tal vez por el acoplamiento de una especie aromática disuelta y sustituida en para con un radical arilo, o tal vez un radical arilo formado por descarboxilación o descarbonilación de una especie aromática sustituida en para. Por suerte, el 2,5,4'-tricarbóxicobifenilo es producido normalmente a niveles inferiores que el ácido trimelítico y no suele conducir a un aumento significativo de las dificultades en la ramificación de moléculas de polímeros durante la producción de PET. Sin embargo, los autores de la invención han descubierto que niveles elevados de 2,5,4'-tricarbóxicobifenilo en un medio de reacción que comprende la oxidación de productos aromáticos de alquilo, de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención conducen a un aumento en los niveles de 2,6-DCF altamente coloreado e indeseable. El aumento de 2,6-DCF se genera posiblemente a partir del 2,5,4'-tricarbóxicobifenilo por el cierre de los anillos con pérdida de una molécula de agua, aunque el mecanismo exacto de reacción no se conoce con certeza. Si se deja que el 2,5,4'-tricarbóxicobifenilo, que es más soluble en disolvente que comprende ácido acético y agua que el TPA, se acumule demasiado en el disolvente reciclado, las tasas de conversión en 2,6-DCF pueden hacerse inaceptablemente grandes.

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

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

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

En la revisión, los autores de la invención han descubierto y cuantificado suficientemente una matriz sorprendente de reacciones para compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos que están presentes en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA. Recapitulando tan solo el caso único del ácido benzoico, los autores de la invención han descubierto que un aumento en los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción de ciertas realizaciones de la presente invención conduce a un aumento importante de la producción del altamente coloreado e indeseable 9-fluorenona-2-ácido carboxílico, a un aumento importante de los niveles de 4,4'-dicarboxibifenilo, a un aumento en los niveles de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a una ligera supresión de la actividad química de la oxidación pretendida de para-xileno, y a un aumento en los niveles de óxidos de carbono con las consiguientes pérdidas de rendimiento. Los autores de la invención han descubierto que el aumento en los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción también conduce a un aumento en la producción de ácido isoftálico y ácido ftálico, cuyos niveles están controlados de forma deseable en bajos intervalos de acuerdo con aspectos similares de la presente invención. El número y la importancia de las reacciones que afectan al ácido benzoico son tal vez todavía más sorprendentes dado que algunos autores de invenciones recientes contemplan el uso de ácido benzoico en lugar de ácido acético como componente primario del disolvente (véase, por ejemplo, patente de EE.UU. n.º 6,562,997). Además, los autores de la presente invención han observado que el ácido benzoico se autogenera durante la oxidación de para-xileno a tasas que son bastante importantes con respecto a su formación de impurezas, tales como tolueno y etilbenceno, encontradas comúnmente en la alimentación del compuesto aromático que comprende para-xileno de pureza comercial.

Por otra parte, los autores de la invención han descubierto escaso valor en la regulación adicional de la composición de disolvente reciclado en lo relativo a la presencia de compuesto aromático oxidable y en lo relativo a los productos intermedios de reacción aromáticos donde los dos retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos y son también relativamente solubles en el disolvente reciclado. En general, estos compuestos son suministrados o bien se crean en el medio de reacción primaria a velocidades sustancialmente mayores que su presencia en el disolvente reciclado; y la velocidad de consumo de estos compuestos en el medio de reacción primaria es suficientemente elevada, reteniendo uno o más grupos hidrocarbilo no aromáticos, para limitar de forma apropiada su acumulación en el disolvente reciclado. Por ejemplo, durante la oxidación parcial de para-xileno en un medio de reacción multifase, el para-xileno se evapora en una magnitud limitada junto con grandes cantidades de disolvente. Cuando este disolvente evaporado sale del reactor como parte del gas desprendido y se condensa para su recuperación como disolvente reciclado, una parte sustancial del para-xileno evaporado se condensa también en él. No es necesario limitar la concentración de este para-xileno en disolvente reciclado. Por ejemplo, si el disolvente se separa de los sólidos tras la suspensión que sale de un medio de reacción de oxidación de para-xileno, este disolvente recuperado contendrá una concentración similar de ácido para-toluico disuelto al presente en el punto de eliminación del medio de reacción. Aunque puede ser importante limitar la concentración estática de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción, véase más adelante, no es necesario regular por separado el ácido para-toluico en esta parte de disolvente reciclado debido a su relativamente buena solubilidad y a su baja velocidad de flujo de masa con respecto a la creación de ácido para-toluico en el medio de reacción. Análogamente, los autores de la invención han descubierto pocas razones para limitar las concentraciones en disolvente reciclado de compuestos

aromáticos con sustituyentes de metilo (por ejemplo, ácidos toluicos), aldehídos aromáticos (por ejemplo, tereftaldehído), de compuestos aromáticos con sustituyentes de hidroximetilo (por ejemplo, ácido 4-hidroximetilbenzoico), y de compuestos aromáticos bromados que retienen al menos un grupo hidrocarbilo no aromático (por ejemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico) por debajo de las encontradas inherentemente en la fase líquida que sale del medio de reacción que tiene lugar en la oxidación parcial de xileno de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente, invención. Sorprendentemente, los autores de la invención han descubierto también que tampoco es necesario regular en disolvente reciclado la concentración de fenoles seleccionados producidos intrínsecamente durante la oxidación parcial de xileno, ya que estos compuestos se crean y se destruyen en el medio de reacción primaria a velocidades muy superiores a su presencia en el disolvente reciclado. Por ejemplo, los autores de la invención han descubierto que el ácido 4-hidroxibenzoico tiene efectos relativamente reducidos en la actividad química en las realizaciones preferidas de la presente invención cuando se suministra conjuntamente a velocidades de más de 2 gramos de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 kilogramo de para-xileno, muy por encima de la presencia natural en disolvente reciclado, a pesar de que en otras fuentes se ha descrito como un tóxico importante en un medio de reacción similar (véase, por ejemplo, W. Partenheimer, Catalysis Today 23 (1995) p. 81).

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

La Tabla 1, a continuación, recoge los valores preferidos para ciertos componentes en la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción primaria. Los componentes de la alimentación de disolvente enumerados en la Tabla 1 son los siguientes: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), 9-fluorenona-2-ácido carboxílico (9F-2CA), 9-fluorenona-4-ácido carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totales que incluyen otras fluorenonas no enumeradas individualmente (fluorenonas totales) 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP), ácido tereftálico (TPA), sólidos precipitados a 20 °C, y ácidos carboxílicos aromáticos totales que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos. La Tabla 1 mostrada a continuación proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en la alimentación de disolvente a la oxidación primaria producida de acuerdo con una realización de la presente invención.

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

Identificación del componente	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
4-CBA	< 1.200	30 - 600	60 - 300
4,4'-DCS	< 3	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	0,1 - 3	0,2 - 1
2,6-DCF	< 20	0,1 - 10	0,5 - 5
2,7-DCF	< 10	0,1 - 5	0,5 - 2
3,5-DCF	< 10	< 5	< 2
9F-2CA	< 10	0,1 - 5	0,5 - 2
9F-4CA	< 5	< 3	< 1

Identificación del componente	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
Fluorenonas totales	< 40	< 20	1-8
4,4'-DCB	< 45	< 15	0,5 - 5
2,5,4'-TCB	< 45	0,1 - 15	0,5 - 5
PA	< 1.000	15 - 400	40 - 150
IPA	2.500	40 - 1.200	120 - 400
BA	< 4.500	50 - 1.500	150 - 500
TMA	< 1.000	15 - 400	40 - 150
2,6-DCBC	< 40	< 20	< 5
4,4'-DCBZ	< 40	< 20	< 5
4,4'-DCBP	< 40	< 20	< 5
2,5,4'-TCBP	< 40	< 20	0,5 - 5
TPA	< 9.000	200 - 6.000	400 - 2.000
Sólidos precipitados a 20 °C	< 9.000	200 - 6.000	600 - 2.000
Ácidos carboxílicos aromáticos totales que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos	< 18.000	300 - 9.000	450 - 3.000

Muchas otras impurezas aromáticas están también normalmente presentes en el disolvente reciclado, variando generalmente a niveles aún menores y/o en proporción a uno o más de los compuestos aromáticos divulgados. Los procedimientos para controlar los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrán normalmente otras impurezas aromáticas en niveles adecuados.

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

Aunque la importancia y el valor de controlar la pureza media en peso agregada de la alimentación de disolvente en los intervalos deseados, divulgados de la presente invención no se ha descubierto y/o divulgado hasta ahora, los medios adecuados para controlar la pureza de la alimentación de disolvente pueden reunirse a partir de diversos procedimientos ya conocidos en la técnica. En primer lugar, cualquier disolvente evaporado del medio de reacción primaria es normalmente de pureza adecuada siempre que el líquido o los sólidos del medio de reacción primaria no sean arrastrados junto con el disolvente evaporado. La alimentación de gotas de disolvente de reflujo en el espacio de desacoplamiento del gas desprendido por encima del medio de reacción primaria, tal como se describe en el presente documento, limita de forma apropiada dicho arrastre; y el disolvente reciclado de pureza adecuada con respecto al compuesto aromático se puede condensar a partir de dicho gas desprendido. En segundo lugar, la más difícil y costosa purificación de la alimentación de disolvente reciclado se refiere normalmente al disolvente tomado del medio de reacción primaria en forma líquida y al disolvente que posteriormente entra en contacto con las fases líquida y/o sólida del medio de reacción retirado del recipiente de reacción primaria (por ejemplo, disolvente reciclado obtenido de un filtro en el que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado obtenido de una centrífuga en la que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado tomado de una operación de cristalización, y así sucesivamente). Sin embargo, en la técnica se conocen también medios para efectuar la purificación necesaria de estas corrientes de disolvente reciclado usando una o más descripciones anteriores. Con respecto al control de que los sólidos precipitados en el disolvente reciclado estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control adecuados incluyen, pero no se limitan a, sedimentación gravimétrica, filtrado

mecánico usando tela de filtro en filtros de correa rotatorios y filtros de tambor rotatorios, filtrado mecánico usando medio de filtro estacionario en recipientes de presión, hidrociclones, y centrífugas. Con respecto al control para que las especies aromáticas disueltas en el disolvente reciclado estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control incluyen, pero no se limitan a, los divulgados en la patente de EE.UU. n.º 4,939,297 y la pub. de sol. de pat. de EE.UU. n.º 2005-0038288. Sin embargo, ninguna de estas invenciones anteriores descubrió y divulgó los niveles preferidos de pureza en la alimentación de disolvente agregada tal como se describen en el presente documento. Al contrario, estas invenciones anteriores simplemente proporcionaron medios para purificar corrientes seleccionadas y parciales de disolvente reciclado sin deducir los valores óptimos de la presente invención de la composición de la alimentación de disolvente media en peso agregada al medio de reacción primaria.

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

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

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

Se prefieren los siguientes intervalos de pureza de la alimentación descritos para para-xileno donde el para-xileno se suministra con disolvente y oxidante a un medio de reacción para su oxidación parcial con el fin de producir TPA. Estos intervalos son más preferidos en el procedimiento de producción de TPA que tiene etapas posteriores a la oxidación para la eliminación del medio de reacción de las impurezas distintas al oxidante y al disolvente (por ejemplo, metales catalizadores). Estos intervalos siguen siendo más preferidos en los procedimientos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA (por ejemplo, por conversión de CTA en tereftalato de dimetilo más ésteres de impurezas y la posterior separación del éster metílico de 4-CBA por destilación, mediante procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA, por procedimientos de hidrogenación para convertir 4-CBA en ácido para-toluico, que después se separa por procedimientos de cristalización parcial). Estos intervalos son más preferidos en procedimientos de producción de TPA que eliminan 4-CBA adicional de CTA por procedimientos de

digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA.

Usando el nuevo conocimiento de intervalos preferidos de compuestos aromáticos reciclados y las cantidades relativas de los compuestos aromáticos formados directamente a partir de la oxidación de impurezas de alimentación en comparación con otras vías químicas intrínsecas, se han descubierto intervalos mejorados para impurezas para para-xileno impuro que se suministra a un procedimiento de oxidación parcial para la producción de TPA. La Tabla 2, mostrada a continuación, proporciona valores preferidos para la cantidad de meta-xileno, orto-xileno, y etilbenceno + tolueno en la alimentación de para-xileno en partes por millón en peso de para-xileno.

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

Identificación del componente	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
meta-xileno	20 - 800	50 - 600	100 - 400
orto-xileno	10 - 300	20 - 200	30 - 100
etilbenceno + tolueno*	20 - 700	50 - 500	100 - 300
total	50 - 900	100 - 800	200 - 700
* La especificación para etilbenceno + tolueno se ofrece por separado y en forma de suma			

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

Los medios para obtener para-xileno impuro de pureza preferida ya son conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, destilación, procedimientos de cristalización parcial a temperaturas subambiente y procedimientos de cribado molecular usando adsorción selectiva de tamaño de poro. Sin embargo, los intervalos preferidos de pureza especificados en el presente documento son, en el extremo superior, más exigentes y costosos de lo que se practica de forma característica entre proveedores comerciales de para-xileno; y todavía en el extremo inferior, los intervalos preferidos evitan una excesivamente costosa purificación de para-xileno para el suministro a un medio de reacción de oxidación parcial mediante el descubrimiento y la descripción de dónde los efectos combinados de autogeneración de impurezas a partir del para-xileno en sí y las reacciones de consumo de las impurezas en el medio de reacción cobran mayor importancia que las tasas de alimentación de impurezas en el para-xileno impuro.

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

Tal como se describe en el presente documento, una parte del ácido benzoico producido durante la oxidación de xileno deriva del xileno en sí. Esta producción de ácido benzoico a partir de xileno es distinta además a cualquier parte de producción de ácido benzoico que puede ser ácido benzoico generado por impurezas. Sin verse limitado por ninguna teoría, se cree que el ácido benzoico deriva del xileno en el medio de reacción cuando varios productos de oxidación intermedios de xileno se descarboxilan espontáneamente (pérdida de monóxido de carbono) o se descarboxilan (pérdida de dióxido de carbono) para producir de este modo radicales arilo. Estos radicales arilos pueden extraer entonces un átomo de hidrógeno de una de las muchas fuentes disponibles en el medio de reacción y producen ácido benzoico autogenerado. Con independencia del mecanismo químico, el término "ácido benzoico

autogenerado", tal como se usa en el presente documento, denotará ácido benzoico derivado del xileno durante la oxidación de xileno.

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

15 Los autores de la invención han descubierto que la autogeneración de ácido benzoico puede controlarse en niveles bajos mediante la selección apropiada, por ejemplo, de la temperatura, la distribución del xileno, y la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción durante la oxidación. Sin desear verse limitado por ninguna teoría, unas temperaturas más bajas y la mejora en la disponibilidad de oxígeno parecen suprimir las tasas de descarboxilación y/o descarboxilación, evitando así el aspecto de la pérdida de rendimiento del ácido benzoico autogenerado. Una suficiente disponibilidad de oxígeno parece dirigir los radicales arilos hacia otros productos más benignos, en particular ácidos hidroxibenzoicos. La distribución de xileno en el medio de reacción puede afectar también al equilibrio entre la conversión de los radicales arilos en ácido benzoico o en ácidos hidroxibenzoicos. Con independencia de los mecanismos químicos, los autores de la invención han descubierto condiciones de reacción que, aunque suficientemente ligeras para reducir la producción de ácido benzoico, son suficientemente intensas para oxidar una alta fracción de la producción de ácido hidroxibenzoico en monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, que se eliminan fácilmente del producto del ácido policarboxílico.

30 En una realización preferida, el reactor de oxidación está configurado y operado de tal manera que la formación de ácido benzoico autogenerado se minimiza y la oxidación de ácidos hidroxibenzoicos en monóxido de carbono y/o dióxido de carbono se maximiza. Cuando el reactor de oxidación se emplea para oxidar el para-xileno en ácido tereftálico, se prefiere que el para-xileno constituya al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación introducida en el reactor. Más preferentemente, el para-xileno constituye al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Aún más preferentemente, el para-xileno constituye al menos el 95 por ciento en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Lo más preferentemente, el para-xileno constituye sustancialmente la totalidad del xileno total en la corriente de alimentación.

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

50 Combinando el ácido benzoico autogenerado y el ácido benzoico generado por impurezas, la relación entre la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico y la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico total (autogenerado y generado por impurezas) es preferentemente de al menos aproximadamente 400:1, más preferentemente al menos aproximadamente 700:1, y lo más preferentemente al menos 1.100:1. Tal como se verá más adelante, la suma de la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado más ácido benzoico generado por impurezas se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción está por debajo de 500 ppmp, dado que estas bajas concentraciones suprimen a tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten el ácido benzoico en otros compuestos.

60 Tal como se describe en el presente documento, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción de la digestión oxidativa conducen a un aumento en la formación de otros muchos compuestos aromáticos, varios de los cuales son impurezas perjudiciales en TPA; y, tal como se describe en el presente documento, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento en la formación de gases de óxidos de carbono, cuya formación representa una pérdida de



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

Otra realización se refiere a la oxidación parcial de un compuesto aromático oxidable con equilibrio apropiado de la supresión de impurezas aromáticas nocivas por una parte frente a la producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, colectivamente óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>), por otra. Estos óxidos de carbono salen normalmente del recipiente de reacción en el gas desprendido, y corresponden a la pérdida destructiva de disolvente y de compuesto aromático, lo que incluye los derivados oxidados preferidos en última instancia (por ejemplo, ácido acético, para-xileno, y TPA). Los autores de la invención han descubierto límites inferiores para la producción de óxidos de carbono por debajo de los cuales parece que la creación elevada de impurezas aromáticas nocivas, tal como se describe más adelante, y el bajo nivel global de conversión nivel son inevitablemente demasiado bajos para tener utilidad económica. Los autores de la invención han descubierto también límites superiores de óxidos de carbono por encima de los cuales la generación de óxidos de carbono sigue aumentando con escaso valor adicional proporcionado por la reducción en la generación de impurezas aromáticas nocivas.

Los autores de la invención han descubierto que reducir las concentraciones en fase líquida de la alimentación de compuesto aromático oxidable y de especies intermedias aromáticas en un medio de reacción conduce a menores tasas de generación de impurezas nocivas durante la oxidación parcial del compuesto aromático. Estas impurezas nocivas incluyen anillos aromáticos acoplados y/o moléculas aromáticas que contienen más del número deseado de grupos de ácidos carboxílicos (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las impurezas nocivas incluyen 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,6-dicarboxifluorenona, ácido trimelítico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo, y 2,5,4'-benzofenona). Las especies intermedias aromáticas incluyen compuestos aromáticos procedentes de la alimentación de compuesto aromático oxidable y que todavía conservan grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las especies intermedias aromáticas comprenden para-tolualdehído, tereftaldehído, ácido para-toluico, 4-CBA, 4-ácido hidroximetilbenzoico y ácido alfa-bromo-para-toluico). La alimentación del compuesto aromático oxidable y las especies intermedias aromáticas que conservan grupos hidrocarbilo no aromáticos, cuando están presentes en la fase líquida del medio de reacción, parecen conducir a impurezas nocivas de una forma semejante a la ya descrita en el presente documento para especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico).

En contra de esta necesidad de una mayor actividad de reacción para suprimir la formación de impurezas aromáticas nocivas durante la oxidación parcial del compuesto aromático oxidable, los autores de la invención han descubierto que el resultado esperado no deseable es un aumento en la producción de óxidos de carbono. Es importante comprender que estos óxidos de carbono representan una pérdida de rendimiento de compuesto aromático y oxidante, no sólo de disolvente. Explícitamente, una fracción sustancial y a veces principal de los óxidos de carbono procede del compuesto aromático, y sus derivados, más que del disolvente; y a menudo el compuesto aromático cuesta más por unidad de carbono que el disolvente. Además, es importante comprender que el producto deseado de ácido carboxílico (por ejemplo, TPA) también está sometido a exceso de oxidación en óxidos de

carbono cuando está en la fase líquida del medio de reacción.

También es importante comprender que la presente invención se refiere a reacciones en la fase líquida del medio de reacción y a concentraciones del reactivo que contiene. Esto contrasta con algunas invenciones anteriores que se refieren directamente a la creación en forma sólida precipitada de un compuesto aromático que retiene grupos hidrocarbilo no aromáticos. Específicamente, para la oxidación parcial de para-xileno en TPA, algunas invenciones anteriores se refieren a la cantidad de 4-CBA precipitado en la fase sólida de CTA. Sin embargo, los autores de la presente invención han descubierto una variación de más de dos a uno para la relación entre 4-CBA en la fase sólida y 4-CBA en la fase líquida, usando las mismas especificaciones de temperatura, presión, catálisis, composición de disolvente y velocidad de reacción de espacio-tiempo de para-xileno, dependiendo de si la oxidación parcial se realiza en un autoclave bien mezclado o en un medio de reacción con graduación de oxígeno y para-xileno de acuerdo con la presente invención. Además, los autores de la invención han observado que la relación entre 4-CBA en la fase sólida y 4-CBA en la fase líquida puede variar también en más de dos a uno en medio de reacción bien mezclado o graduado dependiendo de la velocidad de reacción de espacio-tiempo de para-xileno con especificaciones de otro modo similares de temperatura, presión, catálisis y composición de disolvente. Además, el 4-CBA en la fase sólida de CTA no parece contribuir a la formación de impurezas nocivas, y el 4-CBA en la fase sólida puede recuperarse y oxidarse en TPA de forma sencilla y con alto rendimiento (por ejemplo, mediante la digestión oxidativa de la suspensión inicial tal como se describe en el presente documento); mientras que la eliminación de impurezas nocivas es bastante más difícil y costosa que la eliminación de 4-CBA de la fase sólida, y la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento permanente. Así, es importante distinguir que este aspecto de la presente invención se refiere a composiciones en fase líquida en el medio de reacción.

Con independencia de que proceda de disolvente o de compuesto aromático, los autores de la invención han descubierto que en las conversiones de utilidad comercial la producción de óxidos de carbono está relacionada intensamente con el nivel de actividad de reacción global a pesar de la amplia variación en la combinación específica de temperatura, metales, halógenos, temperatura, acidez del medio de reacción medida por pH, concentración de agua empleada para obtener el nivel de actividad de reacción global. Los autores de la invención han encontrado útil la oxidación parcial de xileno para evaluar el nivel de actividad de reacción global usando la concentración en fase líquida de ácidos toluicos a media altura del medio de reacción, en el tope inferior del medio de reacción, y en el tope superior del medio de reacción.

Así, aparece un importante equilibrio simultáneo para minimizar la creación de impurezas nocivas aumentando la actividad de reacción y además minimizar la creación de óxidos de carbono reduciendo la actividad de reacción. Es decir, si la producción global de óxidos de carbono se suprime a niveles demasiado bajos, se forman entonces niveles excesivos de impurezas nocivas, y a la inversa.

Además, los autores de la invención han descubierto que la solubilidad y la reactividad relativa del ácido carboxílico deseado (por ejemplo, TPA) y la presencia de otras especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos introducen un punto de apoyo muy importante en este equilibrio de óxidos de carbono frente a impurezas nocivas. El producto deseado de ácido carboxílico se disuelve normalmente en la fase líquida del medio de reacción, aun cuando esté también presente en forma sólida. Por ejemplo, a temperaturas en los intervalos preferidos, el TPA es soluble en un medio de reacción que comprende ácido acético y agua en niveles comprendidos entre aproximadamente mil ppmp y un exceso del 1 por ciento en peso, donde la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura. Aun cuando existan diferencias en las velocidades de reacción hacia la formación de diversas impurezas nocivas a partir de la alimentación del compuesto aromático oxidable (por ejemplo, para-xileno), de productos intermedios de reacción aromáticos (por ejemplo, ácido para-toluico), del producto deseado de ácido carboxílico aromático (por ejemplo, TPA), y de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico), la presencia y reactividad de los dos últimos grupos establece una región de retornos en disminución en lo relativo a la supresión adicional de los dos primeros grupos, la alimentación del compuesto aromático oxidable y los productos intermedios de reacción aromáticos. Por ejemplo, en una oxidación parcial de para-xileno en TPA, si el TPA disuelto suma 7.000 ppmp en la fase líquida del medio de reacción en condiciones dadas, el ácido benzoico disuelto suma 8.000 ppmp, el ácido isoftálico disuelto suma 6.000 ppmp y el ácido ftálico disuelto suma 2.000 ppmp, entonces el valor hacia una reducción adicional de los compuestos nocivos totales empieza a disminuir cuando se incrementa la actividad de reacción para suprimir la concentración en fase líquida de ácido para-toluico y 4-CBA por debajo de niveles similares. Es decir, la presencia y la concentración en la fase líquida del medio de reacción de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos se altera muy poco al aumentar la actividad de reacción, y su presencia sirve para ampliar hacia arriba la región de disminución de retornos para reducir la concentración de productos intermedios de reacción con el fin de suprimir la formación de impurezas nocivas.

Por tanto, una realización proporciona intervalos preferidos de óxidos de carbono (monóxido de carbono y dióxido de carbono), limitados por el extremo inferior por la baja actividad de reacción y la excesiva formación de impurezas

nocivas y por el extremo superior por pérdidas de carbono excesivas, pero a niveles menores que los descubiertos anteriormente y descritos como comercialmente útiles. En consecuencia, la formación de óxidos de carbono se controla preferentemente del modo siguiente. La relación en moles de los óxidos de carbono totales producidos y los moles del compuesto aromático oxidable suministrado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,25:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,22:1, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,19:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,06:1 a 0,15:1. La relación en moles del dióxido de carbono producido y los moles del compuesto aromático oxidable suministrado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,21:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,19:1, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,16:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,05:1 a 0,11:1. La relación en moles del monóxido de carbono producido y los moles del compuesto aromático oxidable suministrado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,09:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,07:1, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,015:1 a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,04.

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

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

Una posible ventaja de trabajar en los intervalos preferidos de formación de óxidos de carbono es que el uso de oxígeno molecular puede reducirse, aunque no a valores estequiométricos. Con independencia de la buena graduación de oxidante y compuesto aromático de acuerdo con la presente invención, un exceso de oxígeno debe retenerse por encima del valor estequiométrico, tal como se calcula para la alimentación del compuesto aromático en solitario, con el fin de permitir algunas pérdidas en óxidos de carbono y de proporcionar un exceso de oxígeno molecular para controlar la formación de impurezas nocivas. Específicamente para el caso donde el xileno es la alimentación de compuesto aromático, la relación de alimentación entre el peso del oxígeno molecular y el peso del xileno está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,5:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,95:1 a aproximadamente 1,3:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1,15:1. Específicamente para la alimentación de xileno, el contenido de oxígeno molecular promediado en el tiempo en el gas desprendido seco del reactor de oxidación está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 por ciento en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 por ciento en moles, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 3 por ciento en moles.

Otra posible ventaja de trabajar en los intervalos preferidos de formación de óxidos de carbono es que se convierte menos compuesto aromático en óxidos de carbono y otras formas menos valiosas. Esta ventaja se evalúa usando la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que salen del medio de reacción dividida por la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que entran en el medio de reacción durante un periodo continuo de tiempo, preferentemente una hora, más preferentemente un día, y lo más preferentemente 30 días consecutivos. Esta relación se denomina en adelante "relación de supervivencia molar" para compuestos aromáticos a través del medio de reacción y se expresa como un porcentaje numérico. Si todos los compuestos aromáticos de entrada salen del medio de reacción como compuestos aromáticos, aunque principalmente en formas oxidadas de los compuestos

aromáticos de entrada, entonces la relación de supervivencia molar tiene su valor máximo del 100 por ciento. Si exactamente 1 de cada 100 moléculas aromáticas de entrada se convierte en óxidos de carbono y/u otras moléculas no aromáticas (por ejemplo, ácido acético) mientras pasan a través del medio de reacción, entonces la relación de supervivencia molar es del 99 por ciento. Específicamente para el caso donde el xileno es la principal alimentación de compuesto aromático oxidable, la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos a través del medio de reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 98 a aproximadamente 99,9 por ciento, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 98,5 a aproximadamente 99,8 por ciento, y lo más preferentemente en el intervalo de 99,0 a 99,7.

Otro aspecto implica la producción de acetato de metilo en un medio de reacción que comprende ácido acético y uno o más compuestos aromáticos oxidables. Este acetato de metilo es relativamente volátil en comparación con el agua y el ácido acético y tiende así a seguir al gas desprendido salvo que se emplee un enfriamiento adicional u otras operaciones en la unidad para recuperarlo y/o destruirlo antes de que libere el gas desprendido de nuevo en el ambiente. La formación de acetato de metilo representa así un coste operativo y también un coste de capital. Tal vez el acetato de metilo se forma combinando primero un radical metilo, tal vez a partir de la descomposición de ácido acético, con oxígeno para producir hidroperóxido de metilo, de la descomposición posterior para formar metanol, y finalmente de la reacción del metanol producido con el ácido acético restante para formar acetato de metilo. Con independencia de la vía química, los autores de la invención han descubierto que cuando la producción de acetato de metilo tiene lugar a una velocidad demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono es también demasiado baja y la producción de impurezas aromáticas nocivas es demasiado alta. Si la producción de acetato de metilo tiene lugar a una velocidad demasiado alta, entonces la producción de óxidos de carbono es también innecesariamente alta lo que conduce a pérdidas de rendimiento de disolvente, compuesto aromático y oxidante. Cuando se emplean las realizaciones preferidas descritas en el presente documento, la relación de producción de moles de acetato de metilo producido y moles de compuesto aromático oxidable suministrado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,09:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,07:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,04:1.

Cuando la generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, su suma, y/o acetato de metilo está por debajo de los intervalos preferidos descritos en el presente documento o cuando la relación de supervivencia molar para los compuestos aromáticos está por encima de los intervalos preferidos descritos en el presente documento, la actividad de reacción debería incrementarse o la RET debería reducirse. Un acelerador de actividad es una temperatura aumentada, dentro de los intervalos preferidos descritos en el presente documento. Otro acelerador de actividad es una actividad catalítica aumentada como la proporcionada por la mezcla de químicos catalizadores y disolvente. Generalmente, el aumento de las concentraciones de cobalto y/o bromo acelerará la actividad de reacción, si estos se usan en los intervalos preferidos en el presente documento. El ajuste de la concentración en el medio de reacción de otros componentes catalizadores y de agua también puede ayudar a acelerar la actividad de reacción. La RET se reduce al reducirse la tasa de alimentación de compuesto aromático y/o al aumentar el volumen del medio de reacción.

Cuando la generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, su suma, y/o acetato de metilo está por encima de los intervalos preferidos descritos en el presente documento y/o cuando la relación de supervivencia molar para los compuestos aromáticos está por debajo de los intervalos preferidos descritos en el presente documento, preferentemente, las acciones de control incluyen una inversión de las acciones anteriores, de nuevo dentro de los intervalos preferidos descritos en el presente documento. Los autores de la invención observan que esto es particularmente útil para aumentar la RET todo lo posible en los intervalos del presente documento mientras que se mantiene una buena calidad de la oxidación medida en base a las impurezas nocivas en el CTA y en el medio de reacción. Los autores de la invención de nuevo observan que es difícil mantener esta calidad de oxidación a una RET tan alta y que se debe prestar mucha atención a lo siguiente: a la dispersión de la alimentación tras entrar en el medio de reacción, a la calidad de la aireación a través del medio de reacción, a la desaireación tras la salida del medio de reacción, a la RET de oxígeno y oxígeno disuelto a través del medio de reacción, al exceso de oxidante que sale del medio de reacción, al gradiente espacial deseable de la RET de oxígeno, al gradiente espacial deseable de la concentración de compuesto aromático, al gradiente espacial deseable de la concentración de oxidante, a la presión de cabeza, al gradiente espacial deseable de la presión, y a la temperatura preferida en la altura media del medio de reacción, tal como están todos descritos en el presente documento. Además y a fin de lograr menos dióxido de carbono, monóxido de carbono, y/o su suma y/o a fin de aumentar la relación de supervivencia molar para los compuestos aromáticos, los autores de la invención han descubierto que es útil suprimir en el medio de reacción la concentración de compuestos aromáticos solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico); esta supresión se puede alcanzar usando una alimentación más pura de compuesto aromático y/o disolvente más puro, especialmente en los intervalos preferidos para cada uno tal como se describen en el presente documento.

En un medio de reacción en oxidación continua de para-xileno en ácido tereftálico a la RET preferida descrita en el

presente documento, se prefiere que la cantidad de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción se mantenga en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000 ppmp, más preferentemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 8.000 ppmp y lo más preferentemente de 1.600 a 6.000 ppmp. Además, la conversión de para-xileno en ácido tereftálico en el medio de reacción preferentemente se mantiene por encima de aproximadamente el 50 por ciento en moles, más preferentemente por encima de aproximadamente el 90 por ciento en moles, aún más preferentemente por encima de aproximadamente el 95 por ciento en moles, y lo más preferentemente por encima del 97 por ciento en moles.

Tal como se expone anteriormente, la suspensión inicial producida a partir de la oxidación primaria llevada a cabo de acuerdo con una o más realizaciones descritas en el presente documento es sorprendentemente superior y útil. Por ejemplo, la suspensión inicial preferida incluye un líquido inicial que es relativamente bajo en concentración de impurezas importantes, y esto reduce de manera importante la creación de otras impurezas todavía más indeseables tal como se describe en el presente documento. Además, la composición de la suspensión inicial ayuda de forma importante al posterior procesamiento de líquido inicial para volverse disolvente reciclado adecuadamente puro, de acuerdo con otras realizaciones de la presente invención. Además, cuando el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en el presente documento se usa para llevar a cabo la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en ácido tereftálico en bruto (CTA), los perfiles espaciales de intensidad de reacción local, de intensidad de evaporación local, y de temperatura local combinados con los patrones de flujo de líquido en el medio de reacción y las temperaturas de oxidación preferidas relativamente bajas contribuyen a la formación de partículas de CTA que tienen propiedades únicas y ventajosas.

Las FIG. 19A y 19B ilustran partículas de base de CTA producidas a partir del sistema de oxidación primaria mejorado descrito en el presente documento. La FIG. 19A muestra las partículas de base de CTA aumentadas 500 veces, mientras que la FIG. 19B amplía una de las partículas de base de CTA y muestra dicha partícula aumentada 2.000 veces. Como tal vez se ilustra mejor en la FIG. 19B, cada partícula de base de CTA está formada normalmente por un gran número de pequeñas subpartículas de CTA aglomeradas, lo que confiere a la partícula de base de CTA un área superficial relativamente alta, alta porosidad, baja densidad y buena solvabilidad. Salvo que se especifique lo contrario, las diferentes propiedades del CTA de la invención, descrito más adelante, se miden usando una muestra representativa de CTA, donde la muestra representativa pesa al menos 1 gramo y/o está formada por al menos 10.000 partículas de CTA individuales. Las partículas de base de CTA tienen normalmente un tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 micrones, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 micrones, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 a 90 micrones. Las subpartículas de CTA tienen normalmente un tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrones, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 micrones, y lo más preferentemente en el intervalo de 2 a 5 micrones. El área superficial relativamente elevada de las partículas de base de CTA ilustradas en las FIG. 19A y 19B, puede cuantificarse usando un procedimiento de medida de áreas superficiales de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferentemente, las partículas de base de CTA tienen una superficie de BET media de al menos aproximadamente 0,6 metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ). Más preferentemente, las partículas de base de CTA tienen un área superficial de BET media en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4  $m^2/g$ . Lo más preferentemente, las partículas de base de CTA tienen un área superficial de BET media en el intervalo de 0,9 a 2  $m^2/g$ . Las propiedades físicas (por ejemplo, tamaño de partícula, área superficial de BET, porosidad, y solvabilidad) de las partículas de base de CTA formadas por el procedimiento de oxidación optimizado de una realización preferida de la presente invención permiten la purificación de las partículas de CTA mediante procedimientos más efectivos y/o económicos, tal como se describe en más detalle más adelante con respecto a las FIG. 22-26.

Los valores de tamaño de partículas medio proporcionados anteriormente se determinaron usando microscopía de luz polarizada y análisis por imagen. El equipo empleado en el análisis del tamaño de partículas incluyó un microscopio óptico Nikon E800 con un objetivo 4x Plan Flour N. A. 0.13, una cámara digital Spot RT™, y un ordenador personal con el software de análisis por imagen Image Pro Plus™ V4.5.0.19. El procedimiento de análisis del tamaño de partículas incluyó las siguientes etapas principales: (1) dispersión de los polvos de CTA en aceite mineral; (2) preparación de un portaobjetos/cubreobjetos de microscopio de la dispersión; (3) examen del portaobjetos usando microscopio de luz polarizada (condición de nicoles cruzados; las partículas aparecen como objetos brillantes sobre fondo oscuro); (4) captura de diferentes imágenes para cada preparación de muestra (tamaño de campo = 3 x 2,25 mm; tamaño de píxel = 1,84 micrones/píxel); (5) realización del análisis por imagen con software Image Pro Plus™; (6) exportación de las medidas de las partículas a una hoja de cálculo; y (7) realización de caracterización estadística en la hoja de cálculo. La etapa (5) de "realización de análisis de imagen con el software Image Pro Plus™" incluyó las subetapas de: (a) establecimiento del umbral de imagen para detectar partículas blancas sobre fondo oscuro; (b) creación de una imagen binaria; (c) ejecución de un filtro abierto de paso único para filtrar el ruido de píxeles; (d) medidas de todas las partículas en la imagen; y (e) comunicación del diámetro medio medido para cada partícula. El software Image Pro Plus™ define el diámetro medio de las partículas individuales como la longitud media en número de los diámetros de una partícula medida en intervalos de 2 grados y

el paso a través del centroide de la partícula. La etapa 7 de "realización de caracterización estadística en la hoja de cálculo" comprende el cálculo del tamaño de partícula promediado en volumen del modo siguiente. Se calcula el volumen de cada una de las n partículas en una muestra como si fueran esféricas usando  $\pi/6 * d_i^3$ ; multiplicando el volumen de cada partícula por su diámetro para encontrar  $\pi/6 * d_i^4$ ; sumando para todas las partículas de la muestra los valores de  $\pi/6 * d_i^4$ ; sumando los volúmenes de todas las partículas de la muestra; y calculando el diámetro de partícula promediado en volumen como la suma en las n partículas de la muestra de  $(\pi/6 * d_i^4)$  dividida entre la suma para las n partículas de la muestra de  $(\pi/6 * d_i^3)$ . Tal como se usa en el presente documento, "tamaño de partícula medio" se refiere al tamaño de partícula medio promediado en volumen determinado de acuerdo con el procedimiento de prueba descrito anteriormente; y también denominado D(4,3).

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

Además, la etapa 7 comprende la determinación de los tamaños de partícula para los que varias fracciones del volumen total de muestra son menores. Por ejemplo, D(v,0.1) es el tamaño de partícula para el cual el 10 por ciento del volumen total de muestra es menor y el 90 por ciento es mayor; D(v,0.5) es el tamaño de partícula para el cual la mitad del volumen de la muestra es mayor y la mitad es menor; D(v,0.9) es el tamaño de partícula para el cual el 90 por ciento del volumen total de la muestra es menor; y así sucesivamente. Además, la etapa 7 comprende el cálculo del valor de D(v,0.9) menos D(v,0.1), que en el presente documento se define como la "dispersión del tamaño de partícula"; y la etapa 7 comprende el cálculo del valor de la dispersión del tamaño de partícula dividido por D(4,3), que en el presente documento se define como la "dispersión relativa del tamaño de partícula".

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

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

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

donde  $V_a$  es el volumen de gas adsorbido por la muestra en P,  $V_m$  es el volumen de gas necesario para cubrir toda la superficie de la muestra con una monocapa de gas, y C es una constante. A partir de esta representación gráfica se determinaron  $V_m$  y C. A continuación,  $V_m$  se convirtió en un área superficial usando el área en sección transversal del nitrógeno a 77°K mediante:

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

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

Como se indica anteriormente, el CTA producido con el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en el presente documento exhibe propiedades superiores de disolución frente al CTA convencional obtenido por otros procedimientos. Esta tasa de disolución mejorada permite que el CTA de la invención sea purificado por procedimientos de purificación más eficientes y/o más efectivos. La siguiente descripción aborda la manera en que puede cuantificarse la tasa de disolución de CTA.

La tasa de disolución de una cantidad conocida de sólidos en una cantidad conocida de disolvente en una mezcla agitada puede medirse mediante diversos protocolos. Tal como se usa en el presente documento, un procedimiento de medición denominado "prueba de disolución con el tiempo" se define del modo siguiente. Durante toda la prueba de disolución con el tiempo se usa una presión ambiente de aproximadamente 0,1 megapascales. La temperatura ambiente usada durante toda la prueba de disolución con el tiempo es de aproximadamente 22 °C. Además, los sólidos, el disolvente y todo el aparato de disolución están totalmente equilibrados térmicamente a esta temperatura antes de iniciar la prueba, y no existe un calentamiento o enfriamiento apreciable del vaso de precipitado o de su contenido durante el periodo de tiempo de disolución. Se coloca una parte de disolvente de calidad analítica HPLC nuevo de tetrahidrofurano (> 99,9 por ciento de pureza), en adelante THF, que mide 250 gramos en un vaso de precipitado de vidrio de 400 mililitros alto KIMAX limpio (Kimble® número de pieza 14020, Kimble / Kontes, Vineland, NJ), que está sin aislar, de lado liso, y generalmente de forma cilíndrica. Se coloca una barra de agitación magnética recubierta con Teflón (VWR número de pieza 58948-230, aproximadamente 1 pulgada de longitud con 3/8 pulgadas de diámetro, sección transversal octogonal, VWR International, West Chester, PA 19380) en el vaso de precipitado, donde se sedimenta en el fondo de forma natural. Se agita la muestra usando un agitador magnético 15 multipunto Variomag® (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemania) ajustado a 800 revoluciones por minuto. Esta agitación comienza no más de 5 minutos antes de la adición de sólidos y continúa de forma constante durante al menos 30 minutos después de añadir los sólidos. Se pesa una muestra de sólido de TPA en bruto o purificada que suman 250 miligramos en una bandeja de pesaje de muestras no adherente. En el instante de partida designado como  $t = 0$ , se vierten los sólidos pesados todos de una vez en el THF agitado, y al mismo tiempo se pone en marcha un temporizador. Si se lleva a cabo de forma adecuada, el THF humidifica muy rápidamente los sólidos y forma una suspensión diluida y bien agitada en 5 segundos. Posteriormente, las muestras de esta mezcla se obtienen en los siguientes instantes, medidos en minutos desde  $t = 0$ : 0,08, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00, 15,00, y 30,00. Cada pequeña muestra se retira de la mezcla diluida y bien agitada usando una nueva jeringa desechable (Becton, Dickinson and Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Inmediatamente después de la retirada del vaso de precipitado, se evacúan con rapidez aproximadamente 2 mililitros de muestra de líquido transparente mediante un nuevo filtro de jeringa no usado (25 mm de diámetro, 0,45 micrones, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) en un nuevo vial de muestras de vidrio etiquetado. La duración de cada operación de llenado de la jeringa, colocación del filtro y evacuación en un vial de muestras es correctamente inferior a aproximadamente 5 segundos, y este intervalo se inicia y se termina, de forma apropiada, en aproximadamente 3 segundos a ambos lados del tiempo de muestreo objetivo. En aproximadamente cinco minutos después de cada llenado, se cierran los viales de muestras con tapón y se mantienen a temperatura aproximadamente constante hasta la realización del siguiente análisis químico. Después de tomar la muestra final en un tiempo de 30 minutos después de  $t = 0$ , se analizan las dieciséis muestras para determinar la cantidad de TPA disuelto usando un procedimiento HPLC-DAD generalmente tal como se describe en otro lugar de la presente descripción. Sin embargo, en la presente prueba, los patrones de calibrado y los resultados comunicados se basan en miligramos de TPA disuelto por gramo de disolvente de THF (en adelante "ppm en THF"). Por ejemplo, si la totalidad de los 250 miligramos de sólidos fueran de TPA muy puro y si toda esta cantidad se disolviera completamente en los 250 gramos de disolvente de THF antes de la toma de una muestra en particular, la concentración medida correctamente sería de aproximadamente 1.000 ppm en THF.

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

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

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

Donde

t = tiempo en unidades de minutos;

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

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

A, B = constantes de regresión en unidades de ppm en THF, donde A se relaciona principalmente con la rápida disolución de las partículas más pequeñas en tiempos muy breves, y donde la suma de A + B se relaciona principalmente con la cantidad total de disolución cerca del final del periodo de prueba especificado; y

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

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

Quando se prueba el CTA producido con el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en el presente documento con la prueba de disolución con el tiempo y se ajusta al modelo de disolución con el tiempo descrito anteriormente, se prefiere que el CTA tenga una constante de tiempo "C" mayor de aproximadamente 0,5 minutos recíprocos, más preferentemente mayor de aproximadamente 0,6 minutos recíprocos, y lo más preferentemente mayor de 0,7 minutos recíprocos.

Las FIG. 20A y 20B ilustran una partícula de CTA convencional formada por un procedimiento de oxidación convencional a alta temperatura en un reactor en depósitos en agitación continua (RDAC). La FIG. 20A muestra la partícula de CTA convencional con un aumento de 500 veces, mientras que la FIG. 20B lo amplía y muestra la partícula de CTA con un aumento de 2.000 veces. Una comparación visual de las partículas de CTA de la invención ilustradas en las FIG. 19A y 19B y la partícula de CTA convencional ilustrada en las FIG. 20A y 20B muestra que la partícula de CTA convencional tiene mayor densidad, menor área superficial, menor porosidad, y mayor tamaño de partícula que las partículas de CTA producidas con el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en el presente documento. De hecho, el CTA convencional representado en las FIG. 20A y 20B tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 205 micrones y un área superficial de BET de aproximadamente 0,57 m<sup>2</sup>/g.

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

**TABLA 3 - Impurezas iniciales de CTA**

Identificación de impurezas	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
4-CBA	< 15.000	100 - 8.000	400 - 2.000
4,4'-DCS	< 12	< 6	< 3
2,6-DCA	< 9	< 6	< 2
2,6-DCF	< 100	2 - 50	5 - 25
2,7-DCF	< 30	< 15	< 5
3,5-DCF	< 16	< 8	< 2
9F-2CA	< 16	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2



Identificación de impurezas	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
Fluorenonas totales	< 100	2 - 60	4 - 35
4,4'-DCB	< 64	1 - 32	2 - 8
2,5,4'-TCB	< 24	< 12	< 8
PA	< 200	3 - 100	5 - 50
IPA	< 800	10 - 400	20 - 200
BA	< 600	5 - 300	15 - 100
TMA	< 800	10 - 400	20 - 200
PTAC	< 2.000	10 - 1.000	50 - 500
2,6-DCBC	< 64	< 32	< 8
4,4'-DCBZ	< 12	< 8	< 4
4,4'-DCBP	< 40	< 30	< 20
2,5,4'-TCBP	< 32	< 16	< 4

Además, se prefiere que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga un contenido de color reducido con respecto al CTA producido por procedimientos y aparatos convencionales, en particular aquellos que emplean disolvente reciclado. Así, se prefiere que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga una transmitancia porcentual a 340 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente el 25 por ciento, más preferentemente de al menos aproximadamente el 50 por ciento, aún más preferentemente de al menos aproximadamente el 60 por ciento, y lo más preferentemente de al menos el 70 por ciento. Se prefiere además que el CTA producido de acuerdo con una realización tenga una transmitancia porcentual a 400 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente el 88 por ciento, más preferentemente de al menos aproximadamente el 90 por ciento, y lo más preferentemente de al menos el 92 por ciento.

La prueba de la transmitancia porcentual proporciona una medida de las impurezas coloreadas de absorción de luz presentes en TPA o CTA. Tal como se usa en el presente documento, la prueba se refiere a mediciones realizadas en una parte de una solución preparada disolviendo 2,00 gramos de TPA o CTA sólido seco en 20,0 mililitros de sulfóxido de dimetilo (DMSO), de calidad analítica o superior. Una parte de esta solución se coloca a continuación en una célula de flujo semi-micro Hellma, PN 176.700, que está hecha de cuarzo y tiene un camino luminoso de 1,0 cm y un volumen de 0,39 mililitros. (Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803). Se usa un espectrofotómetro de matrices de diodos Agilent 8453 para medir la transmitancia de diferentes longitudes de onda de la luz a través de esta célula de flujo rellena. (Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Después de la corrección apropiada para la absorbancia con respecto al fondo, lo que incluye, pero no se limita a la célula y el disolvente usados, los resultados de transmitancia porcentual, que caracterizan a la fracción de luz incidente que se transmite a través de la solución, son comunicados directamente por la máquina. Los valores de transmitancia porcentual en las longitudes de onda de luz de 340 nanómetros y 400 nanómetros son útiles especialmente para discriminar el TPA puro de muchas de las impurezas presentes normalmente en el mismo.

A continuación, en la tabla 4 se proporcionan los intervalos preferidos de varias impurezas aromáticas en la suspensión inicial (sólido inicial + líquido inicial) retirada del reactor/zona de oxidación primaria.

**TABLA 4 - Impurezas de suspensión inicial**

Identificación de impurezas	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
4-CBA	< 8.000	< 5.000	< 2.500
4,4'-DCS	< 4	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	< 3	< 1
2,6-DCF	< 70	2 - 40	4 - 20
2,7-DCF	< 12	< 8	< 4

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

5 Estas composiciones preferidas para la suspensión inicial encarnan la composición preferida de la fase líquida del medio de reacción mientras que evitan provechosamente las dificultades experimentales concernientes a la precipitación de componentes de fase líquida adicionales del medio de reacción en componentes de fase sólida durante el muestreo del medio de reacción, la separación de líquidos y sólidos, y el cambio a condiciones analíticas.

10 En la fase en suspensión del medio de reacción y en el CTA del medio de reacción normalmente también hay presentes muchas otras impurezas aromáticas, que varían generalmente a niveles todavía inferiores y/o en proporción con uno o más de los compuestos aromáticos divulgados. El control de los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas aromáticas en niveles adecuados. Estas composiciones ventajosas para la suspensión inicial y para el CTA sólido tomado directamente de la suspensión inicial se permiten gracias a la actuación con realizaciones de la invención divulgada en el presente documento para la oxidación parcial de para-xileno en TPA.

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

25 La medición de la concentración de los componentes de bajo nivel en el disolvente, el disolvente reciclado, el CTA, la suspensión inicial, y el PTA se realiza usando procedimientos de cromatografía líquida. A continuación, se describen dos realizaciones intercambiables.

30 El procedimiento que en el presente documento se denomina HPLC-DAD comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) junto con un detector de matrices de diodos (DAD) para proporcionar la separación y la cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. El instrumento usado en esta medición es un modelo 1100 HPLC equipado con un DAD, proporcionado por Agilent Technologies (Palo Alto, CA), aun cuando también existen en el comercio otros instrumentos adecuados y de otros proveedores Tal como se conoce en la técnica, el tiempo de elución y la respuesta del detector se calibran usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para los que aparecen en las muestras desconocidas reales.

35

El procedimiento que en el presente documento se denomina HPLC-MS comprende cromatografía líquida de alta presión (HPLC) junto con espectrometría de masas (MS) para proporcionar la separación, identificación, y cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. Los instrumentos usados en esta medición son Alliance HPLC y ZQ MS proporcionados por Waters Corp. (Milford, MA), aun cuando existen en el comercio otros instrumentos adecuados y de otros proveedores. Tal como se conoce en la técnica, tanto el tiempo de elución como la respuesta de la espectrometría de masas se calibran usando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiados para los que aparecen en las muestras desconocidas reales.

5 La FIG. 21 ilustra un procedimiento convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). En el procedimiento de PTA convencional, se oxida para-xileno parcialmente en un reactor de oxidación primaria a alta temperatura con agitación mecánica (700). Una suspensión inicial que comprende CTA se retira del reactor (700) y después se purifica en un sistema de purificación (702). El producto PTA del sistema de purificación (702) se introduce en un sistema de separación (706) para la separación y el secado de las partículas de PTA. El sistema de purificación (702) representa una gran parte de los costes asociados a la producción de partículas de PTA por procedimientos convencionales. El sistema de purificación (702) incluye generalmente un sistema de adición/intercambio de agua (708), un sistema de disolución (710), un sistema de hidrogenación (712), y tres recipientes de cristalización separados (704a, b, c). En el sistema de adición/intercambio de agua (708), una parte sustancial de las aguas madres se desplaza con agua. Después de la adición de agua, la suspensión de agua/CTA se introduce en el sistema de disolución (710) donde la mezcla de agua/CTA se calienta hasta que las partículas de CTA se disuelven totalmente en el agua. Después de la disolución de CTA, la solución de CTA en agua se somete a hidrogenación en el sistema de hidrogenación (712). El efluente hidrogenado del sistema de hidrogenación (712) se somete a continuación a tres etapas de cristalización en los recipientes de cristalización (704a, b, c), seguido por la separación de PTA en el sistema de separación (706).

10 La FIG. 22 ilustra un procedimiento mejorado para producir PTA mediante el empleo de un reactor de oxidación primaria (800). Una suspensión inicial que comprende partículas de CTA sólidas y aguas madres líquidas se retira del reactor (800). Normalmente, la suspensión inicial puede contener un intervalo del 10 al 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 contienen normalmente al menos 400 ppmp de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), más normalmente al menos 800 ppmp de 4-CBA, y lo más normalmente en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmp de 4-CBA. La suspensión inicial retirada del reactor (800) se introduce en un sistema de purificación (802) para reducir la concentración de 4-CBA y otras impurezas presentes en el CTA. Se produce una suspensión más pura/purificada a partir del sistema de purificación (802) y se somete a separación y secado en un sistema de separación (804) para producir de este modo partículas de ácido tereftálico sólido más puro que comprende menos de 400 ppmp de 4-CBA, más preferentemente menos de 250 ppmp de 4-CBA, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 200 ppmp de 4-CBA.

15 El sistema de purificación (802) del sistema de producción de PTA ilustrado en la FIG. 22 proporciona una serie de ventajas frente al sistema de purificación (802) del sistema de la técnica anterior ilustrado en la FIG. 21. Preferentemente, el sistema de purificación (802) incluye generalmente un sistema de intercambio de aguas madres (806), un digestor (808), y un cristizador único (810). En el sistema de intercambio de aguas madres (806), al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de las aguas madres presentes en la suspensión inicial es sustituido por un disolvente de sustitución nuevo para proporcionar así una suspensión de intercambio de disolvente que comprende partículas de CTA y el disolvente de sustitución. La suspensión de intercambio de disolvente que sale del sistema de intercambio de aguas madres (806) se introduce en el digestor (o reactor de oxidación secundaria) (808). En el digestor (808), se lleva a cabo una reacción de oxidación secundaria a temperaturas ligeramente superiores a las que se usaron en la reacción de oxidación inicial/primaria llevada a cabo en el reactor de columna de burbujas (800). Tal como se expone anteriormente, la alta área superficial, el pequeño tamaño de partícula, y la baja densidad de las partículas de CTA producidas en el reactor de oxidación primaria (800) provocan el atrapamiento de ciertas impurezas en las partículas de CTA que quedan disponibles para la oxidación en el digestor (808) sin requerir la disolución completa de las partículas de CTA en el digestor (808). Así, la temperatura en el digestor (808) puede ser inferior a muchos procedimientos similares de la técnica anterior. La oxidación secundaria llevada a cabo en el digestor (808) reduce preferentemente la concentración de 4-CBA en el CTA en al menos 200 ppmp, más preferentemente al menos aproximadamente 400 ppmp, y lo más preferentemente en el intervalo de 600 a 6.000 ppmp. Preferentemente, la temperatura de oxidación secundaria en el digestor (808) es al menos 10 °C más alta que la temperatura de oxidación primaria en el reactor de columna de burbujas (800), más preferentemente 20 a 80 °C más alta que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800), y lo más preferentemente 30 a 50 °C más alta que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800). La temperatura de oxidación secundaria está preferentemente en el intervalo de 160 a 240 °C, más preferentemente en el intervalo de 180 a 220 °C y lo más preferentemente en el intervalo de 190 a 210 °C. El producto purificado del digestor (808) requiere una única etapa de cristalización en el cristizador (810) antes de la separación en el sistema de

separación (804).

Las partículas de CTA con la morfología preferida divulgada en el presente documento son especialmente útiles en el procedimiento de digestión oxidativa descrito anteriormente para la reducción del contenido de 4-CBA. Además, estas partículas de CTA preferidas proporcionan ventajas en una amplia gama de otros procedimientos posteriores que implican la disolución y/o la reacción química de las partículas. Estos procedimientos posteriores adicionales incluyen, pero no se limitan a, la reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo para formar compuestos de éster, especialmente la reacción de CTA con metanol para formar tereftalato de dimetilo y ésteres de impurezas; la reacción con al menos un diol para formar compuestos de monómeros y/o polímeros de ésteres, especialmente la reacción de CTA con etilenglicol para formar tereftalato de polietileno (PET); y la disolución total o parcial en disolventes, lo que incluye, pero no se limita a, agua, ácido acético, y N-metil-2-pirrolidona, que puede incluir 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.

Tal como se menciona anteriormente, la pureza mejorada de la suspensión inicial producida por el sistema de oxidación primaria, antes descrito, permite el procesamiento de la suspensión inicial con técnicas novedosas. En particular, las FIG. 23-26 ilustran esquemáticamente sistemas de producción de TPA que emplean una o más realizaciones de la presente invención. Cada uno de los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26 incluye un estadio de oxidación primaria, al menos un estadio de digestión oxidativa, un estadio de enfriamiento opcional, un estadio de separación, y un estadio de secado opcional. Los autores de la invención observan que varias etapas/estadios que se ilustran en las FIG. 23-26 pueden sustituirse o combinarse entre sí. Por ejemplo, el estadio de oxidación primaria (900) de la FIG. 23 se puede sustituir por el estadio de oxidación primaria (930) de la FIG. 25. A modo de otro ejemplo, el estadio de calentamiento (956) de la FIG. 26 podría añadirse entre el estadio temprano y tardío de la digestión oxidativa (912 y 914) de la FIG. 24.

En las realizaciones ilustradas en las FIG. 23 y 24, se prefiere que los estadios de oxidación primaria (900 y 910) se lleven a cabo en un reactor de oxidación configurado y operado de acuerdo con la descripción facilitada anteriormente para las configuraciones de reactor de oxidación ilustradas en las FIG. 1-11. El estadio de oxidación primaria (930) de la FIG. 25 preferentemente emplea un reactor que está configurado y operado de acuerdo con la descripción facilitada anteriormente para las configuraciones de sistemas de reactores ilustradas en las FIG. 12-14. El estadio de oxidación primaria (950) y el estadio de digestión oxidativa de descarga lateral (952) de la FIG. 26 preferentemente se llevan a cabo en un sistema de reactores configurado y operado de acuerdo con la descripción facilitada anteriormente en referencia a las FIG. 15 y 16.

Cada uno de los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26 emplea al menos un estadio de digestión oxidativa donde al menos una parte de la suspensión inicial producida en la oxidación primaria es sometida a purificación por digestión oxidativa. Tal como se usa en el presente documento, el término "digestión oxidativa" denota oxidación de una suspensión que contiene un ácido policarboxílico producido por medio de oxidación primaria. Preferentemente, la digestión oxidativa se lleva a cabo en condiciones que permiten la disolución continua y reprecipitación de las partículas de ácido policarboxílico. En una realización de la presente invención, que se describe en mayor detalle más adelante, la digestión oxidativa se lleva a cabo en un único reactor/zona de digestión (por ejemplo, estadio de digestión oxidativa (902) de la FIG. 23). En otra realización que se describe en mayor detalle más adelante, la digestión oxidativa se lleva a cabo en dos reactores/zonas de digestión (por ejemplo, estadios de digestión oxidativa (912 y 914) de la FIG. 24, estadios de digestión oxidativa (934 y 938/940) de la FIG. 25, y estadios de digestión oxidativa (952 y 954) de la FIG. 26). En una realización alternativa, uno o más estadios de digestión oxidativa pueden ser sustituidos por uno o más estadios de cristalización (por ejemplo, en la FIG. 24, la etapa de cristalización (916) podría sustituir el estadio tardío de digestión oxidativa (914)). Estos estadios de cristalización preferentemente se llevan a cabo de la misma manera que los estadios de digestión oxidativa sustituidos, salvo porque el oxígeno molecular no se añade en el/los estadio(s) de cristalización. Normalmente, el espacio de vapor y el efluente gaseoso, en caso de existir, del/de los estadio(s) de cristalización contiene menos de aproximadamente el 0,001 por ciento en moles de oxígeno molecular.

En una realización, se prefiere que al menos aproximadamente el 10, 50, 90, o 95 por ciento en peso del sólido inicial retirado de la oxidación primaria se suministre a la digestión oxidativa en menos de aproximadamente 32, 8, 2, o 0,5 minutos después de haberse retirado de la oxidación primaria. Los autores de la invención han descubierto que un retraso en el suministro del sólido inicial a la digestión oxidativa aumenta la cantidad de 4-CBA retenido en el TPA sólido retirado de la digestión oxidativa. Además, la importancia de una secuencia muy seguida (es decir, digestión oxidativa muy seguida a la oxidación primaria) es mayor cuando la temperatura de la suspensión inicial retirada de la oxidación primaria es de más de aproximadamente 165 °C, 175 °C, 185 °C, o 190 °C.

En los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26 al menos una parte del producto (es decir, suspensión inicial) que sale de la oxidación primaria se introduce posteriormente en la digestión oxidativa sin una retirada sustancial del líquido inicial y/o sin una adición sustancial de disolvente limpiador. Por ello, en una realización de la presente invención, el intercambio de aguas madres entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa es sustancialmente eliminado.

Los autores de la invención han descubierto que cuando el producto del sistema de oxidación primaria mejorado, descrito en el presente documento, es procesado posteriormente, no es necesario eliminar total o parcialmente los compuestos catalizadores flujo arriba de la digestión oxidativa para controlar la combustión de carbono durante la digestión oxidativa. Tal como se usa en el presente documento, el término "combustión de carbono" denota la formación de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono a partir de un compuesto orgánico. Ejemplos de compuestos orgánicos incluyen para-xileno, TPA, productos intermedios de reacción, impurezas aromáticas, y ácido acético. Además, los autores de la invención han descubierto que, incluso en un procedimiento continuo que usa disolvente reciclado (definido anteriormente), no es necesario separar las impurezas aromáticas nocivas solubles del TPA sólido mediante la retirada de aguas madres cargadas de impurezas para formar un producto TPA sólido apto para la formación de polímeros de PET que tengan un alto peso molecular, baja coloración, y alta calidad en general. Más bien al contrario, la retención de una eventual precipitación de fracciones aumentadas de impurezas aromáticas relativamente no reactivas, tanto coloreadas como no coloreadas, junto con el producto TPA sólido es sorprendentemente un modo preferido, dada la correcta combinación de otras etapas del procedimiento, tal como se describe en mayor detalle más adelante.

Tal como se usa en el presente documento, el término "impurezas aromáticas nocivas" denota impurezas aromáticas coloreadas y aquellos compuestos aromáticos que contienen más o menos de dos funciones de ácido carboxílico (por ejemplo, BA, PTAC, 4-CBA, TMA, y 2,5,4'-tricarboxibifenilo). Tal como se usa en el presente documento, el término "impurezas aromáticas relativamente no reactivas" denota impurezas aromáticas que carecen de al menos un grupo hidrocarbilo no aromático o de un átomo de oxígeno unido covalentemente a otro átomo de oxígeno. Tal como se usa en el presente documento, el término "impurezas aromáticas" denota compuestos aromáticos distintos al para-xileno y al TPA. Tal como se usa en el presente documento, el término "impurezas aromáticas coloreadas" denota impurezas aromáticas que no aparecen neutralmente blancas al ojo humano bajo condiciones lumínicas ambientales normales (por ejemplo, varios estilbenos, fluorenonas, antraquinonas, y terfenilos). Tal como se usa en el presente documento, el término "productos intermedios de reacción aromáticos" denota compuestos aromáticos, distintos al para-xileno, que comprenden al menos un grupo hidrocarbilo no aromático o al menos un átomo de oxígeno unido covalentemente a otro átomo de oxígeno.

Cuando el intercambio de aguas madre entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa se elimina sustancialmente de acuerdo con una realización de la presente invención, se prefiere que al menos el 30, 60, 80, o 95 por ciento del líquido inicial presente originalmente en la suspensión inicial retirada de la oxidación primaria se retenga en la suspensión sometida a la digestión oxidativa. Preferentemente, la relación en peso del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la suspensión que entra en la digestión oxidativa y el mismo compuesto en la suspensión inicial producida en la oxidación primaria es al menos 0,3, 0,6, 0,8, o 0,95. Más preferentemente, la relación en peso del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la suspensión que sale de la digestión oxidativa y el mismo compuesto en la suspensión inicial producida en la oxidación primaria es al menos 0,3, 0,6, 0,8, o 0,95. Cuando la digestión oxidativa se lleva a cabo en múltiples estadios, la descripción de este párrafo se puede aplicar a cualquiera o a todos los estadios de la digestión oxidativa, más preferentemente incluido el último estadio de la digestión oxidativa.

Cuando el intercambio de aguas madres entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa se elimina sustancialmente, se prefiere que la adición de disolvente limpiador a la suspensión inicial se reduzca o elimine. Tal como se usa en el presente documento, el término "disolvente limpiador" denota disolvente que tiene una concentración en fase líquida de compuestos catalizadores totales que es menor que la concentración de compuestos catalizadores totales en la fase líquida de la suspensión a la que se añade el disolvente limpiador. Preferentemente, el disolvente limpiador contiene menos del 90, 50, 10, o 2 por ciento de la concentración en fase líquida de compuestos catalizadores totales y/o menos del 90, 50, 10, o 2 por ciento de la concentración en fase líquida de compuestos aromáticos totales en comparación con la fase líquida de la suspensión a la que se añade el disolvente limpiador. La reducción y/o eliminación de la adición de disolvente limpiador minimiza las cargas hidráulicas y térmicas y los costes en el procedimiento global para la formación de producto TPA sólido. Además, la reducción y/o eliminación de la adición de disolvente limpiador aumenta la precipitación sorprendentemente preferida de impurezas aromáticas moderadamente solubles con el TPA sólido en las etapas posteriores del procedimiento, como se expone en mayor detalle más adelante.

En una realización preferida, la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión sometida a la digestión oxidativa es de menos del 50, 35, 20, o 10 por ciento en peso de la masa de la suspensión inicial producida en la

oxidación primaria. Preferentemente, la relación entre la fracción de sólidos de la suspensión que entra en la digestión oxidativa y la fracción de sólidos de la suspensión inicial que sale de la oxidación primaria es al menos 0,5, 0,65, 0,80, o 0,90, en base a las fracciones del peso. Preferentemente, la relación entre la concentración promediada en el tiempo del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión sometida a la digestión oxidativa y la concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en el líquido inicial de la suspensión inicial es al menos 0,5, 0,65, 0,80, o 0,90. Preferentemente, la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión sometida a la digestión oxidativa es de menos del 50, 35, 20, o 10 por ciento en peso de la masa de la suspensión inicial. Preferentemente, la relación entre la fracción de sólidos de la suspensión que sale de la digestión oxidativa y la fracción de sólidos en la suspensión inicial es al menos 0,5, 0,65, 0,80, o 0,90, en base a las fracciones del peso. Preferentemente, la relación entre la concentración promediada en el tiempo del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión que sale de la digestión oxidativa y la concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en la suspensión inicial es al menos 0,5, 0,65, 0,80, o 0,90. Cuando la digestión oxidativa se lleva a cabo en múltiples estadios, la descripción de este párrafo se puede aplicar a cualquiera o a todos los estadios de la digestión oxidativa, más preferentemente incluido el último estadio de la digestión oxidativa.

Cada uno de los sistemas de producción de TPA ilustrados en las FIG. 23-26 pueden emplear opcionalmente al menos un estadio de enfriamiento posterior a la digestión oxidativa (véanse, estadios de enfriamiento (904, 918, 942, y 958) en las FIG. 23, 24, 25, y 26, respectivamente). Cuando el intercambio de aguas madre entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa se elimina sustancialmente, la suspensión producida en la digestión oxidativa puede tener una concentración saturada o supersaturada de compuestos aromáticos disueltos en sí. El enfriamiento de una suspensión post-digestión que tiene una concentración saturada o supersaturada de compuestos aromáticos disueltos promueve de manera natural el aumento en la precipitación de impurezas aromáticas moderadamente solubles, tanto coloreadas como no coloreadas, con el TPA sólido. Así, una fracción de impurezas aromáticas nocivas mayor permanece con el TPA sólido, y una fracción menor se envía con el disolvente reciclado. Sin embargo, los autores de la invención han descubierto que puede formarse sorprendentemente producto TPA sólido de buen color y calidad de este modo, especialmente si se usa la suspensión inicial más pura producida de acuerdo con realizaciones de la presente invención expuestas anteriormente. Además, dicho enfriamiento reduce beneficiosamente los requisitos de purificación del disolvente reciclado usando etapas auxiliares del procedimiento, tal como se expone en mayor detalle más adelante.

De acuerdo con una realización, cuando se emplea un estadio de enfriamiento post-digestión, se prefiere que el intercambio de aguas madres entre la oxidación primaria y el enfriamiento post-digestivo y/o entre la digestión oxidativa y el enfriamiento post-digestivo sea sustancialmente eliminado. En consecuencia, se prefiere que al menos el 30, 60, 80, o 95 por ciento del líquido que sale de una etapa de reacción de oxidación (por ejemplo, oxidación primaria y/o digestión oxidativa) se retenga con la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación hasta que la suspensión se haya enfriado al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, o 130 °C por debajo de la temperatura predominante más alta en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere que al menos aproximadamente el 30, 60, 80, o 95 por ciento del líquido que sale de la etapa de reacción de oxidación se retenga con la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación hasta que la suspensión se haya enfriado a una temperatura de menos de 145 °C, 110 °C, 80 °C, o 55 °C. Se prefiere que al menos el 30, 60, 80, o 95 por ciento del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico presente en la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación se retenga en la suspensión hasta que la suspensión se haya enfriado al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C, o 100 °C por debajo de la temperatura predominante más alta en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere que al menos el 30, 60, 80, o 95 por ciento del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico presente en la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación se retenga en la suspensión hasta que la suspensión se haya enfriado a menos de 145 °C, 110 °C, 80 °C, o 55 °C. La etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o digestión oxidativa. Cuando se emplea digestión oxidativa multiestadio, la etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o cualquier estadio de la digestión oxidativa, preferentemente el último estadio de la digestión oxidativa.

En una realización se prefiere que la masa de disolvente limpiador añadido a la suspensión producida en al menos una etapa de reacción de oxidación (por ejemplo, oxidación primaria y/o digestión oxidativa) sea de menos del 50, 35, 20, o 10 por ciento en peso de la masa de la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación antes de enfriar la suspensión al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C, o 100 °C por debajo de la temperatura predominante más alta en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere que la masa de disolvente limpiador añadido a la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación sea de menos del 50, 35, 20, o 10 por ciento en peso de la masa de la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación antes de enfriar la suspensión a una temperatura de menos de 145 °C, 110 °C, 80 °C, o 55 °C. Se prefiere que al menos el 50, 65, 80, o 90 por ciento del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación se retenga en la suspensión hasta que la suspensión se haya enfriado al menos 40 °C, 60 °C, 80 °C, o 100 °C por debajo de la temperatura predominante más alta en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere que al menos el

50, 65, 80, o 90 por ciento del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la suspensión producida en la etapa de reacción de oxidación se retenga en la suspensión hasta que la suspensión se haya enfriado a menos de 145 °C, 110 °C, 80 °C, o 55 °C. La etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o cualquier estadio de la digestión oxidativa. En una realización preferida, la etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo es oxidación primaria.

De acuerdo con una realización, se prefiere que al menos un estadio de la digestión oxidativa se lleve a cabo a una temperatura que sea superior a la temperatura del estadio de oxidación primaria y/o a la temperatura de un estadio temprano de la digestión oxidativa. En dicho escenario, puede ser necesario calentar la suspensión antes de su introducción en el reactor/zona de digestión o calentar el medio de reacción en el reactor/zona de digestión. La temperatura del medio de reacción sometido a digestión oxidativa puede aumentarse por encima de la temperatura de la etapa de reacción de oxidación anterior (por ejemplo, oxidación primaria y/o un estadio temprano de la digestión oxidativa) por medios conocidos en la técnica.

En una realización, el medio para aumentar la temperatura y/o la entalpía del medio de reacción sometido a posterior digestión oxidativa (en adelante, el "medio de reacción posterior") en comparación con el medio de reacción de una etapa de reacción de oxidación anterior (en adelante, el "medio de reacción anterior") usa el calor de reacción de al menos una reacción química in situ (es decir, reacción química que ocurre en el medio de reacción posterior). Este tipo de configuración de calentamiento está ilustrado esquemáticamente en el estadio tardío de la digestión oxidativa (914) de la FIG. 24. Aunque la FIG. 24 ilustra una realización donde el reactivo químico se introduce directamente en el reactor/zona de digestión, el reactivo químico también se podría inyectar flujo arriba del reactor/zona de digestión mediante la adición a la suspensión suministrada al reactor/zona de digestión. La reacción química in situ preferentemente tiene un calor de reacción que proporciona al menos el 10, 20, 40, u 80 por ciento del aumento en la temperatura y/o la entalpía del medio de reacción posterior en comparación con el medio de reacción anterior. La reacción in situ preferentemente tiene un calor de reacción suficiente para aumentar la temperatura del medio de reacción posterior al menos 4 °C, 8 °C, 12 °C, o 16 °C por encima de la temperatura del medio de reacción anterior. La reacción in situ preferentemente tiene un calor de reacción suficiente para aumentar la entalpía del medio de reacción posterior al menos 2, 4, 6, u 8 kilocalorías por kilogramo por encima de la entalpía del medio de reacción anterior. En una realización de la presente invención, el reactivo químico añadido es anhídrido acético y el calor de reacción in situ del anhídrido acético reactivo con agua para formar ácido acético proporciona el aumento anteriormente descrito en la temperatura y/o la entalpía del medio de reacción posterior. En dicha realización, se prefiere que el peso del anhídrido acético suministrado al medio de reacción posterior en forma de un porcentaje del peso del para-xileno suministrado a la oxidación primaria esté en el intervalo del 0,1 al 12, el 0,2 al 10, el 0,4 al 8, o el 1 al 6 por ciento.

En una realización alternativa, el medio para aumentar la temperatura del medio de reacción posterior emplea el calor de reacción de la oxidación de al menos un compuesto oxidable con oxígeno molecular in situ (es decir, en el medio de reacción del estadio de digestión oxidativa). Preferentemente, el compuesto oxidado in situ comprende un compuesto de disolvente, etanol, acetaldehído, un xileno, un producto intermedio de reacción, una impureza aromática, y/o TPA. Cuando se emplea acetaldehído como el compuesto oxidado in situ, se prefiere que el peso del acetaldehído suministrado a la digestión oxidativa posterior en forma de un porcentaje del peso del para-xileno suministrado a la oxidación primaria esté en el intervalo del 0,1 al 12, el 0,2 al 10, el 0,4 al 8, o el 1 al 6 por ciento. Cuando se emplea etanol como el compuesto oxidado in situ, se prefiere que el peso del etanol suministrado a la digestión oxidativa posterior en forma de un porcentaje del peso del para-xileno suministrado a la oxidación primaria esté en el intervalo del 0,1 al 12, el 0,2 al 10, el 0,4 al 8, o el 1 al 6 por ciento. El compuesto oxidado in situ preferentemente comprende para-xileno y/o un producto intermedio de reacción aromático. Cuando se emplea para-xileno como el compuesto oxidado in situ, se prefiere que el peso del para-xileno suministrado a la digestión oxidativa posterior en forma de un porcentaje del peso del para-xileno suministrado a la oxidación primaria esté en el intervalo del 0,1 al 16, el 0,5 al 12, el 1 al 10, o el 2 al 8 por ciento.

En una realización el medio para aumentar la temperatura del medio de reacción posterior usa el calor de reacción de la combustión de al menos un compuesto oxidable con oxígeno molecular ex situ (es decir, fuera del medio de reacción de la digestión) y del suministro de al menos una parte del producto de reacción calentado resultante para entrar en contacto y/o condensarse en una fase líquida del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, el producto de reacción calentado de la combustión ex situ se suministra al reactor/zona de digestión en múltiples ubicaciones incluidas al menos 2, 4, 16, o 64 aberturas separadas. Preferentemente, al menos una parte del compuesto calentado se suministra al medio de reacción posterior a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10, o 5 por ciento inferior de la altura total del medio de reacción posterior. Preferentemente, el producto de reacción calentado tiene una temperatura inicial (es decir, antes de usarse para el calentamiento) de al menos 250 °C, 300 °C, 400 °C, o 500 °C. Preferentemente, el producto de reacción calentado comprende dióxido de carbono y/o agua, más preferentemente ambos. Preferentemente, el producto de reacción calentado comprende menos del 8, 6, 4, o 2 por ciento en moles de oxígeno molecular. Preferentemente, la presión del producto de reacción calentado es

mayor que la presión de la digestión oxidativa posterior. El compuesto oxidable ex situ puede comprender un componente de disolvente, un xileno, un producto intermedio de reacción aromático, una impureza aromática, metano, fuelóleo comercial, y/o TPA. Preferentemente, el compuesto oxidable ex situ comprende al menos una impureza aromática y al menos una de metano o fuelóleo.

5 En una realización alternativa, el medio para aumentar la temperatura del medio de reacción posterior incluye el calentamiento de al menos un compuesto, que no sea en sí mismo un producto de reacción de una reacción de combustión ex situ, para formar un compuesto calentado y el suministro de al menos una parte del compuesto calentado para entrar en contacto y/o condensarse en una fase líquida del medio de reacción posterior.

10 Preferentemente, al menos una parte del compuesto calentado se suministra al medio de reacción posterior en múltiples ubicaciones a través de al menos 2, 4, 16, o 64 aberturas separadas. Preferentemente, al menos una parte del compuesto calentado se suministra al medio de reacción posterior a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10, o 5 por ciento inferior de la altura total del medio de reacción posterior. Preferentemente, al menos una parte del compuesto calentado se suministra al medio de reacción posterior a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10, o 5 por ciento superior de la altura total del medio de reacción posterior. Las fuentes de energía para calentar el compuesto calentado pueden incluir energía eléctrica y/o energía térmica transferida a través de una superficie sólida desde un fluido de transferencia de calor (por ejemplo, por medio de un aparato de intercambio indirecto de calor). Preferentemente, el fluido de transferencia de calor esencialmente comprende un compuesto orgánico calentado o agua sustancialmente vaporizada. Preferentemente, al menos una parte del compuesto orgánico calentado se recircula y al menos una parte del mismo se usa también para proporcionar energía térmica a un procedimiento para formar PET, que incluye, pero no se limita al suministro de energía térmica a una corriente del procedimiento que comprende esencialmente etilenglicol. Preferentemente, la temperatura del compuesto calentado excede la temperatura predominante en el estadio de digestión oxidativa en al menos 20 °C, 40 °C, 60 °C, u 80 °C. Preferentemente, la temperatura del compuesto calentado es al menos 200 °C, 220 °C, 240 °C, o 260 °C. El compuesto calentado preferentemente comprende aire, un componente de disolvente, o una suspensión que comprende disolvente, un producto intermedio de reacción aromático, y TPA sólido.

En una realización el compuesto calentado comprende suspensión que contiene masa de una etapa de reacción de oxidación anterior (por ejemplo, oxidación primaria y/o digestión oxidativa temprana). Este tipo de configuración está ilustrado esquemáticamente en la etapa de calentamiento opcional (936) de la FIG. 25. Preferentemente, al menos el 10, 50, 90, o 95 por ciento en peso de la suspensión calentada de una etapa de reacción de oxidación anterior se suministra a la digestión oxidativa posterior en menos de 32, 8, 2, o 0,5 minutos tras haberse calentado. Los autores de la invención han descubierto que suministrar la suspensión calentada a la digestión oxidativa poco después del calentamiento proporciona ventajas significativas frente al suministro retardado de la suspensión calentada. Un retardo en el suministro de suspensión calentada al medio de reacción de la digestión aumenta acusadamente la cantidad de 4-CBA retenido en el TPA sólido retirado del medio de reacción de la digestión posterior. Además, la importancia de una secuencia muy seguida (es decir, digestión oxidativa muy seguida al calentamiento de la suspensión) se magnifica cuanto la temperatura de la suspensión calentada supera los 170 °C, 180 °C, 190°C, o 200°C. Sin verse limitados por ninguna teoría, los autores de la invención sugieren que la tasa de redistribución cristalina se acelera con un aumento preferido de la temperatura. Un retardo en el suministro de oxígeno molecular para formar medio de reacción puede tal vez permitir una mayor incorporación de una parte del 4-CBA en una parte de la estructura cristalina más perfeccionada redistribuida del TPA sólido, haciendo esta parte del 4-CBA más difícil de acceder durante la digestión oxidativa posterior.

45 En una realización, el compuesto calentado comprende al menos un compuesto vaporizado. Este tipo de configuración está ilustrado esquemáticamente en la etapa de calentamiento opcional (956) de la FIG. 26. El compuesto vaporizado preferentemente comprende disolvente (es decir, ácido acético y agua), más preferentemente una parte del disolvente reciclado. Preferentemente, el compuesto vaporizado está formado a partir de disolvente reciclado que contiene menos del 4, 2, 1, o 0,2 por ciento en peso de compuestos aromáticos totales y/o menos de 400, 200, 100, o 50 ppmp de todos los compuestos catalizadores combinados. Preferentemente, el disolvente vaporizado comprende bien ácido acético con menos del 20, 17, 14, u 11 por ciento en peso de agua o agua con menos del 60, 20, 10, o 2 por ciento en peso de ácido acético. Preferentemente, al menos el 20, 40, 60, u 80 por ciento en peso del agua en el disolvente vaporizado está formada por oxidación del compuesto aromático en la oxidación primaria. Lo más preferentemente, el disolvente vaporizado comprende una parte de una corriente retirada de una etapa de destilación no extractiva que también se usa para formar una parte del disolvente reciclado. Preferentemente, al menos una parte del disolvente vaporizado está entremezclado con al menos una parte de una corriente de oxidante para formar una corriente calentada entremezclada antes de suministrarse a la digestión oxidativa.

60 En una realización, una corriente de oxidante se presuriza de una presión inferior a una presión por encima de aquella de al menos una etapa de reacción de oxidación (por ejemplo, oxidación primaria y/o un estadio de la digestión oxidativa). La corriente de oxidante preferentemente tiene la composición de la corriente de oxidante



descrita anteriormente como aquella introducida en el reactor de oxidación primaria (20) de las FIG. 1-11. Preferentemente, la corriente de oxidante se comprime con un dispositivo mecánico como, por ejemplo, un aparato compresor de pistón alternativo, un aparato compresor de tornillo rotativo, y/o un aparato compresor centrífugo rotativo. En una realización preferida, la corriente de oxidante se comprime a una presión por encima de aquella de la oxidación primaria y después se suministra a la oxidación primaria.

En una realización alternativa, la corriente de oxidante se comprime a una presión por encima de aquella de la oxidación primaria y por encima de aquella de al menos un estadio de la digestión oxidativa. El oxidante comprimido se divide después y se suministra a la oxidación primaria y al menos a un estadio de la digestión oxidativa. En dicho compresor común, de configuración de alimentación dividida, se prefiere que la mayor parte de la corriente de oxidante se suministre a la oxidación primaria, mientras que una parte menor de la corriente de oxidante se suministra a la digestión oxidativa. Así, un único compresor se puede usar para comprimir las corrientes de oxidante suministradas tanto a la oxidación primaria como a la digestión oxidativa.

A fin de llevar a cabo la digestión oxidativa, una corriente de oxidante secundaria que comprende oxígeno molecular se añade bien directamente al reactor/zona de digestión (FIG. 23, 24, y 26) o se puede añadir a la suspensión de alimentación inmediatamente flujo arriba de la zona de digestión oxidativa (FIG. 25). Preferentemente, la fracción molar, medida sobre una base seca, del oxígeno molecular en la corriente de oxidante secundaria suministrada a la digestión oxidativa está en el intervalo del 1 por ciento en moles al 100 por ciento en moles, del 4 por ciento en moles al 50 por ciento en moles, del 10 por ciento en moles al 30 por ciento en moles, o el mismo que el aire atmosférico. Preferentemente, la relación molar entre el oxígeno molecular suministrado a la oxidación primaria y el oxígeno molecular suministrado a la digestión oxidativa es al menos 2:1, 4:1 a 200:1, o 10:1 a 100:1. Preferentemente, el oxígeno molecular se suministra al reactor/zona de digestión en múltiples ubicaciones a través de al menos 2, 4, 16, o 64 aberturas separadas. Preferentemente, al menos el 20, 40, 60, u 80 por ciento en moles del oxígeno molecular suministrado a la digestión se suministra a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10, o 5 por ciento inferior de la altura total del medio de reacción de la digestión ahí contenido. Preferentemente, el oxígeno molecular se suministra desde al menos un distribuidor de gas de acuerdo con varias realizaciones descritas en el presente documento para un distribuidor de gas en un reactor de columna de burbujas de oxidación primaria. Preferentemente, el oxígeno molecular se suministra a la digestión en múltiples elevaciones incluidas al menos 2, 3, 4, o 5 elevaciones separadas. En una realización, las elevaciones separadas para el suministro de oxígeno molecular a la digestión comprenden al menos una abertura en la mitad superior del medio de reacción de la digestión y al menos una abertura en la mitad inferior del medio de reacción de la digestión.

Un efluente predominantemente gaseoso se retira de la digestión oxidativa a través de al menos una abertura que se comunica con un espacio de desacoplamiento dispuesta encima del nivel operativo del medio de reacción en el reactor/zona de digestión. El efluente predominantemente gaseoso preferentemente se retira del reactor/zona de digestión a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10, o 5 por ciento superior de la altura total del reactor/zona de digestión. Cuando se emplea la digestión oxidativa multiestadio (FIG. 24-26) se prefiere que la fracción molar, medida sobre una base seca, del oxígeno molecular en el efluente gaseoso retirado de un estadio temprano de la digestión oxidativa esté en el intervalo del 0,01 al 8, aproximadamente el 0,1 al 5, o del 1 al 3 por ciento en moles, mientras que la fracción molar, medida sobre una base seca, del oxígeno molecular en el efluente gaseoso retirado de un estadio tardío de la digestión oxidativa esté en el intervalo del 0,001 al 8, del 0,01 al 2, o del 0,05 al 0,5 por ciento en moles.

En una realización, las pérdidas por combustión de carbono durante la digestión oxidativa se reducen a pesar de retener una elevada concentración en fase líquida de compuesto catalizador en la suspensión inicial, usando al menos dos estadios de digestión oxidativa llevados a cabo en reactores/zonas de digestión separados en condiciones diferentes. Preferentemente, la digestión oxidativa se lleva a cabo de tal manera que los moles de los óxidos de carbono totales producidos en todos los estadios de digestión oxidativa sumados entre sí divididos por los moles del TPA retirado de los estadios estén en el intervalo de 0,0001 a 0,12:1, más preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,08, aún más preferentemente en el intervalo de 0,001 a 0,06, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,006 a 0,04. Preferentemente, los moles de dióxido de carbono producido en todos los estadios de digestión oxidativa sumados entre sí divididos por los moles del TPA retirado de los estadios está en el intervalo de 0,00008 a 0,08, más preferentemente en el intervalo de 0,0004:1 a 0,05, aún más preferentemente en el intervalo de 0,0008:1 a 0,04, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,004 a 0,03. Preferentemente, los moles de monóxido de carbono producido en todos los estadios de digestión oxidativa sumados entre sí divididos por los moles del TPA retirado de los estadios está en el intervalo de 0,00005 a 0,06, más preferentemente en el intervalo de 0,0002 a 0,04, aún más preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,03, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,002 a 0,02.

Cuando se emplea la digestión oxidativa multiestadio, se prefiere que los estadios temprano y tardío de la digestión oxidativa empleen temperaturas, presiones, tiempos de residencia, y/o cantidades de oxígeno que sean

sustancialmente diferentes entre sí. El estadio temprano de la digestión oxidativa preferentemente se lleva a cabo a una temperatura cercana a la temperatura de la oxidación primaria, mientras que el estadio tardío de la digestión oxidativa preferentemente se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura de la oxidación primaria y a la temperatura del estadio temprano de la digestión oxidativa. Preferentemente, el estadio tardío de la digestión oxidativa se lleva a cabo en condiciones "privadas de oxígeno", donde la concentración de oxígeno molecular presente en el efluente gaseoso es muy baja.

Las FIG. 24-26 ilustran esquemáticamente varias configuraciones para la digestión oxidativa multiestadio. La FIG. 24 representa un estadio temprano de la digestión oxidativa (912) que sigue al estadio de oxidación primaria (910), y un estadio tardío de la digestión oxidativa (914) que sigue al estadio temprano de la digestión oxidativa (912). La FIG. 25 representa un estadio temprano de la digestión oxidativa (934) que se lleva a cabo en un reactor/zona de digestión que está contenido en el recipiente de reacción de oxidación primaria (por ejemplo, tal como se divulga en las FIG. 12-13 y la descripción correspondiente). En la FIG. 25, un estadio tardío de la digestión oxidativa (938) sigue a un estadio temprano de la digestión oxidativa (934), con una etapa de calentamiento opcional (936) ubicada entre ellos. La FIG. 26 representa un estadio temprano de la digestión oxidativa en columna de burbujas (952) seguido del estadio de oxidación primaria (950) (por ejemplo, tal como se divulga en las FIG. 15-16 y la descripción correspondiente). En la FIG. 26, un estadio tardío de la digestión oxidativa (954) sigue al estadio temprano de la digestión oxidativa en columna de burbujas (952), con una etapa de calentamiento opcional (956) empleada entre ellos.

Cuando se emplea la digestión oxidativa multiestadio, se prefiere que al menos aproximadamente el 10, 50, 90, o 95 por ciento en peso de los sólidos retirados del estadio temprano de la digestión oxidativa se suministren al estadio tardío de la digestión oxidativa en menos de aproximadamente 32, 8, 2, o 0,5 minutos después de su retirada. La importancia de minimizar el retardo entre la digestión oxidativa temprana y tardía se torna más relevante cuando la temperatura del sólido retirado es al menos aproximadamente 170°C, 180°C, 190°C, o 200°C.

La temperatura del estadio temprano de la digestión oxidativa con respecto a la temperatura de la oxidación primaria, medida donde la suspensión respectiva sale predominantemente de la oxidación primaria y el estadio temprano de la digestión oxidativa, está preferentemente en el intervalo de 10°C por debajo a 30°C por encima, de aproximadamente 5°C por debajo a 20°C por encima, o de lo mismo a 10°C por encima. Preferentemente, la temperatura del estadio tardío de la digestión oxidativa con respecto a la temperatura de la oxidación primaria, medida donde la suspensión respectiva sale predominantemente de la oxidación primaria y el estadio tardío de la digestión oxidativa, está en el intervalo de 10°C por encima a 100°C por encima, de 15°C por encima a 70°C por encima, o de 20°C por encima a 50°C por encima. Preferentemente, la temperatura del estadio tardío de la digestión oxidativa con respecto a la temperatura del estadio temprano de la digestión oxidativa, medida donde la suspensión respectiva sale predominantemente de los estadios temprano y tardío de la digestión oxidativa, está en el intervalo de 5°C por encima a 90°C por encima, de 10°C por encima a 60°C por encima, o de 15°C por encima a 40°C por encima. Preferentemente, la temperatura del estadio temprano de la digestión oxidativa, medida donde la suspensión sale predominantemente del estadio temprano de la digestión oxidativa, está en el intervalo de 125°C a 200°C, de 140°C a 185°C, o de 150°C a 175°C. Preferentemente, la temperatura del estadio tardío de la digestión oxidativa, medida donde la suspensión sale predominantemente del estadio tardío de la digestión oxidativa, está en el intervalo de 150°C a 280°C, de 160°C a 240°C, o de 170°C a 210°C. Cuando solo se emplea un estadio de oxidación, este se opera preferentemente en las condiciones descritas en el presente documento para el estadio tardío de la digestión oxidativa.

Cuando se emplean al menos dos estadios de digestión oxidativa, se prefiere que la presión del estadio de reacción temprano de la digestión oxidativa con respecto a la presión de la oxidación primaria, medida donde el efluente gaseoso respectivo sale predominantemente de la oxidación primaria y el estadio temprano de la digestión oxidativa, esté en el intervalo de 0,2 MPa por debajo a 2 MPa por encima, de 0,1 MPa por debajo a 1 MPa por encima, o de aproximadamente lo mismo a 0,2 MPa por encima. Preferentemente, la presión del estadio tardío de la digestión oxidativa con respecto a la presión de la oxidación primaria, medida donde el efluente gaseoso respectivo sale predominantemente de la oxidación primaria y el estadio temprano de la digestión oxidativa, está en el intervalo de lo mismo a 8 MPa por encima, de 0,5 MPa por encima a 4 MPa por encima, o de 1 MPa por encima a 2 MPa por encima. Preferentemente, la presión del estadio tardío de la digestión oxidativa con respecto a la presión del estadio temprano de la digestión oxidativa, medida donde el efluente gaseoso respectivo sale predominantemente de los estadios temprano y tardío de la digestión oxidativa, está en el intervalo de lo mismo a 4 MPa por encima, de 0,5 MPa por encima a 3 MPa por encima, o de 1 MPa por encima a 2 MPa por encima. Preferentemente, la presión del estadio temprano de la digestión oxidativa, medida donde el efluente gaseoso sale predominantemente del estadio temprano de la digestión oxidativa, está en el intervalo de 0,2 MPa a 3 MPa, de 0,3 MPa a 2 MPa, o de 0,4 MPa a 1 MPa. Preferentemente, la presión del estadio tardío de la digestión oxidativa, medida donde el efluente gaseoso sale predominantemente del estadio tardío de la digestión oxidativa, está en el intervalo de 0,4 MPa a 8 MPa, de 0,5 MPa a 4 MPa, o de 1 MPa a 2 MPa.

En una representación de la presente invención, se prefiere que el tiempo de residencia promediado en masa de la fase en suspensión en el estadio temprano de la digestión oxidativa sea de al menos 1, 2 a 60, o 5 a 30 minutos. Preferentemente, el tiempo de residencia promediado en masa de la fase en suspensión de un estadio de la digestión oxidativa diferente al primer estadio de la digestión oxidativa está en el intervalo de 10 a 480, 20 a 360, o 40 a 120 minutos. Preferentemente, el tiempo de residencia promediado en masa de la fase en suspensión de todos los estadios de la digestión oxidativa diferentes al primer estadio de la digestión oxidativa suman un total en el intervalo de 10 a 480, 20 a 360, o 40 a 120 minutos.

En una realización, al menos una etapa del procedimiento se usa para la conminución mecánica del TPA sólido antes de la digestión oxidativa. Preferentemente, la conminución mecánica reduce el tamaño principal de partícula del TPA sólido en al menos un 5, 10, 20, o 40 por ciento. Preferentemente, la conminución mecánica se proporciona por medio de una bomba centrífuga y/o por cualquier otro medio conocido en la técnica.

En una realización al menos 2, 3, 4, o 6 estadios de la digestión oxidativa se llevan sustancialmente a cabo en un recinto que contiene presión (por ejemplo, un recipiente o conducto) con divisiones mecánicas que forman compartimentos que tienen una segregación sustancial en la composición química entre el medio de reacción en los compartimentos adyacentes. Este tipo de configuración está ilustrado esquemáticamente en el estadio tardío de la digestión oxidativa (954) de la FIG. 26. La segregación química sustancial de los compartimentos crea una condición en la que la concentración en fase sólida promediada en el tiempo de 4-CBA de la suspensión en al menos un compartimento es diferente en al menos un 5, 10, 20, o 30 por ciento de la concentración en fase sólida promediada en el tiempo del 4-CBA de la suspensión en un compartimento directamente adyacente. En una realización de la invención, el recinto que contiene presión comprende una parte cilíndrica sustancialmente horizontal. Preferentemente, la parte cilíndrica sustancialmente horizontal del recinto comprende al menos una división mecánica sustancialmente recta, y los centroides del medio de reacción en los compartimentos adyacentes están desplazados horizontalmente entre sí a una distancia igual o mayor que su desplazamiento vertical. Preferentemente, la división mecánica sustancialmente recta presenta superficies de forma sustancialmente plana. En otra realización de la invención, el recinto que contiene presión comprende una parte cilíndrica sustancialmente recta. Preferentemente, la parte cilíndrica sustancialmente recta del recinto comprende al menos una división mecánica sustancialmente horizontal, y los centroides del medio de reacción en los compartimentos adyacentes están desplazados verticalmente entre sí a una distancia igual o mayor que su desplazamiento horizontal. Preferentemente, la división mecánica sustancialmente horizontal presenta superficies de forma sustancialmente plana, elipsoidal, y/o cónica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la digestión oxidativa se optimiza con el control de la distribución del tiempo de residencia (RTD) de la fase sólida y/o líquida del medio de reacción sometido a la digestión oxidativa. La microfotografía de la FIG. 27 ilustra la importancia de una correcta distribución del tiempo de residencia en el reactor/zona de digestión. En particular, la FIG. 27 muestra partículas de TPA convencionalmente digeridas. La partícula en la esquina inferior derecha de la microfotografía es una partícula que no tuvo suficiente tiempo de residencia en la digestión oxidativa. Así, con respecto a las partículas de TPA correctamente digeridas, esta partícula tiene más impurezas, un tamaño de partícula más pequeño, una mayor área superficial, menos densidad, y una solvabilidad más alta.

Los principios de la RTD para el flujo de la masa a través de un reactor químico y su utilidad en el diseño y funcionamiento del reactor químico están bien establecidos. Véase, por ejemplo, Chemical Engineering Kinetics, J.M. Smith, segunda edición 1970, McGraw-Hill, especialmente el capítulo 6, "Deviations from Ideal Reactor Performance." En las páginas 246 y sig. del mismo se define y describe una función de la distribución del tiempo de distribución (RTD). Un reactor de depósitos único perfectamente mezclado, a menudo denominado reactor en depósitos en agitación continua (RDAC) es un caso idealizado. Otro caso idealizado para el comportamiento del flujo es el flujo de pistón, a veces denominado flujo tubular o flujo de émbolo, donde la mezcla convectiva de masa con la masa circundante mientras fluye a través de una zona de reacción es insignificante. En las páginas 248 y sig. de Smith se definen y describen procedimientos para determinar experimentalmente la función de distribución del tiempo de residencia de zonas de reacción físicas reales. Los procedimientos incluyen la introducción de entradas de etapas y/o entradas de impulsos de un compuesto trazador inerte en el flujo que entra en una zona de reacción y la posterior medición de la masa del trazador que sale de la zona de reacción en función del tiempo. En los últimos años, el uso de entradas de etapas y/o impulsos de un material trazador radiactivo ha demostrado ser particularmente útil, en parte porque las mediciones radioactivas del flujo saliente proporcionan una determinación no invasiva y continua de la masa del trazador que sale en función del tiempo. La adquisición de estos datos y la reconstrucción de la función RTD, incluido el cálculo del tiempo de residencia promediado en masa, utilizando procedimientos trazadores radioactivos están disponibles comercial y contractualmente por parte de múltiples contratistas, incluidos por ejemplo Tracerco (Houston, TX) y Quest TruTec (La Porte, TX).

En la siguiente descripción, se adopta una notación donde "t" es tiempo; la función de distribución de residencia del

tiempo "J(t)" es la fracción acumulada de masa suministrada inicialmente a una fase de la zona de reacción en el tiempo  $t = 0$  que después sale de la zona de reacción antes del tiempo  $t$ ; "tavg" es el tiempo de residencia promediado en masa de J(t); "t/tavg" es tiempo reducido en el sentido de tiempo dividido por el tiempo de residencia promediado en masa; y "CMF(t/tavg)" es la función de distribución de residencia del tiempo reducido. Por ejemplo, CMF(0,2) es la fracción de masa acumulada suministrada inicialmente a la fase de la zona de reacción en el tiempo  $t = 0$  que después sale de la zona de reacción antes de un tiempo reducido de 0,2. El tiempo de residencia promediado en masa (tavg) de una parte alícuota de masa suministrada inicialmente a un recinto en el tiempo  $t = 0$  se calcula como  $[(t) * (\text{masa de la parte alícuota que sale en el tiempo } t)] / (\text{total de la masa de la parte alícuota})$  integrado desde el tiempo cero hasta que al menos el 99,9 por ciento de la masa de la parte alícuota ha salido del recinto. Las unidades del tavg son simplemente cualquier unidad de tiempo.

La FIG. 28 muestra las funciones de RTD para 1 RDAC, 2 RDAC, 3 RDAC, 4 RDAC, 5 RDAC, 6 RDAC, 7 RDAC, 8 RDAC, y flujo de pistón. Se puede apreciar que a medida que se emplean más RDAC en serie, la RTD se aproxima al flujo de pistón idealizado. Los autores de la invención han descubierto que la digestión oxidativa se lleva preferentemente a cabo en condiciones tales que la RTD no se aproxima ni al flujo de pistón idealizado ni al flujo de RDAC idealizado. Por una parte, la mezcla y RTD de un RDAC se prefieren con respecto a una fase líquida de manera que las concentraciones en fase líquida de los productos intermedios de reacción aromáticos se reduzcan rápidamente a unas concentraciones bajas al entrar en la digestión oxidativa. En particular, esto promueve una reducción de la incorporación de 4-CBA al producto TPA sólido ya que las partículas se redistribuyen y adoptan un tamaño más grande y una estructura más cristalina, de media. Por otra parte, un comportamiento de flujo de pistón se prefiere con respecto a una fase sólida del medio de reacción. Con la RTD de un RDAC, muchas partículas individuales de TPA sólido tienen una residencia relativamente corta en una etapa, o serie de etapas, de reacción de la digestión oxidativa y estas partículas tienden a retener más de su carácter de entrada, que es, de media, indeseablemente alto en 4-CBA en fase sólida e indeseablemente pequeño en el tamaño de partícula.

Con este descubrimiento, los autores de la invención ahora pueden especificar los intervalos preferidos de RTD para al menos un estadio de la digestión oxidativa y/o una serie de estadios de la digestión oxidativa que procesan el sólido inicial y/o la suspensión inicial. Los autores de la invención observan que las fases líquidas, sólida, y gaseosa pueden ser inducidas a moverse a través de la digestión oxidativa a diferentes velocidades por el diseño mecánico concreto del reactor/zona de digestión. En dicho caso, la prueba de la RTD con un trazador inerte sólido, separadamente con un trazador inerte líquido, y separadamente con un trazador inerte gaseoso ofrecerán diferentes resultados para el J(t) de cada fase por separado. Las siguientes descripciones se refieren a una fase sólida separadamente, a una fase líquida separadamente, y/o a una combinación en suspensión de estas.

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

Para lograr el equilibrio preferido de parámetros de RTD, se puede emplear un número ilimitado de configuraciones mecánicas, de las cuales se muestran algunos ejemplos a continuación. Una de dichas realizaciones es aquella en la que la masa del medio de reacción de todos los estadios de la digestión oxidativa presentes en un procedimiento de TPA se divide en tres partes esencialmente iguales que están situadas en tres recintos que contienen presión aproximadamente idénticos. Cada una comprende agitación mecánica suficiente para estar bien mezclada con respecto a la fase líquida y las composiciones sólidas en ella contenidas. La suspensión fluye a través de cada una en secuencia desde la primera hasta la última. Cada conducto que conecta la suspensión de uno de los primeros dos recipientes con el siguiente en serie comprende una masa en suspensión menor de 0,01, 0,006, 0,003, o 0,001 veces la masa de la suspensión en un único recipiente; y los conductos tienen una relación elongada entre su longitud individual y su diámetro máximo individual de al menos 5:1, 10:1, 20:1, o 40:1. En dicho caso, CMF(0,2) será igual a 0,04, y CMF(0,5) será igual a aproximadamente 0,19. Esto proporciona retromezcla en un intervalo preferido y también proporciona supresión de tiempos de residencia cortos en un intervalo más preferido. Otra realización es similar a la anterior donde la masa del medio de reacción en un estadio de la digestión oxidativa se divide en tres partes bien mezcladas esencialmente iguales. Sin embargo, las partes iguales están situadas en un único recinto que contiene presión dispuesto horizontalmente. Las partes iguales están segregadas entre sí por divisiones mecánicas rectas y están conectadas por medio de conductos que tienen poca masa contenida y poca mezcla retrocesiva de la masa que fluye hacia delante, tal como pueden diseñarse usando procedimientos de modelado de dinámica de fluidos convencionales y construirse con procedimientos de fabricación convencionales. En dicho caso, CMF(0,2) será de nuevo igual a aproximadamente 0,04, y CMF(0,5) será de nuevo igual a 0,19. Otra realización es similar a las dos anteriores donde la masa del medio de reacción en un estadio de la digestión oxidativa se divide en tres partes bien mezcladas esencialmente iguales. Sin embargo, las partes iguales están situadas en un único recinto que contiene presión, cilíndrico, recto. Las partes iguales están segregadas entre sí por

divisiones mecánicas horizontales y están conectadas por medio de conductos que tienen poca masa contenida y poca mezcla retrocesiva de la masa que fluye hacia delante, tal como pueden diseñarse usando procedimientos de modelado de dinámica de fluidos convencionales y construirse con procedimientos de fabricación convencionales. En dicho caso,  $CMF(0,2)$  será de nuevo igual a 0,04, y  $CMF(0,5)$  será de nuevo igual a 0,19.

5 Una realización bastante diferente del reactor/zona de digestión emplea un reactor/zona de digestión de flujo de pistón en combinación con una zona RDAC. Dicha configuración está ilustrada esquemáticamente en los estadios tardíos de la digestión oxidativa (938) (RDAC) y 940 (pistón) de la FIG. 25. En esta realización, la masa del medio de reacción sometida a la digestión oxidativa se divide para tener un 25 por ciento en un reactor/zona de digestión inicial diseñado para aproximarse de cerca al flujo de pistón, seguido del 75 por ciento restante en un reactor/zona de digestión final único bien mezclado. En dicho caso,  $CMF(0,2)$  será esencialmente cero, y  $CMF(0,5)$  será igual a 0,28, proporcionando un equilibrio deseable en la RTD tal como se describe.

15 Una realización particularmente preferida es similar a la anterior donde la masa del medio de reacción sometida a la digestión oxidativa se divide para tener un 75 por ciento en un reactor/zona de digestión inicial único bien mezclado y el 25 por ciento restante en uno final diseñado para aproximarse de cerca al flujo de pistón; sin embargo, la suspensión primero fluye a través del reactor/zona de digestión bien mezclado antes de entrar en el reactor/zona de digestión de flujo de pistón. La FIG. 30 ilustra la función de RTD para dicho 75 por ciento del RDAC seguido del 25 por ciento del reactor de digestión de flujo de pistón. En dicho caso,  $CMF(0,2)$  será de nuevo esencialmente cero, y  $CMF(0,5)$  será de nuevo igual a aproximadamente 0,28, proporcionando un equilibrio deseable en la RTD tal como se describe. Más generalmente, una realización particularmente preferida de la presente invención comprende: (a) al menos un estadio de digestión oxidativa que comprende una parte sustancialmente bien mezclada del medio de reacción de la digestión oxidativa, donde  $CMF(0,2)$  para dicho estadio concreto es al menos 0,12; (b) seguido de al menos un estadio de digestión oxidativa que comprende una parte sustancialmente de flujo de pistón del medio de reacción de la digestión oxidativa, donde  $CMF(0,2)$  para dicho estadio concreto es menor de aproximadamente 0,01; y (c) donde la RTD. descrita para la combinación proporciona valores para  $CMF(0,2)$  y  $CMF(0,5)$  en los intervalos preferidos descritos.

30 En una realización de la presente invención, el reactor/zona de digestión sustancialmente de flujo de presión está orientado de una manera sustancialmente recta de forma que la altura vertical máxima del medio de reacción dividida por la dimensión máxima del medio de reacción medido en cualquier plano horizontal es al menos al menos 3, 5, 7, o 9. Preferentemente, la velocidad superficial predominante de la suspensión que fluye en el reactor/zona de digestión de flujo de pistón recto es menor de 1, 0,3, 0,1, o 0,03 metros por segundo. En otra realización de la presente invención, el reactor/zona de digestión sustancialmente de flujo de presión está orientado de una manera sustancialmente horizontal de forma que la dimensión horizontal máxima del medio de reacción dividida por la dimensión máxima del medio de reacción medido en cualquier plano vertical es al menos al menos 3, 5, 7, o 9. Preferentemente, la velocidad superficial predominante de la suspensión que fluye en el reactor/zona de digestión de flujo de pistón sustancialmente horizontal es al menos al menos 0,5, 1, 2, o 3 metros por segundo. En otra realización de la presente invención, al menos dos reactores/zonas de digestión de flujo de pistón sustancialmente rectos están conectados en serie por al menos un reactor/zona de digestión de flujo de pistón sustancialmente horizontal. En dicha configuración, se prefiere que el volumen de los reactores/zonas de digestión de flujo de pistón rectos conectados dividido por el volumen del reactor/zona de digestión de flujo de pistón horizontal que los conecta sea al menos 50, 100, 200, o 400.

45 Cuando la digestión oxidativa emplea una parte sustancialmente bien mezclada del medio de reacción de la digestión seguida de una parte sustancialmente de flujo de pistón del medio de reacción de la digestión, se prefiere que el tiempo de residencia promediado en masa del medio de reacción de la digestión de flujo de pistón posterior esté en el intervalo de 1 a 60, 2 a 40, o 4 a 30 minutos. Preferentemente, el volumen del reactor/zona de digestión sustancialmente bien mezclado dividido por el volumen del reactor/zona de digestión sustancialmente de flujo de pistón posterior está en el intervalo de 1,5 a 40, 2 a 12, 2,5 a 10, o 3 a 8.

55 En una realización preferida que emplea digestión oxidativa multiestadio, el estadio temprano de la digestión oxidativa sustancialmente reduce la cantidad de al menos un compuesto intermedio de reacción aromático en el medio de reacción. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión retirada del estadio temprano de la digestión oxidativa es de menos del 50, 10, o 5 por ciento de la concentración promediada en el tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión introducida en el estadio temprano de la digestión oxidativa. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión introducida en el estadio temprano de la digestión oxidativa está en el intervalo de 50 a 10.000, 100 a 6.000, o 500 a 5.000 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión retirada del estadio temprano de la digestión oxidativa es menor de 1.000, 200, o 60 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión retirada del estadio temprano de la digestión oxidativa es de menos del 50, 10, o 5 por ciento de la concentración

60

- promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión introducida en el estadio temprano de la digestión oxidativa. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión introducida en el estadio temprano de la digestión oxidativa está en el intervalo de 100 a 6.000, 200 a 4.000, o 400 a 3.500 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión retirada del estadio temprano de la digestión oxidativa es menor de 500, 100, o 30 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión retirada del estadio temprano de la digestión oxidativa está en el intervalo de 5 a 95, 10 a 90, 20 a 80, o 30 a 70 por ciento de la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión introducida en el estadio temprano de la digestión oxidativa. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión introducida en el estadio temprano de la digestión oxidativa está en el intervalo de 100 a 15.000, 400 a 8.000, o 1.000 a 6.000 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase sólida de la suspensión retirada del estadio temprano de la digestión oxidativa está en el intervalo de 100 a 12.000, 300 a 8.000, u 800 a 4.000 ppmp.
- En una realización, se prefiere que el estadio tardío de la digestión oxidativa reduzca sustancialmente la cantidad de al menos un compuesto intermedio de reacción aromático. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de PTAC en la fase líquida de la suspensión retirada del estadio tardío de la digestión oxidativa es menor de 50, 10, o 2 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión retirada del estadio tardío de la digestión oxidativa es menor de 50, 10, o 2 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de PTAC en el producto TPA sólido retirado del estadio tardío de la digestión oxidativa está en el intervalo de 1 a 1.000, 1 a 500, 5 a 125, o 10 a 60 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en el producto TPA sólido retirado del estadio tardío de la digestión oxidativa está en el intervalo de 1 a 1.000, 1 a 500, 10 a 250, o 20 a 125 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4,4'-DCS en el producto TPA sólido es menor de 6, 4, o 2 ppmp.
- En una realización la digestión oxidativa se lleva a cabo en un reactor agitado que define una zona de reacción que contiene el medio de reacción de la digestión. Preferentemente, la altura máxima del medio de reacción de la digestión dividido por el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión es al menos 1,5, 2, 3, o 4. Preferentemente, el reactor/zona de digestión está equipado con al menos un agitador mecánico que tiene impulsores situados dentro del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, el agitador mecánico tiene al menos 2, 3, 4, o 6 elevaciones diferentes de impulsores de agitación mecánica situados dentro del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, el agitador mecánico comprende al menos dos tipos diferentes de impulsores de agitación mecánica situados dentro del medio de reacción de la digestión. El agitador mecánico puede emplear cualquier tipo de impulsor conocido en la técnica como particularmente apto para la dispersión de gas, cualquier tipo de impulsor conocido en la técnica como particularmente apto para el bombeo de fluidos, y/o cualquier tipo de impulsor conocido en la técnica como particularmente apto para la suspensión de sólidos a través del bombeo de fluidos. Preferentemente, al menos un impulsor particularmente apto para la suspensión de sólidos a través del bombeo de fluidos está situado debajo de al menos un impulsor particularmente apto para la dispersión de gas. Preferentemente, al menos un impulsor particularmente apto para la suspensión de sólidos a través del bombeo de fluidos está situado encima de la elevación más inferior del medio de reacción de la digestión menos de 4, 2, 1, o 0,5 veces el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, al menos dos de los impulsores de agitación están separados en elevación al menos 0,5, 1, 2, o 4 veces el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión. Cuando el reactor de la digestión oxidativa está compartimentado, tal como se describe anteriormente, se prefiere que haya al menos un impulsor situado en cada compartimento. Preferentemente, los impulsores de agitación están situados en al menos un eje de agitación rotativo. Aunque se puede orientar en cualquier dirección, preferentemente el eje rotativo es recto y pasa cerca o a través del centroide del medio de reacción de la digestión oxidativa. Preferentemente, al menos uno de los ejes mecánicos está soportado por al menos un rodamiento mecánico en el reactor/zona de digestión.
- En una realización preferida, el eje de agitación rotativo es accionado por al menos un motor eléctrico y caja de cambios opcional con acoples mecánicos, en el presente documento denominado un "accionamiento del agitador". Preferentemente, el accionamiento del agitador está situado en la parte externa al límite que contiene presión del reactor/zona de digestión. El par y la potencia se transmiten desde el accionamiento del agitador externo al eje de agitación rotativo a través de un aparato de acople magnético o no magnético. Preferentemente, al menos un eje de agitación rotativo penetra (es decir, atraviesa un límite que contiene presión del reactor de digestión). Al menos una de las penetraciones del eje puede estar situada por debajo de la elevación del centroide del medio de reacción de la digestión, más preferentemente por encima de la elevación del centroide del medio de reacción de la digestión, y lo más preferentemente cerca del tope superior del reactor de digestión. En una realización, múltiples ejes de agitación rotativos penetran el límite que contiene presión del reactor de digestión oxidativa en múltiples elevaciones separadas al menos 0,5, 1, 2, o 4 veces el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, al menos uno de los ejes de agitación rotativos está sellado a un límite que contiene presión del reactor de digestión usando una junta mecánica rotativa. La junta mecánica rotativa es preferentemente una junta mecánica doble con

un fluido sellante usado para refrigerar y/o enjuagar la junta. El fluido sellante preferentemente comprende al menos un compuesto que de otro modo se encuentra en un procedimiento de TPA y/o PET (por ejemplo, agua, ácido acético, xileno, etilenglicol, y/o dietilenglicol).

5 En una realización preferida, al menos una abertura que suministra al menos una corriente de oxidante, una suspensión, un compuesto oxidable, o un compuesto calentado al reactor/zona de digestión está situada a una distancia menos de 1/4, 1/8, 1/16, o 1/32 veces el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión respecto a un punto de la más cercana proximidad a una parte de un eje o impulsor del agitador mecánico en movimiento allí contenidos. Preferentemente, al menos un reactor/zona de digestión agitado mecánicamente comprende al menos 10 1, 2, 4, u 8 estructuras elongadas que están situadas principalmente, más preferentemente enteramente, en el medio de reacción y están próximas a y más preferentemente soportadas por las paredes del reactor de digestión. La estructura se conoce comúnmente, y en el presente documento se refiere a ella como, un "deflector de pared". Una función importante del deflector de pared es influenciar la mezcla en el medio de reacción agitado mecánicamente. Preferentemente, al menos un deflector de pared está orientado aproximadamente normal a la 15 pared del reactor al que se encuentra próximo y, más preferentemente, por el que está soportado. El deflector de pared es preferentemente recto y más preferentemente aproximadamente vertical. El deflector de pared recto está preferentemente próximo a y soportado por una pared recta del reactor de digestión. Preferentemente, la distancia predominante entre el deflector de pared recta y la pared recta que lo soporta está en el intervalo de 0 a 0,20, 0,01 a 0,17, 0,02 a 0,125, o 0,03 a 0,10 veces el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, 20 la altura máxima del deflector de pared recta está en el intervalo de 0,1 a 1,2, 0,2 a 1,0, o 0,4 a 0,8 veces la altura máxima del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, la anchura máxima del deflector de pared recta está en el intervalo de 0,01 a 0,25, 0,02 a 0,17, 0,02 a 0,125, o 0,04 a 0,10 veces el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión. Preferentemente, el grosor medio del deflector de pared recta es menor de 0,04, 0,02, o 0,01 veces el diámetro máximo del medio de reacción de la digestión.

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

En una realización alternativa, el medio de reacción de la digestión se agita mediante al menos un aparato mecánico que tiene al menos una entrada y al menos una salida, pero ninguna pieza móvil, aunque el fluido del procedimiento fluye a través de él. Dichos dispositivos comúnmente incluyen al menos un elemento estacionario encerrado dentro 35 de un tubo u otro conducto para fluidos, y dichos dispositivos son conocidos en la técnica por varias designaciones incluidas las de mezcladores sin movimiento o mezcladores estáticos. Preferentemente, el mezclador sin movimiento comprende una multiplicidad de elementos estacionarios. Preferentemente, el mezclador sin movimiento comprende al menos un elemento conocido en la técnica como particularmente apto para la dispersión de gas o al menos un elemento conocido en la técnica como particularmente apto para la suspensión de sólidos. Aunque puede orientarse en cualquier dirección, preferentemente, el mezclador sin movimiento se orienta en una dirección recta. 40

Como se ilustra esquemáticamente en la FIG. 26, al menos una parte de un efluente gaseoso retirado de la digestión oxidativa (por ejemplo, estadio temprano de la digestión oxidativa (952) y estadio tardío de la digestión oxidativa (954)) se puede procesar en al menos una etapa opcional de separación/tratamiento (964) para formar al menos una corriente de líquido y al menos un efluente gaseoso tratado. Preferentemente, la etapa de separación/tratamiento (964) forma al menos dos corrientes de líquido donde al menos una corriente se enriquece en agua y al menos una corriente se enriquece en un compuesto orgánico. La corriente enriquecida en agua preferentemente comprende al menos un 50 por ciento en peso de agua y menos de un 2, 1, 0,7, o 0,5 por ciento en peso de ácido acético, sobre una base promediada en el tiempo. Esta corriente enriquecida en agua se denomina en el presente documento "corriente de agua eliminada". La corriente enriquecida en un compuesto orgánico preferentemente comprende al menos un 50 por ciento de ácido acético, más preferentemente en el intervalo de 80 a 98, 84 a 95, u 88 a 92 por ciento en peso de ácido acético. Más preferentemente, la etapa de separación/tratamiento (964) comprende al menos una etapa de destilación, aún más preferentemente una destilación no extractiva. La corriente enriquecida en un compuesto orgánico se puede usar para formar una parte 55 del disolvente reciclado. Preferentemente, la etapa de separación/tratamiento (964) también procesa al menos una parte del efluente gaseoso de la oxidación primaria.

Tal como se muestra esquemáticamente en la FIG. 26, en una realización de la presente invención, se recupera energía de al menos una parte de al menos una corriente formada en la etapa de separación/tratamiento (964). Preferentemente, dicha energía se recupera de al menos una parte del efluente gaseoso tratado formado en la 60 etapa de separación/tratamiento (964) usando al menos un aparato turboexpansor. Preferentemente, al menos una parte del efluente gaseoso tratado y/o al menos una parte del agua eliminada se tratan en una etapa

5 medioambiental posterior del procedimiento (966) para reducir más el impacto medioambiental de una posible liberación al medio. La etapa medioambiental del procedimiento (966) puede emplear oxidación catalítica, oxidación térmica regenerativa, tratamiento en un lavador, incineración, tratamiento de aguas residuales biológicas aeróbicas, tratamiento de aguas residuales biológicas anaeróbicas, purificación por ósmosis inversa de aguas residuales, ajuste del pH, y/o cualquier otro procedimiento conocido en la técnica.

10 En una realización preferida una suspensión se retira de la digestión oxidativa a través de al menos una abertura en el reactor de digestión. Preferentemente, al menos el 10, 20, 40, o 99 por ciento en peso de la suspensión retirada del reactor de digestión se retira a través de una abertura en el 50, 30, 10, o 5 por ciento inferior de la altura total del medio de reacción de la digestión ahí contenido. En otra realización, al menos el 10, 20, 40, o 99 por ciento en peso de la suspensión retirada del reactor de digestión se retira a través de una abertura en el 50, 30, 10, o 5 por ciento superior de la altura total del medio de reacción de la digestión ahí contenido.

15 Como se ilustra en las FIG. 23-26, la suspensión que sale del estadio final de la digestión oxidativa es preferentemente sometido a una etapa de enfriamiento anterior a la separación de las fases sólida y líquida. En una realización preferida de la presente invención, el enfriamiento de la suspensión se proporciona mediante una etapa de enfriamiento evaporativa, en la que se provoca la evaporación de al menos una parte de la fase líquida. Dicha evaporación puede efectuarse reduciendo la presión de la suspensión y/o rociando un gas a través de la suspensión. La evaporación de una parte del líquido enfría el líquido restante, que a su vez enfría el sólido y la suspensión combinada. El disolvente evaporado en el gas del efluente se puede recuperar por cualquier medio conocido en la técnica, incluido el enfriamiento y condensación en un aparato intercambiador de calor. Una ventaja del enfriamiento evaporativo frente al enfriamiento directo del líquido es que reduce de manera importante la incrustación de sólidos precipitados en las superficies de intercambio de calor. Dado que la presión del vapor de la mayoría de especies aromáticas es bastante baja tras la reacción de oxidación, estas especies aromáticas no se incrustan de manera importante en las superficies de intercambio de calor para enfriamiento situadas en una fase de vapor.

30 Cuando existe un diferencial de temperatura grande entre las suspensiones de entrada y de salida del paso de enfriamiento de la suspensión, especialmente cuando se trata de una etapa de enfriamiento continuo que usa enfriamiento evaporativo, los autores de la invención observan que la etapa de enfriamiento de la suspensión se ejecuta preferentemente en subetapas más pequeñas de cambio de temperatura. Dicho enfriamiento gradual parece reducir la formación de partículas sólidas muy finas. Por ejemplo, es útil llevar a cabo una etapa de enfriamiento optimizada usando subetapas donde el diferencial de temperatura máximo entre la entrada y la salida de al menos una subetapa, más preferentemente todas las subetapas, sea de menos de 80°C, 65°C, 55°C, o 45°C. Esto cobra más importancia cuando la temperatura máxima predominante en la digestión oxidativa supera los 175°C, 185°C, 195°C, o 210°C.

40 En una realización, cantidades específicas de la fase líquida de una suspensión post-digestión son eliminadas por evaporación. La eliminación evaporativa de un vapor de disolvente de una fase líquida de la suspensión no debe confundirse con la retirada de la fase líquida como líquido, tal como se describe en otras realizaciones divulgadas en el presente documento. Debido a la mucha menor volatilidad de muchas impurezas aromáticas y compuestos catalizadores en comparación con la volatilidad del agua, ácido acético, y otros componentes de disolvente, la eliminación evaporativa de la fase líquida de una suspensión post-digestión sirve para aumentar sustancialmente la concentración de impurezas aromáticas en la suspensión. A una temperatura dada, esto promueve el aumento en la precipitación de impurezas aromáticas moderadamente solubles, tanto coloreadas como no coloreadas, con TPA sólido. Aunque una mayor fracción de las impurezas aromáticas altamente coloreadas permanece con el TPA sólido y una menor fracción se incluye con el disolvente reciclado, los autores de la invención han descubierto que el producto TPA sólido de buen color y calidad puede sorprendentemente formarse de este modo. Además, dicha eliminación evaporativa reduce beneficiosamente los requisitos de purificación del disolvente reciclado usando etapas auxiliares del procedimiento.

55 En una realización se prefiere que al menos aproximadamente un 10, 20, 25, o 30 por ciento de la masa del líquido contenido en una suspensión que sale de una etapa de reacción de oxidación (por ejemplo, oxidación primaria y/o digestión oxidativa) se elimine por evaporación antes de proceder a la deshidratación sustancial de la suspensión. Preferentemente, el líquido eliminado por evaporación se elimina como parte de la etapa de enfriamiento post-digestión. Preferentemente, la relación entre la concentración promediada en el tiempo del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión producida a partir de la digestión oxidativa y la concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en la fase líquida de la suspensión inicial producida a partir de la oxidación primaria es al menos 0,9, 1,0, 1,1, o 1,2. Preferentemente, la relación entre la concentración promediada en el tiempo del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o el ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión después del enfriamiento post-digestión y la concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en la fase líquida de la suspensión inicial producida a partir de la digestión oxidativa es al



menos 0,9, 1,0, 1,1, o 1,2. Preferentemente, la fracción de sólidos de la suspensión retirada de la etapa de eliminación evaporativa está en el intervalo del 10 al 65 por ciento, del 20 al 55 por ciento, o del 30 al 45 por ciento en peso de la suspensión total. Preferentemente, la relación entre la fracción de sólidos de la suspensión retirada de la etapa de eliminación evaporativa dividida por la fracción de sólidos de la suspensión suministrada a la etapa de eliminación evaporativa es al menos 1,05, 1,10, 1,15, o 1,20

Los autores de la invención han descubierto que puede resultar ventajoso emplear la eliminación evaporativa de disolvente que contiene una elevada fracción del líquido inicial de la oxidación primaria, al tiempo que se minimiza y/o elimina la retirada de aguas madres y/o la adición de disolvente limpiador antes de la eliminación evaporativa del disolvente. Aplicada de este modo, la eliminación evaporativa de disolvente aumenta aún más la fracción de impurezas aromáticas moderadamente solubles en una fase líquida, reduciendo de nuevo la cantidad de impurezas aromáticas moderadamente solubles que se pueden separar del TPA sólido y formando un producto menos puro. Con más distinción, ciertas realizaciones de la presente invención forman un producto TPA sólido que, tras su lavado para eliminar residuos catalizadores libremente solubles, es directamente apto para formar polímeros de PET de alto peso molecular, baja coloración, y alta calidad en general (es decir, que es apto sin necesidad de más procesamiento de purificación mediante procedimientos como disolución, hidrogenación, y/o recristalización).

Los inventores también han descubierto un intervalo preferido del tiempo de retención tras el enfriamiento post-digestión y antes de la posterior deshidratación de la suspensión resultante. Preferentemente, el tiempo de residencia promediado en masa de una suspensión tras alcanzar una temperatura de etapa de enfriamiento post-digestión, tal como se describe en el presente documento, es de 1 a 480, 2 a 120, 4 a 60, o 8 a 30 minutos. Este tiempo de retención se denomina "etapa de envejecimiento" en el presente documento. Preferentemente, al menos una etapa de enfriamiento se combina con al menos una etapa de envejecimiento y en el presente documento se denomina "etapa de enfriamiento y envejecimiento".

Los autores de la invención han descubierto que la retención de mayores fracciones de impurezas aromáticas precipitadas con el producto TPA sólido puede reducir sorprendentemente la tasa de formación de impurezas aromáticas nocivas cuando se opera de forma continua con disolvente reciclado. Así, una realización de la presente invención proporciona una masa total aceptablemente baja de impurezas aromáticas nocivas incluidas en el producto TPA sólido pese al hecho de que una mayor fracción, y tal vez incluso una mayor masa total, de impurezas aromáticas relativamente no reactivas terminan en el producto TPA sólido. Esto es, los autores de la invención han descubierto que puede ser preferible precipitar más de ciertas impurezas aromáticas del disolvente mientras que estas permanecen en una forma relativamente benigna y antes de que mayores cantidades de las mismas se conviertan en impurezas aromáticas nocivas durante el posterior flujo a través del disolvente reciclado a lo largo de una etapa de reacción de oxidación. Por ejemplo, el enfriamiento de la suspensión de por encima de los 160°C a por debajo de los 80°C reduce de manera importante la solubilidad del IPA y promueve la eliminación de IPA sólido con producto TPA sólido; mientras que, si el IPA se retiene en el disolvente reciclado y se retorna a una etapa de reacción de oxidación, la formación de 2,7-DCF altamente coloreada aumenta significativamente. Existen bucles de retroalimentación similares que implican disolvente reciclado para IPA y la formación de TMA, que es un monómero de ramificación trifuncional en polímeros de PET; para PA y la formación de TMA; para IPA y PA y la formación de otros varios isómeros de fluorenona coloreados; para ácido benzoico y la formación de IPA y PA; y para ácido benzoico y la formación de varios isómeros de fluorenona coloreados adicionales.

Existe técnica anterior para la eliminación del espectro completo de impurezas aromáticas del disolvente reciclado, reduciendo así la tasa de formación de impurezas aromáticas nocivas y también la fracción de las mismas que se incorpora al producto TPA sólido. Sin embargo, la técnica anterior va dirigida a sistemas auxiliares para purificar una parte del disolvente reciclado. En contraposición, varias realizaciones de la presente invención proporcionan procedimientos más rentables para la eliminación de mayores fracciones de impurezas aromáticas a través del flujo del procedimiento principal del TPA sólido en lugar de en sistemas auxiliares. En más contraposición, varias realizaciones de la presente invención eliminan las impurezas aromáticas en el producto TPA sólido y lugar de en una corriente residual. Pese a las elevadas concentraciones de determinadas impurezas aromáticas como IPA, el TPA sólido producido por una o más realizaciones de la presente invención presenta cantidades bajas de impurezas aromáticas nocivas y es apto para formar polímeros de PET con un alto peso molecular, baja coloración, y alta calidad en general.

Los autores de la invención observan que existe una conexión entre las realizaciones de la presente invención y la pureza preexistente del disolvente reciclado. Si se han acumulado concentraciones de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en el disolvente reciclado, es bastante probable que una respuesta inicial tras aplicar las invenciones del presente documento sea una cantidad excesiva de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en el producto TPA sólido, haciéndolo no apto para su uso directo para la formación de PET de alta calidad. Esta respuesta durará normalmente varios días o incluso semanas mientras las fracciones aumentadas de impurezas aromáticas relativamente no reactivas acumuladas se desinventarían del disolvente reciclado para salir con el

producto TPA sólido. Eventualmente se alcanzará un nuevo funcionamiento en estado estacionario, aunque el tiempo de reequilibrio normalmente variará en duración de acuerdo con la especie concreta de impureza aromática en cuestión. Además, el tiempo de reequilibrio depende del inventario de masa concreto de varias etapas del procedimiento, de las impurezas presentes en la alimentación de para-xileno de pureza comercial y su estabilidad a lo largo del tiempo, de la calidad de las etapas de reacción de oxidación, y del alcance de los sistemas auxiliares para la purificación del disolvente reciclado. Así, la aplicación de las realizaciones inventivas descritas en el presente documento en una operación existente usando disolvente reciclado puede conducir a un resultado muy desalentador que persiste a lo largo de un extenso periodo de tiempo, contribuyendo de manera importante a hacer las invenciones no evidentes. En consecuencia, se prefiere mantener las realizaciones inventivas descritas en el presente documento durante al menos una mitad de cada día de funcionamiento de un procedimiento para la fabricación de producto TPA sólido usando disolvente reciclado, más preferentemente durante al menos tres cuartas partes de cada día durante al menos aproximadamente siete días consecutivos de funcionamiento, y lo más preferentemente de forma continua durante un periodo de al menos 30 días consecutivos de funcionamiento.

En referencia en general a las FIG. 23-26, la suspensión retirada del estadio final de la digestión oxidativa se puede procesar posteriormente en una o más de las siguientes etapas adicionales: (1) deshidratación de la suspensión para formar una tarta húmeda inicial de partículas sólidas de ácido carboxílico (por ejemplo, TPA) y un líquido eliminado; (2) lavado de la tarta húmeda inicial con disolvente limpiador para eliminar compuestos catalizadores, formando de este modo una tarta húmeda lavada; (3) deshidratación de la tarta húmeda lavada para formar una tarta lavada hidratada para eliminar aún más compuestos catalizadores y disolvente; y/o (4) secado de la tarta lavada hidratada para formar un producto (por ejemplo, TPA) de ácido policarboxílico sólido seco. En una realización de la presente invención, al menos una parte del líquido eliminado en la etapa de deshidratación de la suspensión se suministra a una etapa auxiliar del procedimiento para eliminar al menos una parte de al menos un compuesto de impureza aromática relativamente no reactiva (por ejemplo, IPA). Tal como se usa en el presente documento, el término "deshidratación" denota la retirada de un líquido de un sólido por medios que principalmente implican la diferencia en su densidad y/o sus propiedades de flujo, en lugar de sus volatilidades relativas.

A fin de separar la mayor parte de disolvente, impurezas aromáticas disueltas, y compuestos catalizadores del TPA sólido, se prefiere usar una etapa de deshidratación de la suspensión para procesar la suspensión post-digestión de la digestión oxidativa y, más preferentemente, de una etapa de enfriamiento y envejecimiento, tal como se describe en el presente documento. Las FIG. 23-26 ilustran esquemáticamente la deshidratación de la suspensión como una subetapa inicial de las etapas de separación (906 (FIG. 23), 920 (FIG. 24), 944 (FIG. 25), y 960 (FIG. 26)). La deshidratación de la suspensión forma al menos una corriente enriquecida en sólidos que comprende esencialmente TPA sólido, denominada "tarta húmeda inicial" en el presente documento, y al menos una corriente enriquecida en líquido que comprende esencialmente disolvente, impurezas aromáticas disueltas, y compuestos catalizadores, denominada "líquido de deshidratación inicial" en el presente documento.

La sedimentación gravimétrica, el centrifugado y el filtrado mecánico son procedimientos de deshidratación preferidos, y en el comercio hay disponibles muchos dispositivos mecánicos adecuados. Estos incluyen hidroclones y muchos tipos de centrifugas incluidas, pero sin limitarse a, centrifugas de discos, centrifugas de tambor tubular, centrifugas decantadoras, y centrifugas decantadoras de tambor de cribado. Más preferentemente, se usan filtros rotativos de descarga continua, especialmente tambores redondos rotativos y/o correas elongadas rotativas. Tanto los filtros de presión como los filtros de vacío son útiles, siendo los filtros de presión más preferidos para funcionamientos a temperaturas por encima de los 120°C. En el comercio hay disponibles muchos dispositivos mecánicos adecuados. Lo más preferentemente, para la deshidratación de la suspensión se usan filtros de correa elongada, rotativa, de descarga continua, habiendo en el comercio dispositivos mecánicos adecuados disponibles (por ejemplo, filtros de correa horizontal Pannevis de Larox Corporation, P.O. Box 29, 53101 Lappeenranta, Finlandia, [www.larox.com](http://www.larox.com) y filtros de correa horizontal BHS de BHS-Filtration Inc., 9123-115 Monroe Road, Charlotte, NC 28270, [www.bhs-filtration.com](http://www.bhs-filtration.com)). Preferentemente, la masa de líquido en la tarta húmeda inicial dividida por la masa de sólido en la tarta húmeda inicial es de menos de 0,4, 0,3, o 0,2. Preferentemente, la masa del cobalto, otros compuestos catalizadores, y/o ácido benzoico en la tarta húmeda inicial dividida por la masa del mismo compuesto en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación es de menos de 0,4, 0,3, o 0,2.

Tras formar la tarta húmeda inicial, se prefiere lavar la tarta húmeda inicial en una subetapa final de separación con un líquido de lavado para formar una tarta húmeda lavada que esencialmente comprende TPA sólido. Esto sirve para eliminar compuestos catalizadores adicionales de la tarta húmeda inicial mientras que se retiene la mayor parte de los sólidos de TPA. Preferentemente, la eliminación de los compuestos catalizadores se optimiza frente a la sorprendentemente preferida retención de impurezas aromáticas relativamente no reactivas, tal como se describe en el presente documento. Una etapa de lavado se lleva preferentemente a cabo usando otra zona integrada en un tipo de filtro preferido empleado para la etapa de deshidratación de la suspensión. Más preferentemente, una etapa de lavado se lleva a cabo usando otra zona integrada en un filtro de correa elongada, rotativa, de descarga continua. El líquido de lavado preferentemente comprende un compuesto originado en otro lugar en el procedimiento para la

fabricación de TPA y/o PET. Ejemplos típicos de dichos compuestos de líquido de lavado incluyen ácido acético, agua, acetato de metilo, para-xileno, y etilenglicol. Preferentemente, el líquido de lavado comprende ácido acético y agua. Más preferentemente, el líquido de lavado incluye una parte de una corriente retirada de una etapa de destilación no extractiva que también se usa para formar una parte del disolvente reciclado. El líquido de lavado preferentemente contiene menos del 4, 2, 1, o 0,2 por ciento en peso de compuestos aromáticos totales y/o menos de 40, 20, 10, o 5 ppmp de compuestos catalizadores totales. Preferentemente, el líquido de lavado comprende al menos el 60, 70, 80, u 85 por ciento en peso de ácido acético equilibrado con agua más concentraciones de trazas de impurezas. Preferentemente, la temperatura de entrada del líquido de lavado es de menos de 145°C, 110°C, 80°C, o 55°C. El flujo de masa del líquido de lavado dividido por el flujo de masa de sólido a través de la etapa de lavado está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 4, 0,2 a 2, o 0,3 a 1. Preferentemente, la masa de compuestos catalizadores individuales (por ejemplo, cobalto, manganeso, y bromo) que permanecen en la tarta húmeda lavada dividida por la masa del mismo compuesto catalizador en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión es de menos de 0,02, 0,01, 0,005, o 0,003. Preferentemente, la masa de TPA en la tarta húmeda lavada dividida por la masa de TPA en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión es al menos 0,96, 0,98, 0,99, o 0,995. Preferentemente, la masa de al menos una impureza aromática no nociva, relativamente no reactiva en la tarta húmeda lavada dividida por bien la masa de la impureza en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión o por la masa de la impureza en la suspensión inicial es al menos 0,05, 0,10, 0,20, o 0,30. Preferentemente, la masa de IPA en la tarta húmeda lavada dividida por la masa de IPA en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión o dividida por la masa de IPA en la suspensión inicial es al menos 0,05, 0,10, 0,20, o 0,30. Preferentemente, la masa de 4,4'-DCB en la tarta húmeda lavada dividida por la masa de 4,4'-DCB en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión o dividida por la masa de 4,4'-DCB en la suspensión inicial es al menos 0,10, 0,20, 0,40, o 0,60. Preferentemente, la masa de líquido en la tarta húmeda lavada dividida por la masa de sólido en la tarta húmeda lavada es de menos de 0,4, 0,3, o 0,2. Preferentemente, la tarta húmeda lavada contiene menos de 100, 40, 20, o 10 partes por millón en peso de residuos catalizadores totales. Preferentemente, la tarta húmeda lavada contiene menos de 20, 15, 10, o 5 partes por millón en peso de cobalto. Preferentemente, la tarta húmeda lavada contiene menos de 20, 15, 10, o 5 partes por millón en peso de bromo.

Tras el lavado, se prefiere que la masa de líquido en la tarta húmeda lavada se reduzca en una etapa de deshidratación adicional para formar una tarta lavada hidratada que comprenda esencialmente producto TPA sólido. La etapa de deshidratación elimina líquido adicional que comprende concentraciones residuales de compuestos catalizadores, y reduce los requisitos de capital y energía cuando se usa una operación de secado opcional posterior para formar un producto TPA sólido secado. Preferentemente, la etapa de deshidratación adicional se lleva a cabo usando otra zona integrada en un tipo de filtro preferido empleado para la etapa de deshidratación de la suspensión. Más preferentemente, la etapa de deshidratación adicional se lleva a cabo usando otra zona integrada en un filtro de correa elongada, rotativa, de descarga continua empleado para las etapas de deshidratación de la suspensión y lavado. Preferentemente, la masa de líquido en la tarta lavada hidratada dividida por la masa de sólido en la tarta lavada hidratada es menor de 0,30, 0,20, 0,15, o 0,07. Preferentemente, la tarta lavada hidratada contiene menos de 100, 40, 20, o 10 partes por millón en peso de residuos totales catalizadores. Preferentemente, la tarta lavada hidratada contiene menos de 20, 15, 10, o 5 partes por millón en peso de cobalto. Preferentemente, la tarta lavada hidratada contiene menos de 20, 15, 10, o 5 partes por millón en peso de bromo.

Opcionalmente, la tarta húmeda lavada y/o la tarta húmeda lavada hidratada se secan por evaporación del disolvente para formar un producto TPA sólido sustancialmente seco que contiene menos de 0,5, 0,2, 0,1, o 0,05 por ciento en peso de volátiles residuales. Dicha etapa de secado se ilustra en la FIG. 23 como la etapa de secado opcional (908), en la FIG. 24 como la etapa de secado opcional (922), en la FIG. 25 como la etapa de secado opcional (946), y en la FIG. 26 como la etapa de secado opcional (962). El contenido de volátiles después de dicho secado se mide convenientemente por la pérdida de peso tras calentar una muestra de 100 gramos del producto TPA repartido de manera uniforme en un plato de muestras de 5 cm de diámetro en un horno que tiene amplia circulación de aire a una presión cercana a la atmosférica a una temperatura de 105°C durante un periodo de 1 hora. El porcentaje de volátiles de una muestra se calcula como  $100 * (\text{peso inicial} - \text{peso final}) / (\text{peso inicial})$ .

Preferentemente, la masa de al menos una impureza aromática no nociva, relativamente no reactiva en el producto TPA sólido seco dividida por bien la masa de la impureza en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión o por la masa de la impureza en la suspensión inicial es al menos 0,05, 0,10, 0,20, o 0,30. Preferentemente, la masa de IPA en el producto TPA sólido seco dividida por la masa de IPA en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión o dividida por la masa de IPA en la suspensión inicial es al menos 0,05, 0,10, 0,20, o 0,30. Preferentemente, la masa de 4,4'-DCB en el producto TPA sólido seco dividida por la masa de 4,4'-DCB en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación de la suspensión o dividida por la masa de 4,4'-DCB en la suspensión inicial es al menos 0,10, 0,20, 0,40, o 0,60.

Preferentemente el color del producto TPA sólido seco producido mediante realizaciones de las descripciones del

presente documento es de menos de 3,5, 3,0, 2,5, o 2,0 unidades b\*. El valor b\* tal como se usa en el presente documento es un atributo de color medido en un instrumento espectroscópico como un instrumento Hunter Ultrascan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., 11491 Sunset Hills Road, Reston, VA 20190-5280, www.hunterlab.com) que usa un modo de reflectancia. Las lecturas positivas significan el grado de amarillo (o absorbancia de azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o absorbancia de amarillo). Preferentemente, el porcentaje de transmitancia del producto TPA sólido producido mediante realizaciones de descripciones del presente documento es de al menos aproximadamente el 70, 80, 90, o 92 por ciento en una longitud de onda de luz de 340 nm.

Preferentemente, el producto TPA sólido formado por una o más de las realizaciones inventivas descritas en el presente documento esencialmente comprende partículas que tienen un tamaño de partícula medio, que es  $D(4,3)$ , de al menos 30 micrones, más preferentemente en el intervalo de 35 a 400 micrones, aún más preferentemente en el intervalo de 40 a 200 micrones, y lo más preferentemente en el intervalo de 45 a 120 micrones. Preferentemente, el producto TPA sólido esencialmente comprende partículas que tienen un valor medido de  $D(v,0,1)$  en el intervalo de 5 a 65 micrones, más preferentemente en el intervalo de 10 a 55 micrones, y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 45 micrones. Preferentemente, el producto TPA sólido esencialmente comprende partículas que tienen un valor medido de tamaño de partícula mediano, que es  $D(v,0,5)$ , en el intervalo de 25 a 200 micrones, más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 micrones, y lo más preferentemente en el intervalo de 35 a 100 micrones. Preferentemente, el producto TPA sólido esencialmente comprende partículas que tienen un valor medido de  $D(v,0,9)$  en el intervalo de 40 a 500 micrones, más preferentemente en el intervalo de 60 a 300 micrones, y lo más preferentemente en el intervalo de 80 a 200 micrones. Preferentemente, el producto TPA sólido esencialmente comprende partículas que tienen un valor medido de dispersión relativa de tamaño de partícula en el intervalo de 0,6 a 5,0, más preferentemente en el intervalo de 0,9 a 4,0, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,2 a 2,5. Preferentemente, el producto TPA sólido esencialmente comprende partículas que tienen un área superficial de BET media de menos de 0,25 metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ), más preferentemente en el intervalo de 0,005 a 0,2  $m^2/g$ , y lo más preferentemente en el intervalo de 0,01 a 0.18  $m^2/g$ .

. En una realización de la presente invención, al menos una parte del líquido retirado de la etapa de deshidratación de la suspensión se suministra como al menos una parte del líquido alimentado a al menos una etapa auxiliar denominada en el presente documento "etapa de purificación del disolvente reciclado." Preferentemente, la etapa de purificación del disolvente reciclado elimina al menos el 20, 40, 60, u 80 por ciento en peso de al menos una impureza aromática relativamente no reactiva del disolvente reciclado mientras que también recupera al menos el 50, 70, 90, o 95 por ciento en peso del ácido acético y/o al menos el 80, 90, 95, o 99 por ciento en peso del cobalto y/o otros compuestos catalizadores de valor en la alimentación líquida. Una serie de dichas etapas auxiliares están descritas en la técnica anterior. A menudo, una etapa temprana en la purificación del disolvente reciclado es calentar la alimentación líquida para evaporar una gran fracción del valioso ácido acético de cabeza para recuperación por enfriamiento y condensación. Las impurezas aromáticas y compuestos catalizadores son menos volátiles que el ácido acético y estos se concentran en la fase líquida restante, denominada lodo en el presente documento. En lo referente al lodo, se han descrito varias opciones para la recuperación de compuestos catalizadores al tiempo que se recuperan o desechan las impurezas aromáticas. Un procedimiento sencillo es quemar el lodo y recuperar la ceniza. Así el cobalto en la ceniza se vuelve a disolver en el disolvente, por ejemplo, mediante el uso de ácido oxálico. Otro procedimiento para tratar el lodo usa acetato de n-propilo y agua como agentes extractivos para separar el cobalto de las impurezas aromáticas. Las impurezas aromáticas separadas se pueden desechar por varios procedimientos, incluido el suministro a un procedimiento posterior para la recuperación de BA, IPA y/u otras especies aromáticas o mediante el tratamiento de aguas residuales y/o incineración respetuosos con el medio ambiente. Otro procedimiento para tratar el lodo neutraliza el pH, con cáusticos, por ejemplo, y después precipita el cobalto, usando carbonato de sodio y/o bicarbonato, por ejemplo, para la recuperación por filtración. Las impurezas aromáticas disueltas son después desechadas por varios procedimientos que incluyen el tratamiento de aguas residuales y/o la incineración respetuosos con el medio ambiente. Ejemplos de etapas de purificación del disolvente reciclado aptas incluyen, pero no se limitan a, aquellas descritas en las patentes de EE.UU. n.º 4,356,319 y 4,939,297; solicitudes de patente de EE.UU. n.º 2005/0038288 y 20050084432; solicitudes PCT n.º PCT WO98/008605 y WO2005/049873; solicitud de patente europea n.º EP121438; y solicitudes de patente japonesa n.º JP09-157214, JP05-015788, JP54-025292, y JP52-004277.

Aunque de alcance preferentemente reducido en realizaciones descritas en el presente documento, la necesidad y alcance de una etapa de purificación del disolvente reciclado depende de un gran número de aspectos particulares, incluidos, pero sin limitarse a las impurezas en el para-xileno de pureza comercial y la calidad de varias etapas de reacción de oxidación. Cuando se proporciona una etapa de purificación del disolvente reciclado, la selección de una alimentación de purificación del disolvente puede tener un impacto considerable sobre la rentabilidad de la etapa. Las impurezas aromáticas relativamente no reactivas, tanto coloreadas como no coloreadas, son un objetivo importante de la etapa, y unas concentraciones relativamente más grandes de estas reducen el dimensionamiento y los costes operativos de la etapa. Además, el para-xileno, el TPA, y los productos intermedios de reacción aromáticos conllevan potenciales pérdidas de rendimiento y costes operativos cuando se suministran a la etapa en

grandes cantidades.

5 Se prefiere que la alimentación de purificación del disolvente comprenda al menos el 20, 40, 80, o 95 por ciento en peso de su flujo de masa total del líquido procesado previamente en la oxidación primaria y procesado después en la digestión oxidativa. Más preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente comprende al menos el 20, 40, 80, o 95 por ciento en peso de su flujo de masa total del líquido procesado previamente en la oxidación primaria y procesado después en la digestión oxidativa que usa una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador, descrito anteriormente. Aún más preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente comprende al menos el 20, 40, 80, o 95 por ciento en peso de su flujo de masa total del líquido procesado  
10 previamente en la oxidación primaria, procesado después en una digestión oxidativa que usa adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador, y después procesado también en al menos una etapa de enfriamiento post-digestión que usa adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador. Incluso más preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente comprende al menos el 20, 40, 80, o 95 por ciento en peso de su flujo de masa total del líquido procesado en la oxidación primaria, procesado después en digestión oxidativa que usa adición  
15 reducida y/o eliminada de disolvente limpiador, y después procesado también en al menos una etapa de enfriamiento y envejecimiento post-digestión que usa adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador. Lo más preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente comprende al menos el 20, 40, 80, o 95 por ciento en peso de su flujo de masa total del líquido procesado en la oxidación primaria, procesado después en digestión oxidativa, y procesado después en al menos una etapa de enfriamiento y envejecimiento post-digestión que emplea  
20 eliminación evaporativa del vapor de disolvente, tal como se describe anteriormente.

Preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente tiene una concentración de TPA, incluido TPA disuelto y TPA sólido precipitado, de menos del 1, 0,5, 0,1, o 0,05 por ciento en peso. Preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente tiene una concentración de sólidos precipitados de menos del 1, 0,5, 0,1, o 0,05 por ciento en peso. Preferentemente, los sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC sólido de menos de 1.000, 1 a 600, 5 a 400, o 10 a 200 ppmp. Preferentemente, los sólidos precipitados tienen una concentración de 4-CBA sólido de menos de 1.200, 1 a 800, 10 a 600, o 20 a 400 ppmp. Preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente tiene una concentración de PTAC, incluido PTAC disuelto y PTAC sólido precipitado, de menos de 30, 20, 10, o 2 ppmp. Preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente tiene una concentración de 4-CBA, incluido 4-CBA disuelto y 4-CBA sólido precipitado, de menos de 50, 30, 10, o 2 ppmp. Preferentemente, la alimentación de purificación del disolvente en cada una de las descripciones anteriores tiene al menos el 20, 40, 80, o 95 por ciento en peso del líquido retirado de la suspensión en una etapa de deshidratación de la suspensión preferida, de acuerdo con todas las descripciones a esta referentes. Preferentemente, la masa de la alimentación de purificación del disolvente dividida por la masa del líquido inicial está en el intervalo del 0 al 20, del 0,1 al 15, del 0,5 al 10, o del 1 al 5 por ciento. Preferentemente, la masa de la alimentación de purificación del disolvente dividida por la masa del sólido inicial está en el intervalo del 0 al 70, del 0,2 al 40, del 1 a aproximadamente el 25, o del 2 al 15 por ciento.

40 En una realización de la presente invención, se prefiere que uno o más de los parámetros operativos descritos en el presente documento (incluidos parámetros operativos cuantificados numéricamente) se mantengan durante un periodo de tiempo comercialmente significativo. Preferentemente, el funcionamiento de acuerdo con uno o más de los parámetros operativos anteriormente descritos se mantiene durante al menos 1 hora, más preferentemente, al menos 12 horas, aún más preferentemente al menos 36 horas, y lo más preferentemente al menos 96 horas. Así, salvo que se indique lo contrario en el presente documento, los parámetros operativos en él descritos pretenden ser aplicables al funcionamiento óptimo/comercial en estado estacionario, no a un funcionamiento de arranque, parada, o subóptimo.

Los autores de la invención observan que, para todos los intervalos numéricos proporcionados en el presente documento, los límites superior e inferior de los intervalos pueden ser independientes entre sí. Por ejemplo, un intervalo numérico de 10 a 100 significa mayor de 10 y/o menor de 100. Así, un intervalo de 10 a 100 proporciona soporte para una limitación de reivindicación de más de 10 (sin el límite superior), una limitación de reivindicación de menos de 100 (sin el límite inferior), así como el intervalo completo de 10 a 100 (con los límites superior e inferior). Además, cuando el término "aproximadamente" se usa para modificar un valor numérico, se debería entender que, en una realización, el valor numérico es el valor numérico exacto.

55

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener una composición de ácido policarboxílico, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 (a) el sometimiento de un medio de reacción multifase a oxidación en una zona de oxidación primaria para producir de este modo una suspensión inicial;
- (b) el sometimiento de al menos una parte de dicha suspensión inicial a digestión oxidativa en una zona de digestión para producir de este modo una suspensión del producto de la digestión;
- 10 (c) el enfriamiento de al menos una parte de dicha suspensión del producto de la digestión en una zona de enfriamiento para producir de este modo una suspensión enfriada que comprende fases líquida y sólida enfriadas; y
- (d) el uso de un sistema de purificación del disolvente para eliminar al menos una impureza aromática presente en una alimentación de purificación del disolvente introducida en dicho sistema de purificación del disolvente, donde dicha fase líquida enfriada de dicha suspensión enfriada conforma al menos el 20 por
- 15 ciento en peso de dicha alimentación de purificación del disolvente;
- el procedimiento comprende además la introducción de una alimentación de disolvente en dicha zona de oxidación primaria, donde al menos el 20 por ciento en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado; donde la composición del ácido policarboxílico comprende ácido tereftálico, y el medio de reacción multifase comprende un medio trifásico que tiene componentes en fase sólida, fase líquida, y fase gaseosa.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde dicho líquido enfriado conforma al menos el 40 por ciento en peso de dicha alimentación de purificación del disolvente.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1, donde dicho líquido enfriado conforma al menos el 80 por ciento en peso de dicha alimentación de purificación del disolvente.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la temperatura de dicha suspensión enfriada que sale de dicha zona de digestión es de al menos 40 °C menos que la temperatura de dicha suspensión del producto de la digestión que sale de dicha zona de digestión.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 4, donde la temperatura de dicha suspensión del producto de la digestión que sale de dicha zona de digestión es al menos 160 °C y la temperatura de dicha suspensión enfriada que sale de dicha zona de digestión es de menos de 145 °C.
- 35 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde dicho enfriamiento incluye la evaporación de al menos el 10 por ciento de la masa de dicha suspensión del producto de digestión.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde dicha oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 125 a 200 °C, donde dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura que es al menos 10 °C más alta que la temperatura a la que se lleva a cabo dicha oxidación, donde dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a 240 °C.
- 40 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además la deshidratación de al menos una parte de dicha suspensión enfriada para producir de este modo una tarta húmeda inicial y un líquido eliminado.
- 45 9. El procedimiento de la reivindicación 8, donde el tiempo de residencia promediado en masa de dicha suspensión enfriada entre dicho enfriamiento y dicha deshidratación está en el intervalo de 2 a 120 minutos.
- 50 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde dicha alimentación de purificación del disolvente comprende al menos una parte de dicho líquido eliminado.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, donde dicho disolvente reciclado comprende un producto purificado de dicho sistema de purificación del disolvente.
- 55 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde dicha oxidación se mantiene durante al menos una mitad de un día de funcionamiento en un procedimiento para fabricar ácido tereftálico usando disolvente reciclado.
- 60 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde menos del 70 por ciento en peso de la fase líquida de dicha suspensión inicial se elimina de dicha suspensión inicial antes de introducir al menos una

parte de dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión.

14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende, además, opcionalmente, la adición de un líquido limpiador a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadido a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión es de menos del 50 por ciento en peso de dicha suspensión inicial.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, donde dicha alimentación de purificación del disolvente tiene una concentración total de fase líquida+sólida de ácido para-toluico (PTAC) de menos de 30 ppmp y/o una concentración total de fase líquida+sólida de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) de menos de 50 ppmp, donde dicha alimentación de purificación del disolvente comprende sólidos precipitados que consisten esencialmente en ácido tereftálico, donde dichos sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC de menos de 1.000 ppmp y/o una concentración de 4-CBA de menos de 1.200 ppmp.
16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-15, donde la relación entre el peso de la cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presente en una suspensión de alimentación de la digestión que entra en dicha zona de digestión y la cantidad del mismo componente o componentes presentes en la suspensión inicial es al menos 0,3.
17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-16, donde la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida de dicha suspensión del producto de la digestión es de menos del 50 por ciento en peso de la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida de una alimentación de digestión introducida en dicha zona de digestión, donde la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de dicha suspensión del producto de la digestión es de menos del 50 por ciento en peso de la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de dicha alimentación de digestión, y/o donde la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase sólida de dicha suspensión del producto de la digestión es de menos del 95 por ciento en peso de la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase sólida de dicha alimentación de digestión.
18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-17, donde una muestra representativa de dicha suspensión del producto de la digestión tiene al menos tres de las siguientes características basadas en los componentes de la suspensión líquida y sólida combinadas: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-dicarboxifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de 9-fluorenona-2-ácido carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA).
19. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-18, donde dicha zona de oxidación primaria se define dentro de un reactor de columna de burbujas.
20. El procedimiento de la reivindicación 19, donde dicha zona de digestión se define dentro de un reactor continuo de tanque agitado.
21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-20, donde dicha al menos una impureza aromática comprende ácido benzoico (BA), ácido para-toluico (PTAC), 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), y/o ácido trimelítico (TMA).
22. Un procedimiento para obtener una composición de ácido policarboxílico, comprendiendo dicho procedimiento:
- (a) el sometimiento de un medio de reacción multifase a oxidación en una zona de oxidación primaria para producir de este modo una suspensión inicial;
  - (b) el sometimiento de al menos una parte de dicha suspensión inicial a digestión oxidativa en una zona de digestión para producir de este modo una suspensión del producto de la digestión, donde dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura al menos 10 °C más elevada que la temperatura de dicha oxidación primaria; y
  - (c) el uso de un sistema de purificación del disolvente para eliminar al menos una impureza aromática presente en una alimentación de purificación del disolvente introducida en dicho sistema de purificación del disolvente, donde la fase líquida de dicha suspensión del producto de la digestión conforma al menos el 20 por ciento en peso de dicha alimentación de purificación del disolvente;

el procedimiento comprende además la introducción de una alimentación de disolvente en dicha zona de oxidación primaria, donde al menos el 20 por ciento en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado; donde la composición del ácido policarboxílico comprende ácido tereftálico, y el medio de reacción multifase comprende un medio trifásico que tiene componentes en fase sólida, fase líquida, y fase gaseosa.

- 5 23. El procedimiento de la reivindicación 22, donde la fase líquida de dicha suspensión del producto de la digestión conforma al menos el 40 por ciento en peso de dicha alimentación de purificación del disolvente.
- 10 24. El procedimiento de la reivindicación 22, donde la fase líquida de dicha suspensión del producto de la digestión conforma al menos el 80 por ciento en peso de dicha alimentación de purificación del disolvente.
- 15 25. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22-24, que comprende además el enfriamiento de al menos una parte de dicha suspensión del producto de la digestión en una zona de enfriamiento para producir de este modo una suspensión enfriada que comprende fases líquida y sólida enfriadas.
- 20 26. El procedimiento de la reivindicación 25, donde la temperatura de dicha suspensión enfriada que sale de dicha zona de enfriamiento es de al menos 40°C menos que la temperatura de dicha suspensión del producto de la digestión que sale de dicha zona de digestión.
- 25 27. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 25 y 26, donde dicho enfriamiento incluye la evaporación de al menos el 10 por ciento de la masa de dicha suspensión del producto de digestión.
28. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22-27, donde dicha oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 125 a 200 °C y dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a 240 °C.
29. El procedimiento de la reivindicación 22, donde dicho disolvente reciclado comprende un producto purificado de dicho sistema de purificación del disolvente.
- 30 30. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22-29, donde dicha oxidación se mantiene durante al menos una mitad de un día de funcionamiento en un procedimiento para fabricar ácido tereftálico usando disolvente reciclado.
- 35 31. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22-30, donde menos del 70 por ciento en peso de la fase líquida de dicha suspensión inicial se elimina de dicha suspensión inicial antes de introducir al menos una parte de dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión.
- 40 32. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22-31, que comprende, además, opcionalmente, la adición de un líquido limpiador a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadido a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión es de menos del 50 por ciento en peso de dicha suspensión inicial.
- 45 33. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22-32, donde dicha alimentación de purificación del disolvente tiene una concentración total de fase líquida+sólida de ácido para-toluico (PTAC) de menos de 30 ppmp y/o una concentración total de fase líquida+sólida de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) de menos de 50 ppmp, donde dicha alimentación de purificación del disolvente comprende sólidos precipitados que consisten esencialmente en ácido tereftálico, donde dichos sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC de menos de 1.000 ppmp y/o una concentración de 4-CBA de menos de 1.200 ppmp.
- 50 34. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22-33, donde la relación entre el peso de la cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presente en una suspensión de alimentación de la digestión que entra en dicha zona de digestión y la cantidad del mismo componente o componentes presentes en la suspensión inicial es al menos 0,3.
- 55 35. El procedimiento de las reivindicaciones 22-34, donde dicha zona de oxidación primaria se define dentro de un reactor de columna de burbujas.
- 60 36. El procedimiento de la reivindicación 35, donde dicha zona de digestión se define dentro de un reactor continuo de tanque agitado.



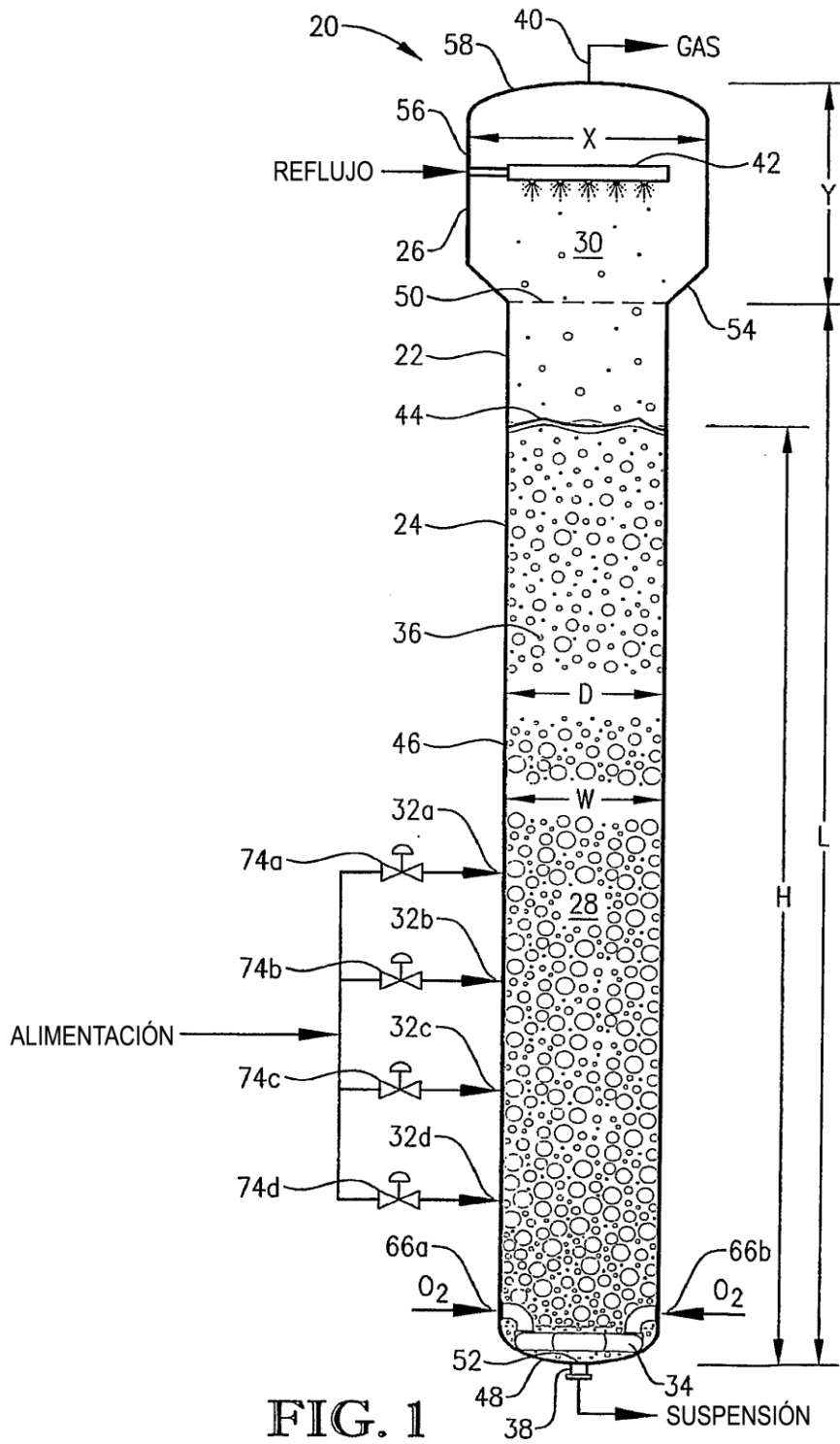


FIG. 1

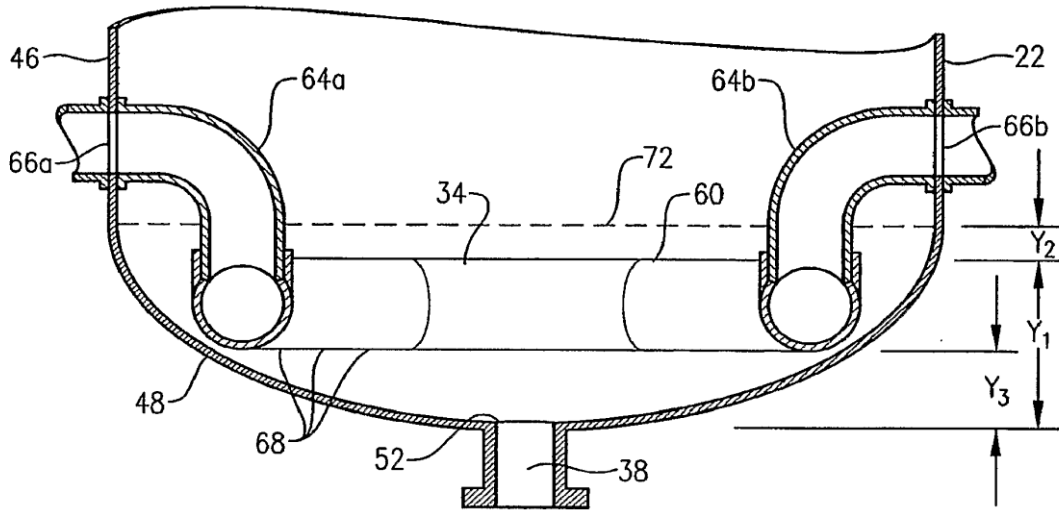


FIG. 2

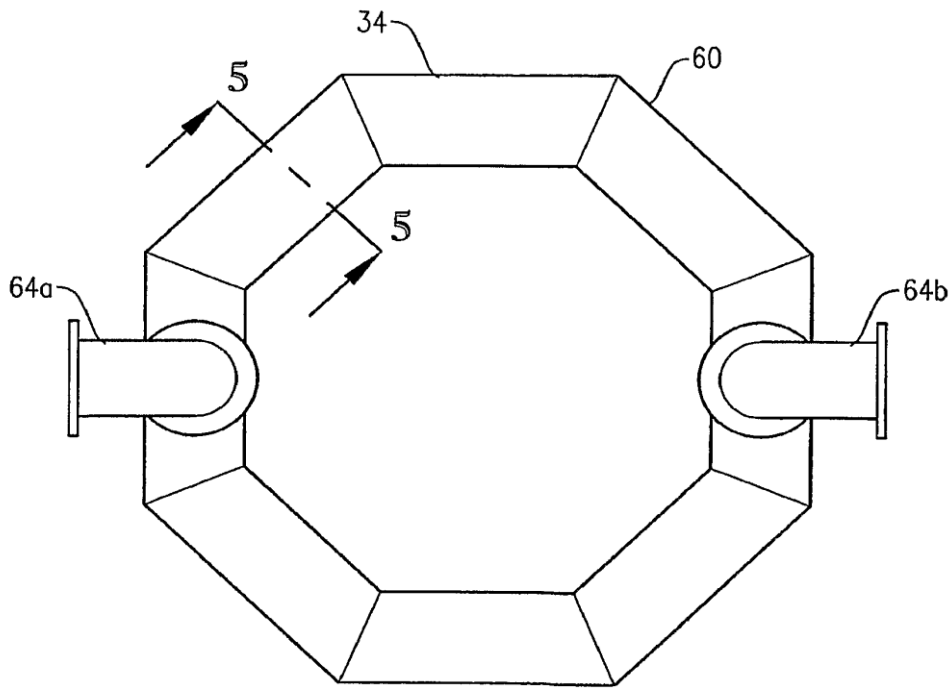


FIG. 3

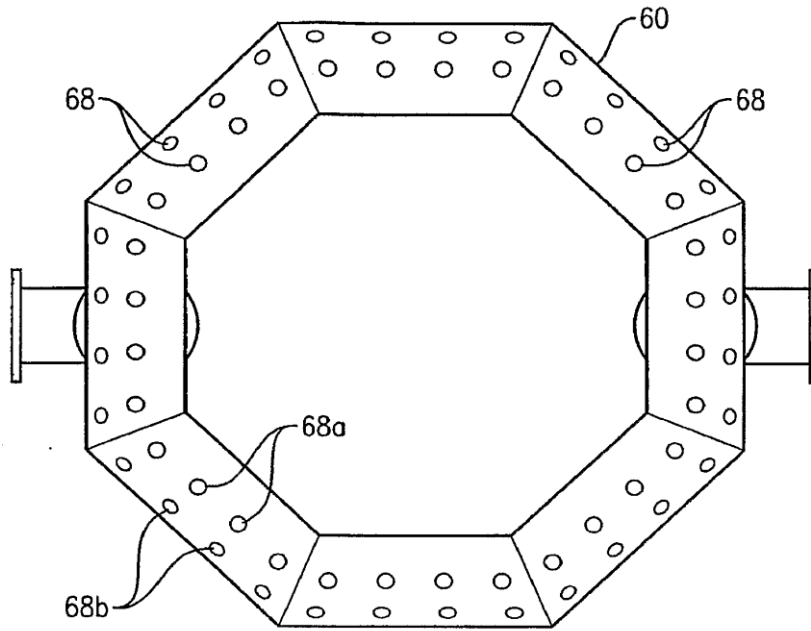


FIG. 4

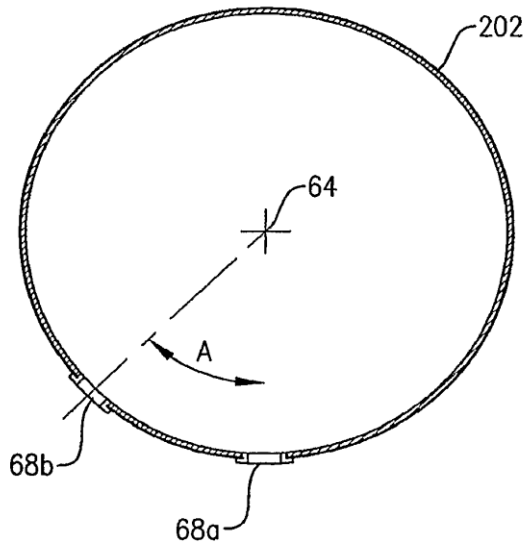


FIG. 5

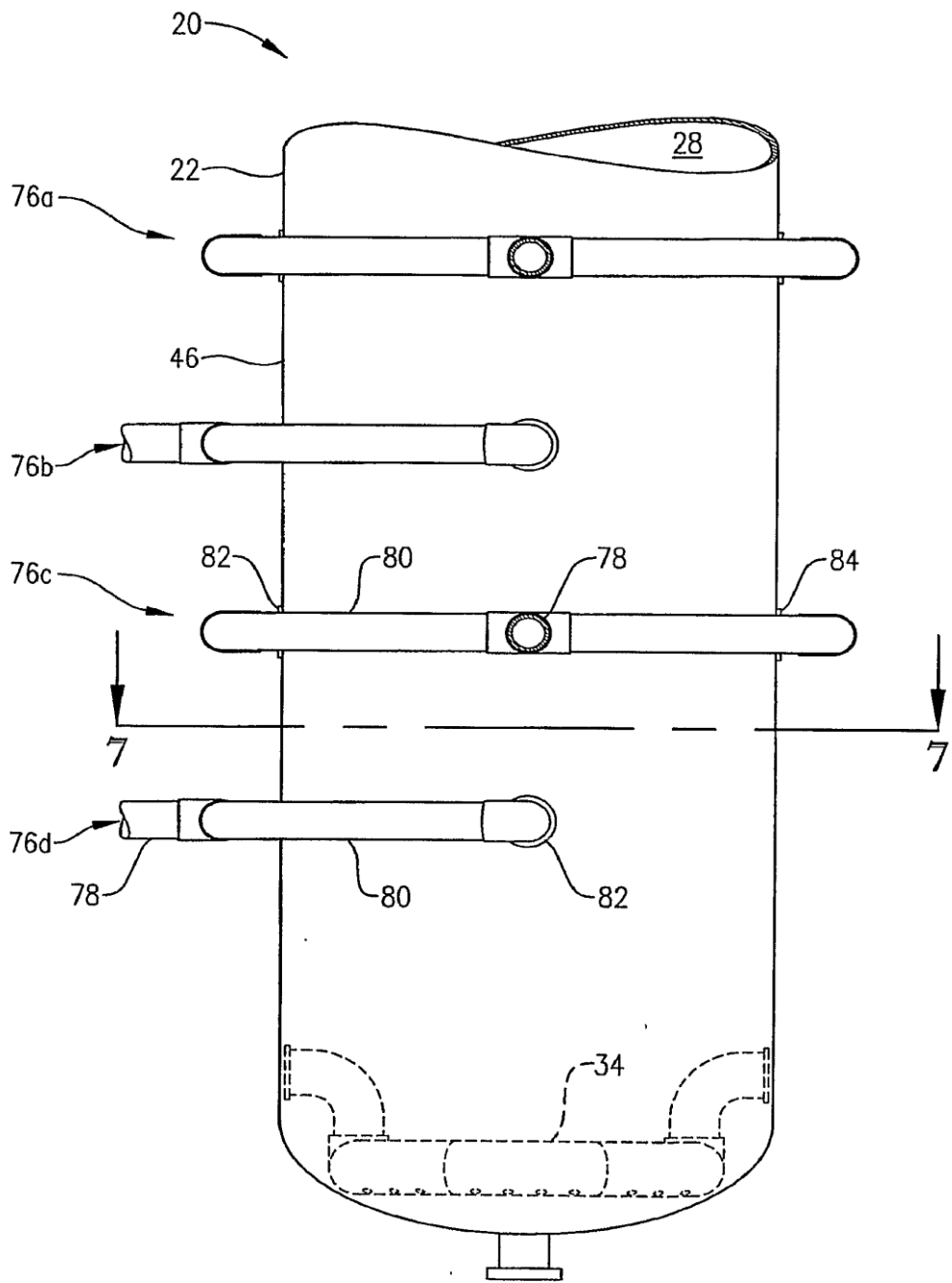


FIG. 6

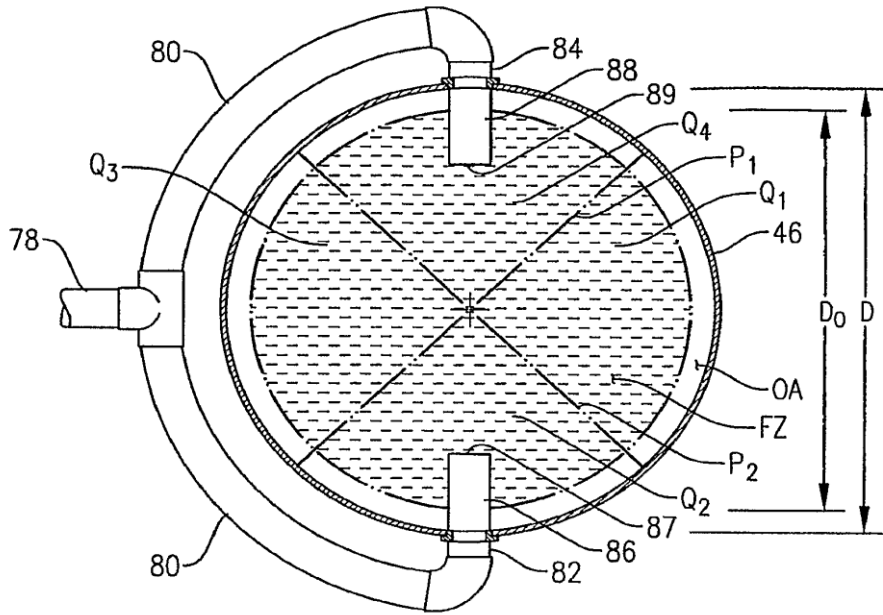


FIG. 7

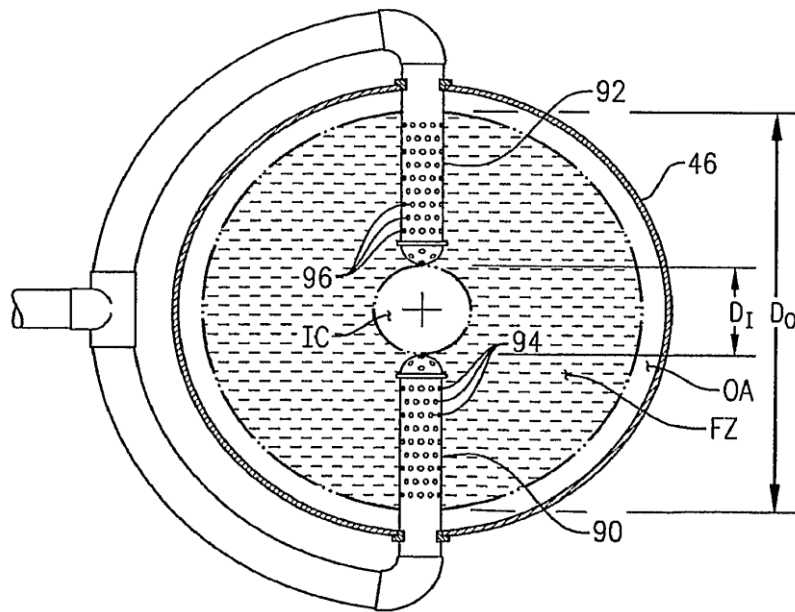


FIG. 8

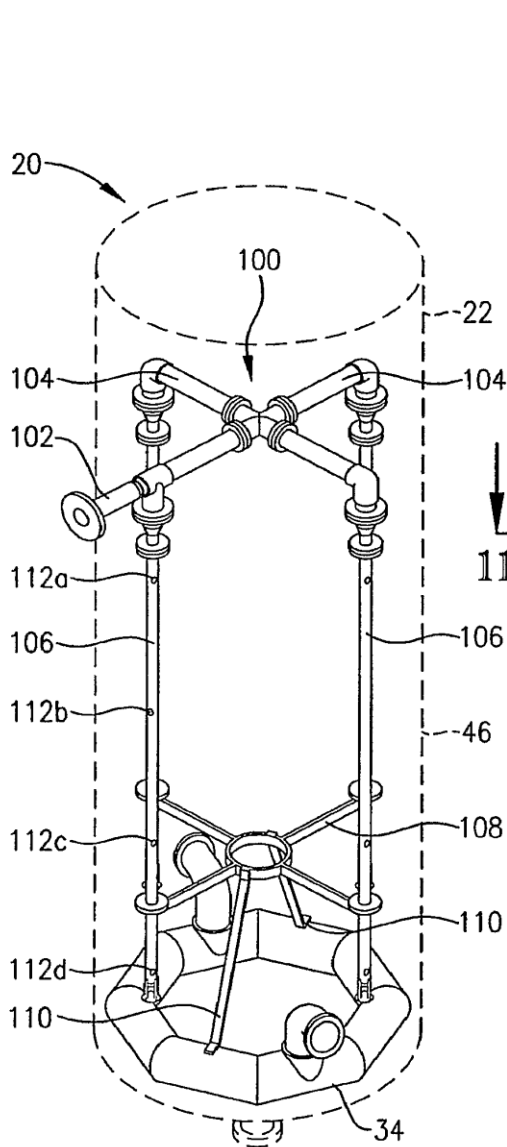


FIG. 9

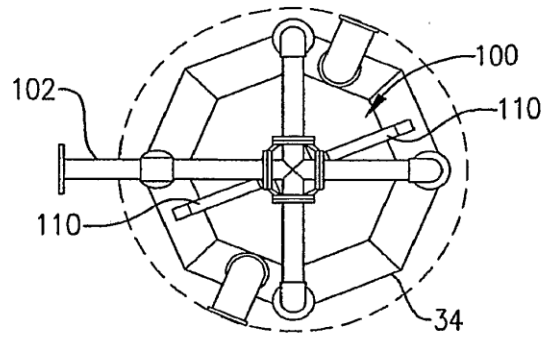


FIG. 11

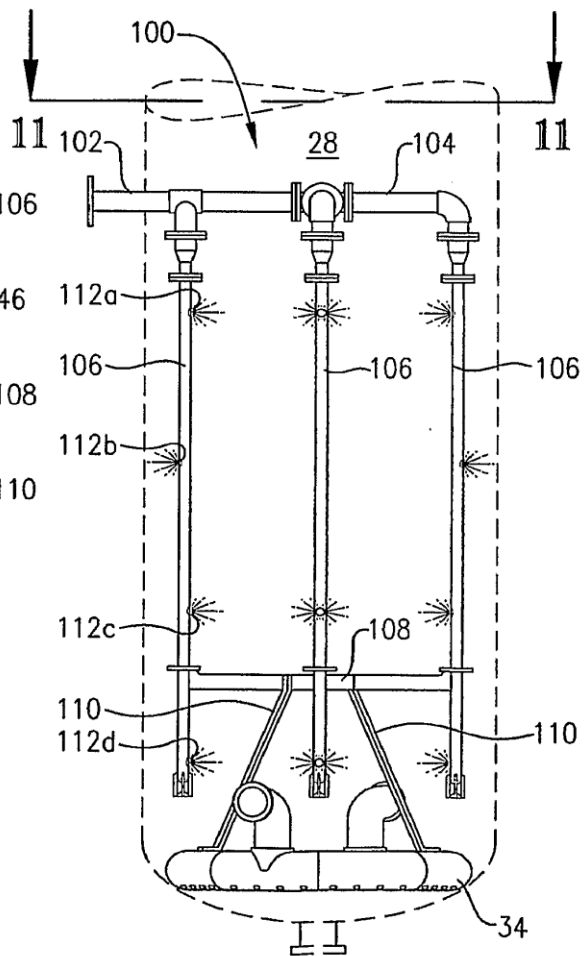


FIG. 10

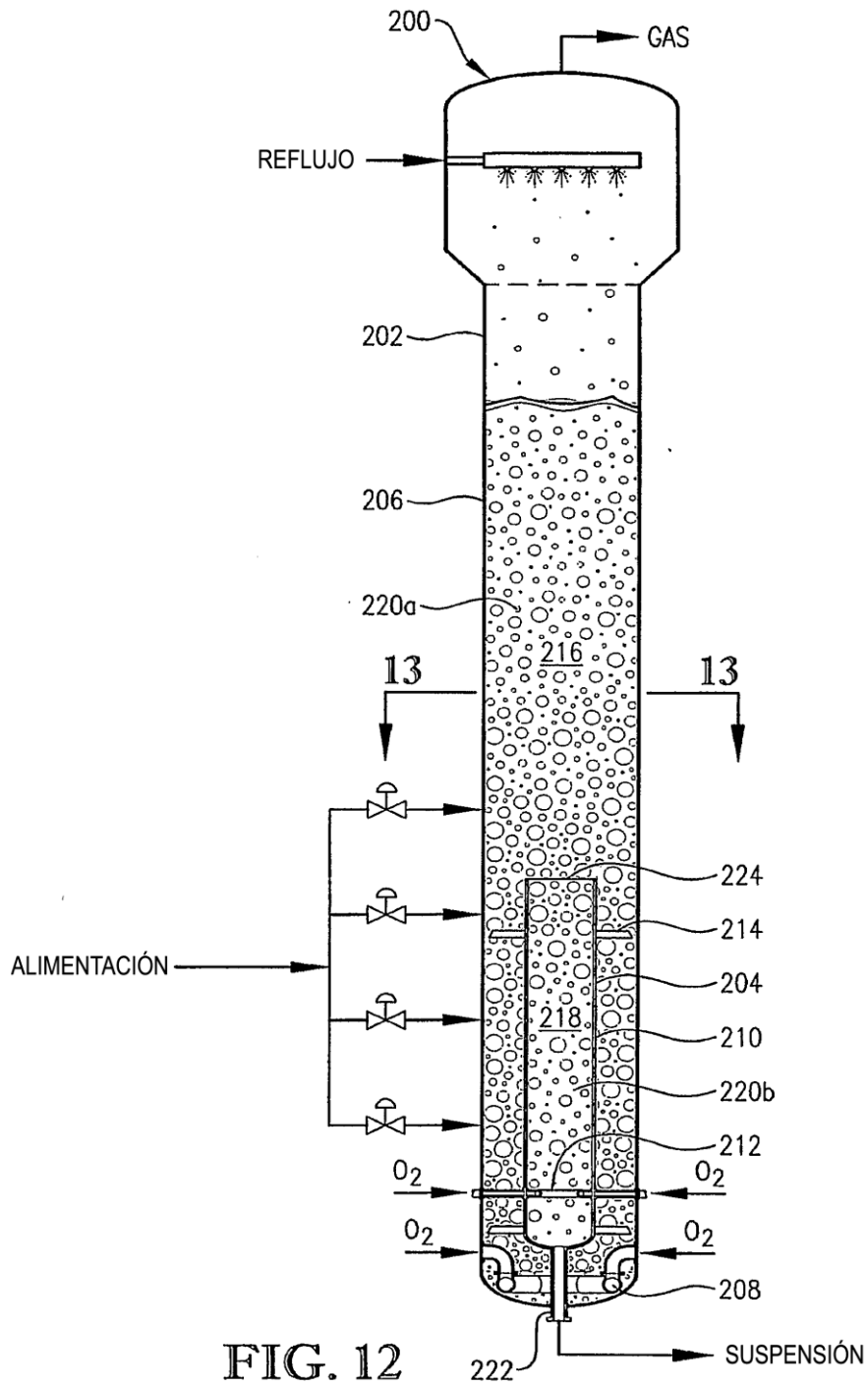
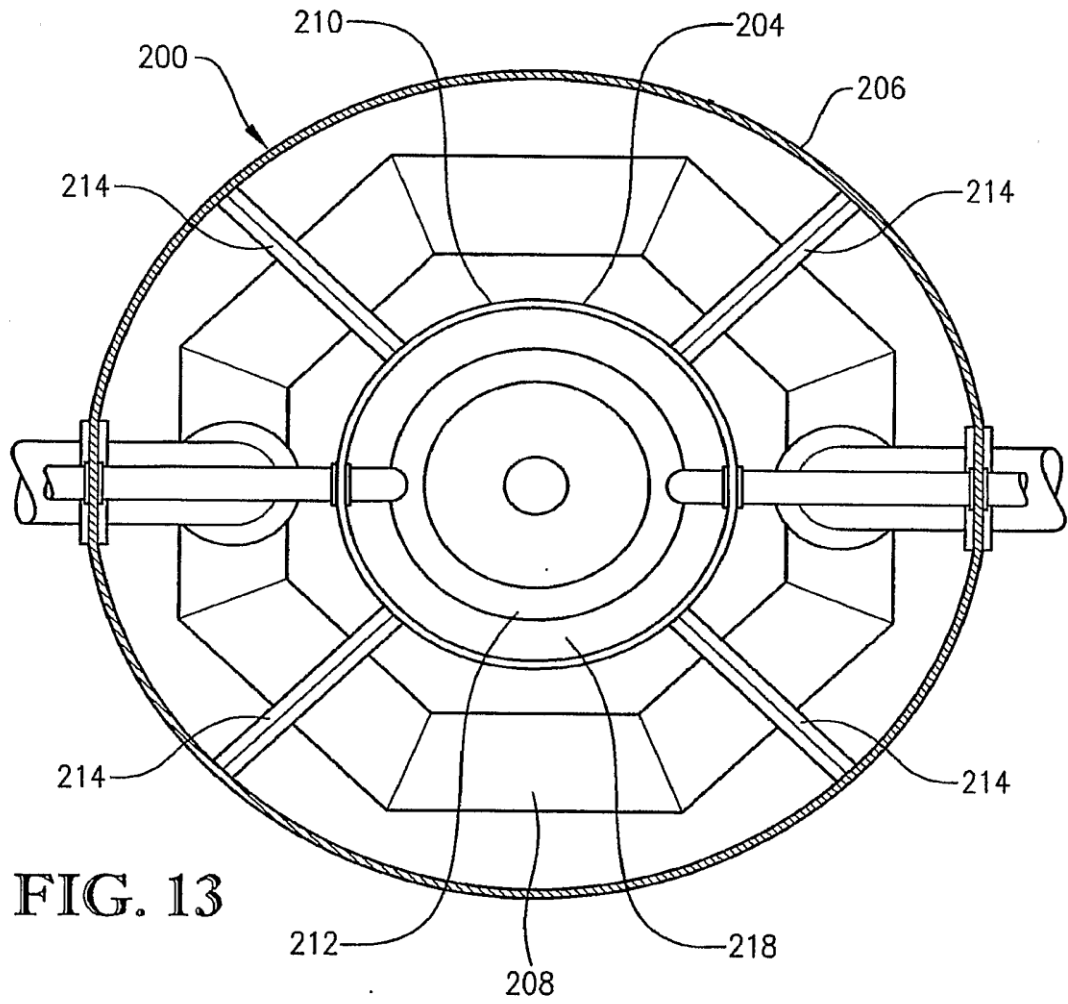


FIG. 12





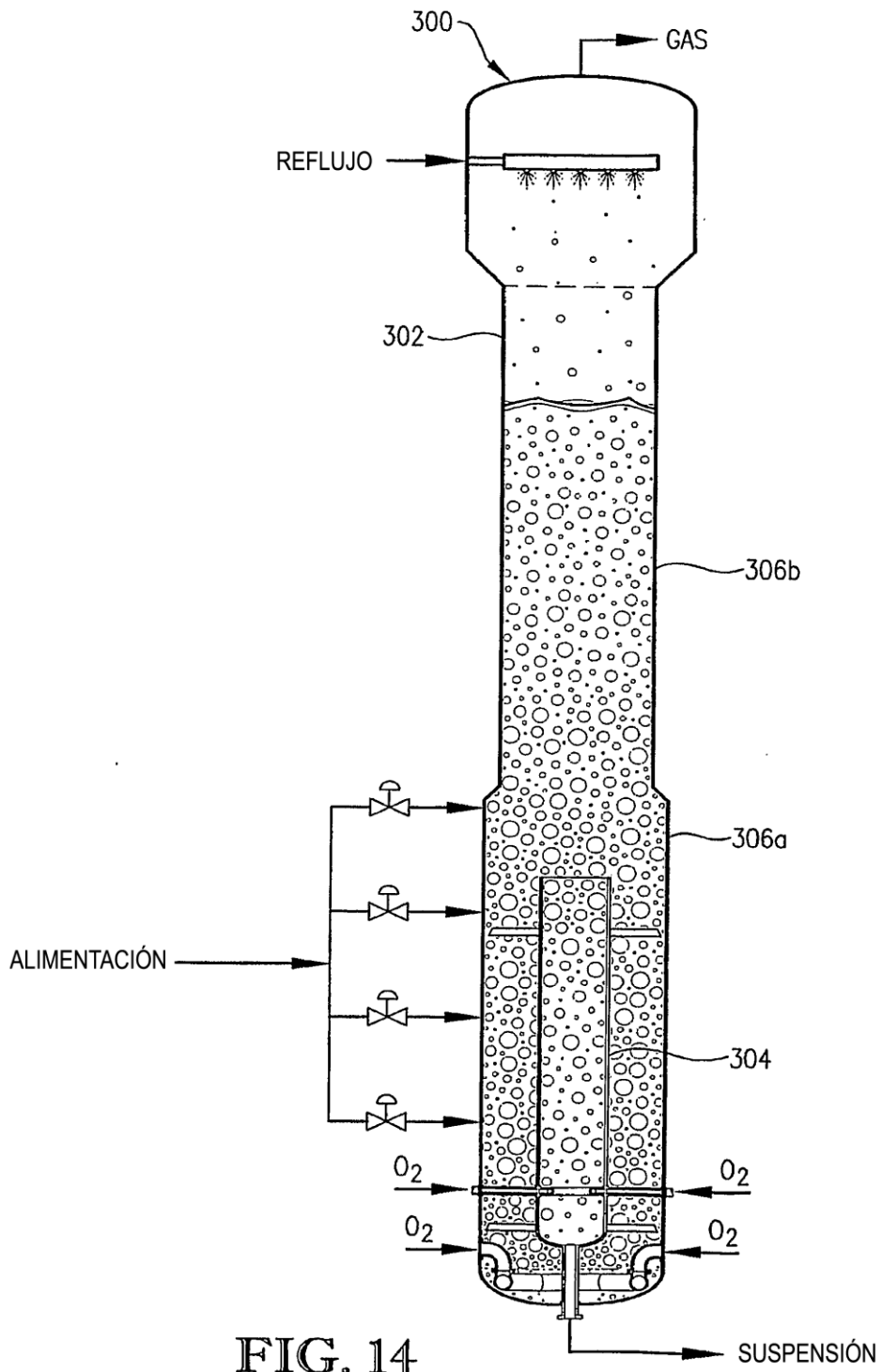


FIG. 14

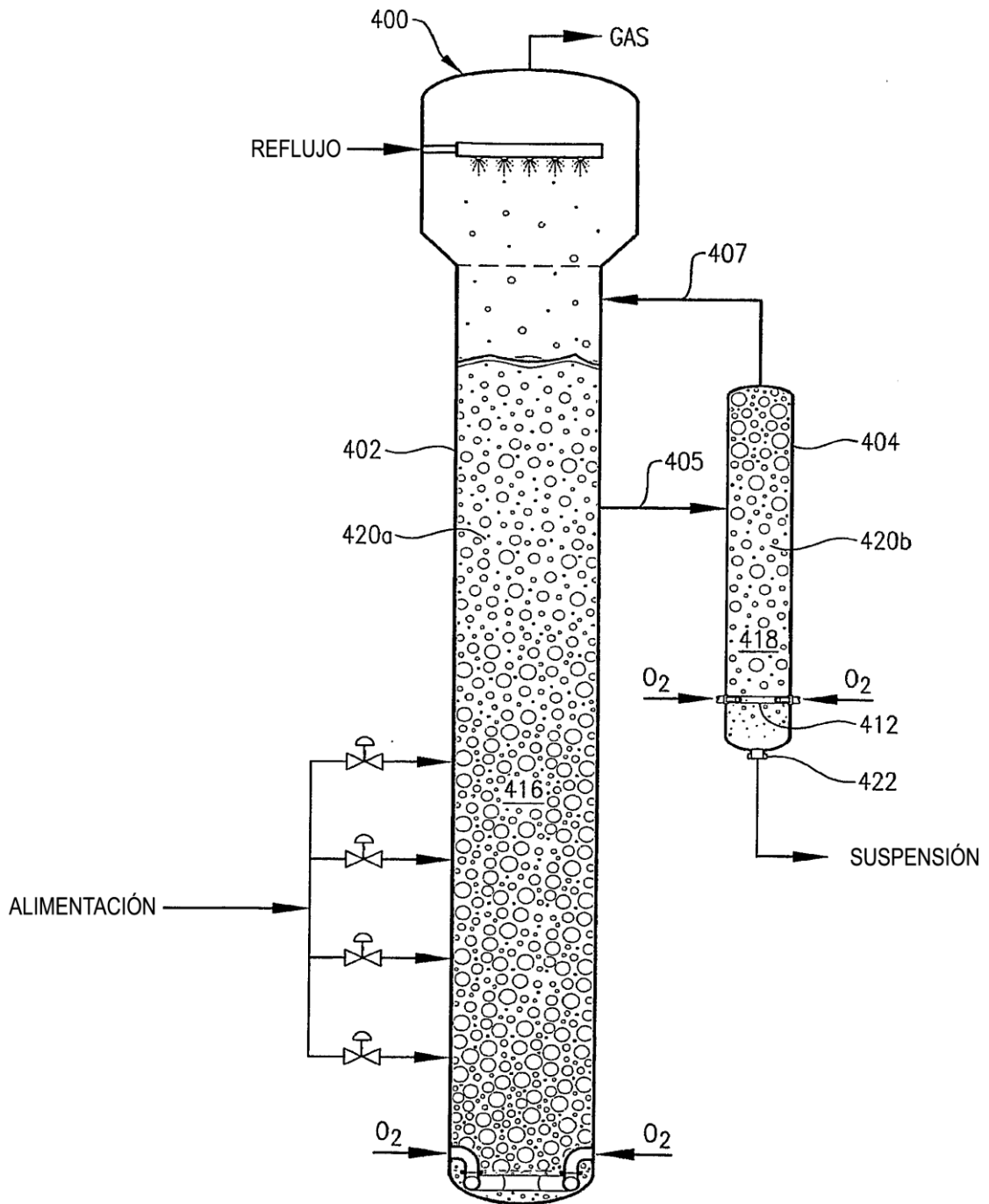


FIG. 15

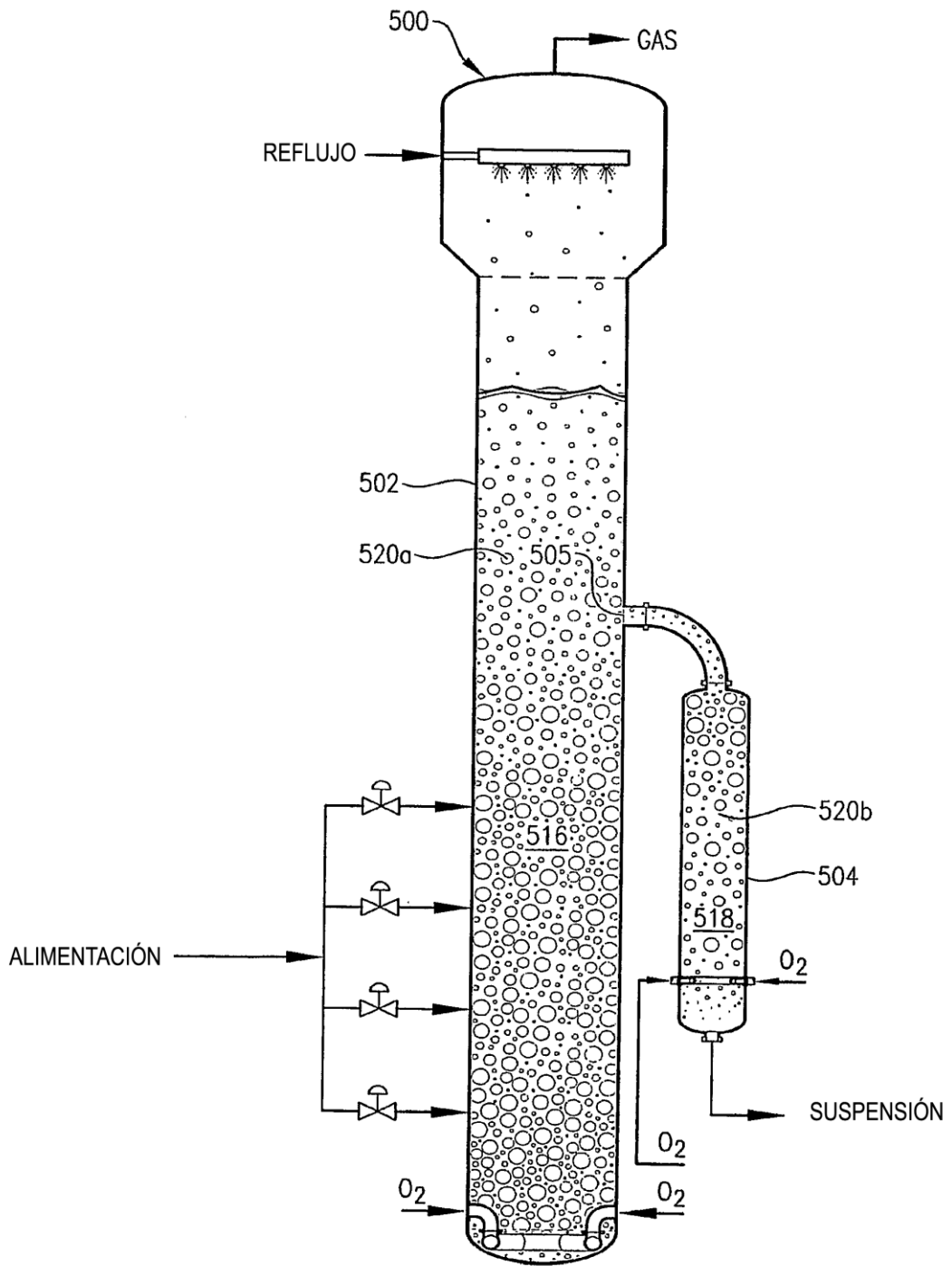


FIG. 16

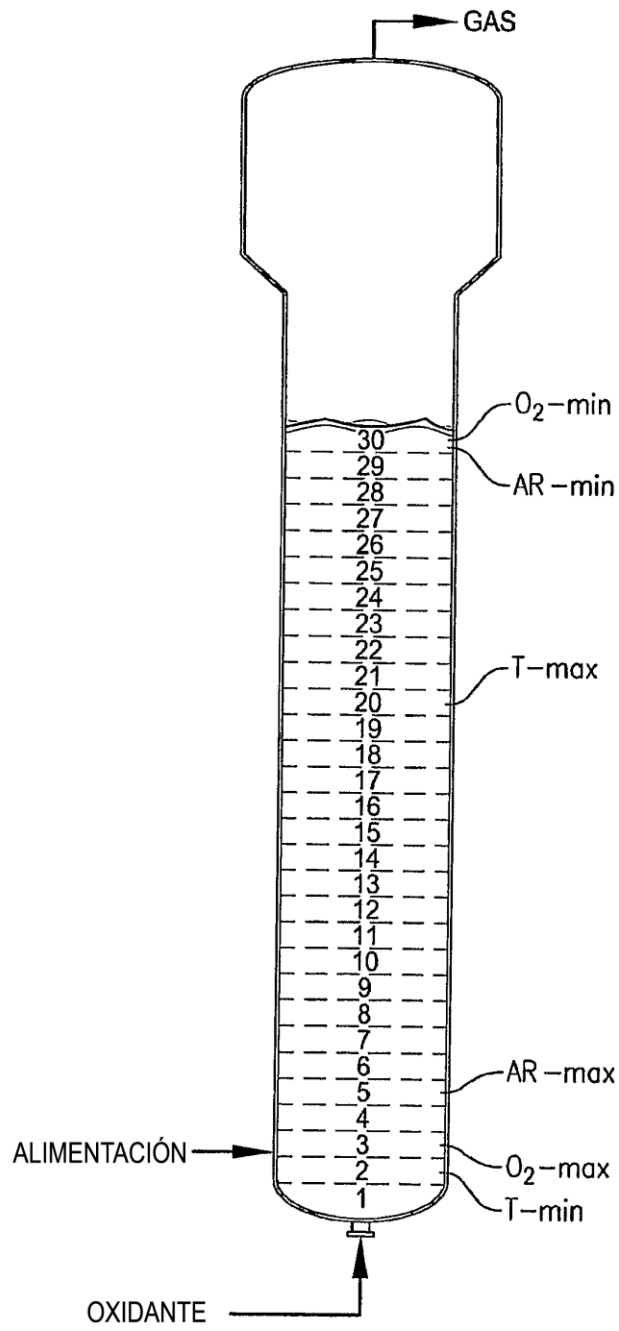


FIG. 17

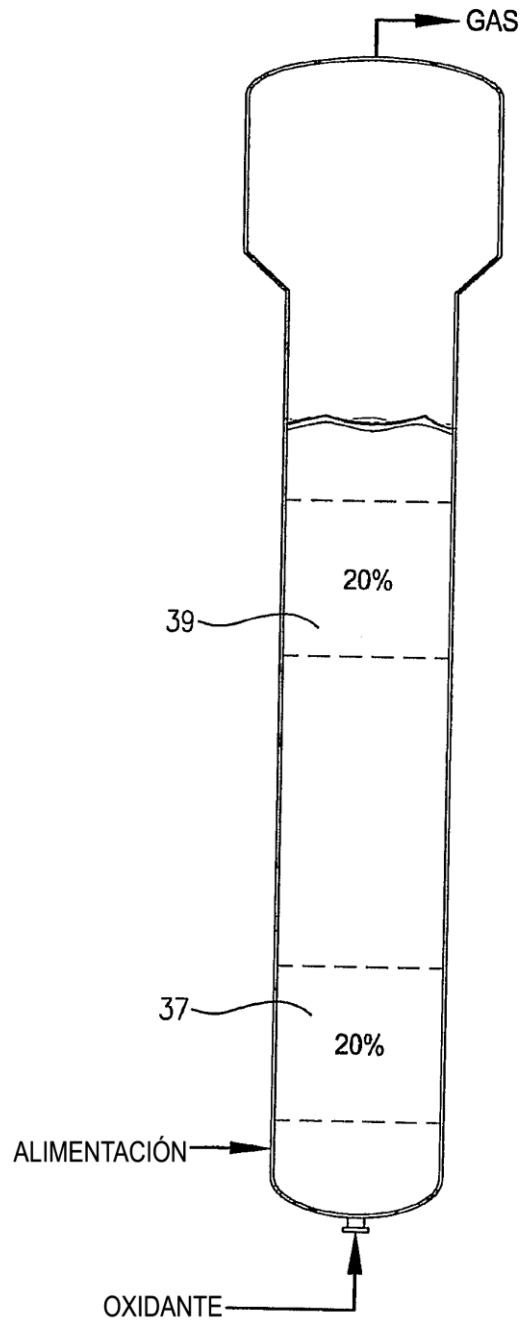


FIG. 18

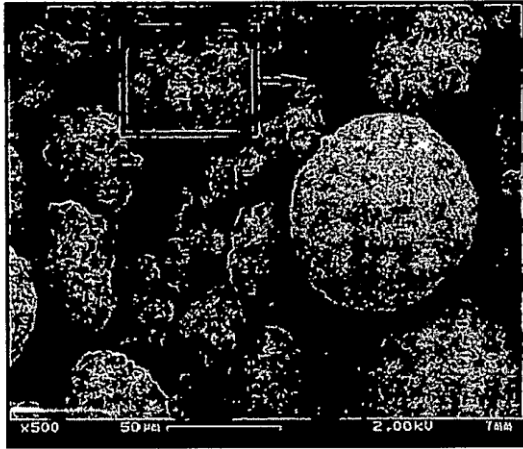


FIG. 19A

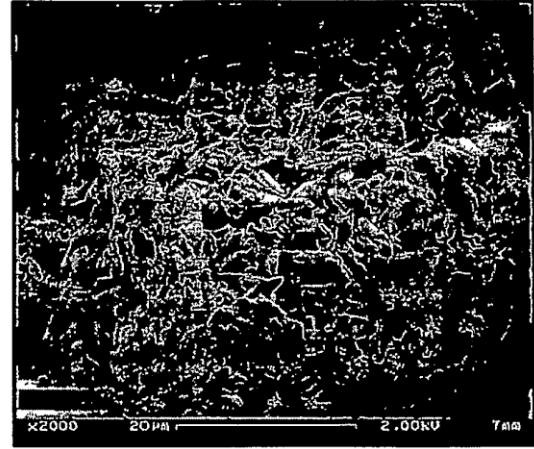


FIG. 19B

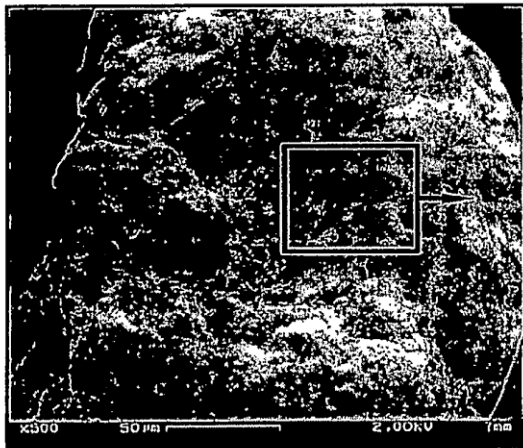


FIG. 20A

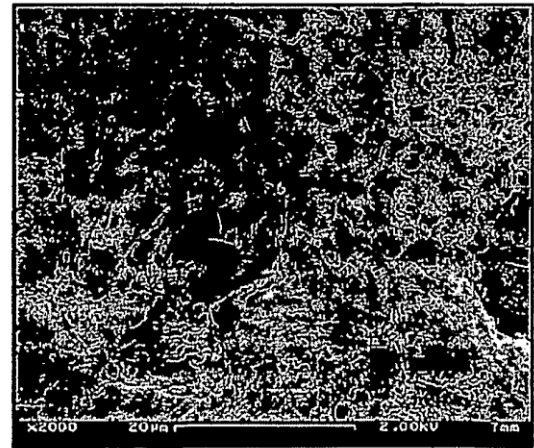
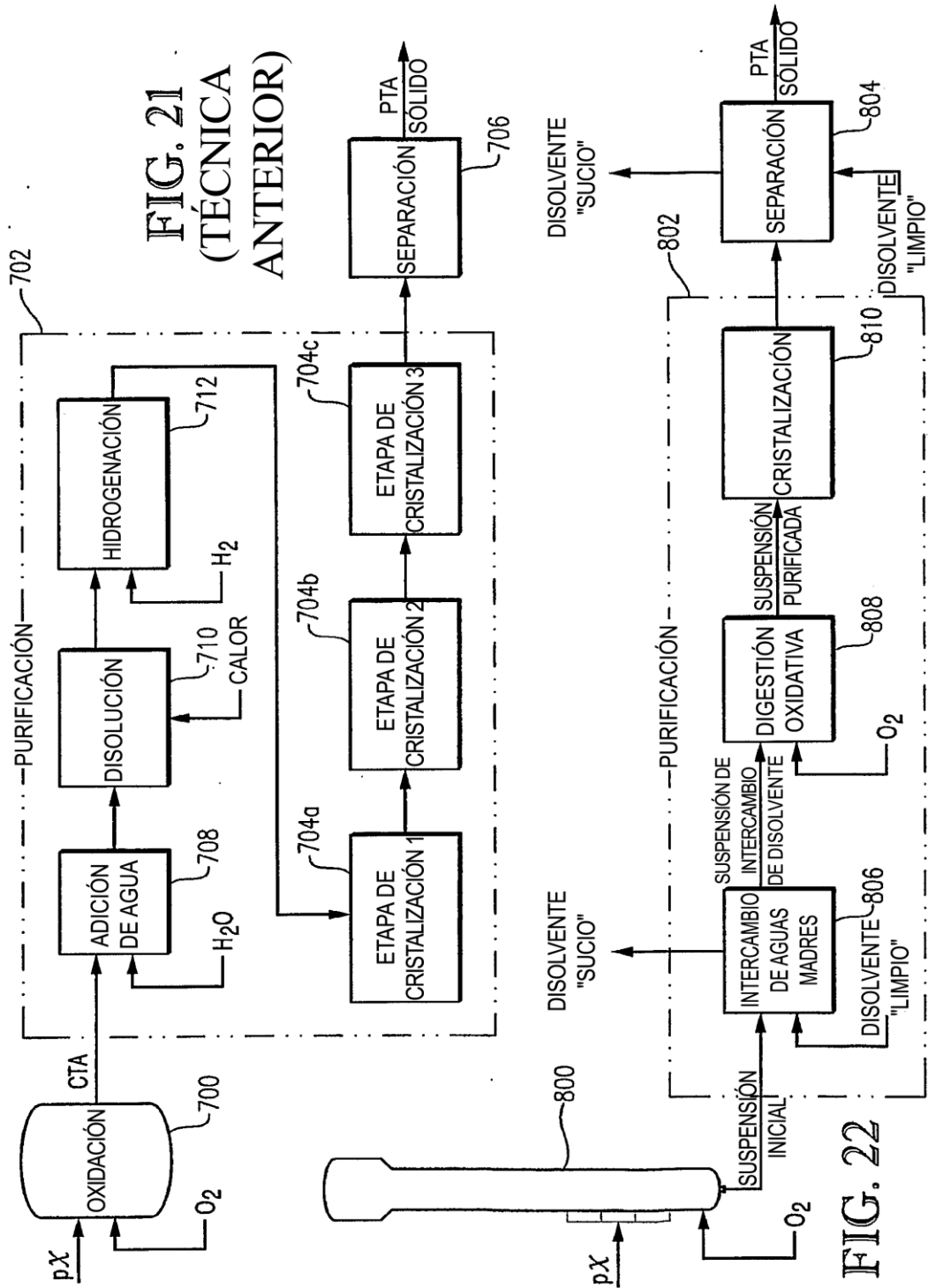


FIG. 20B



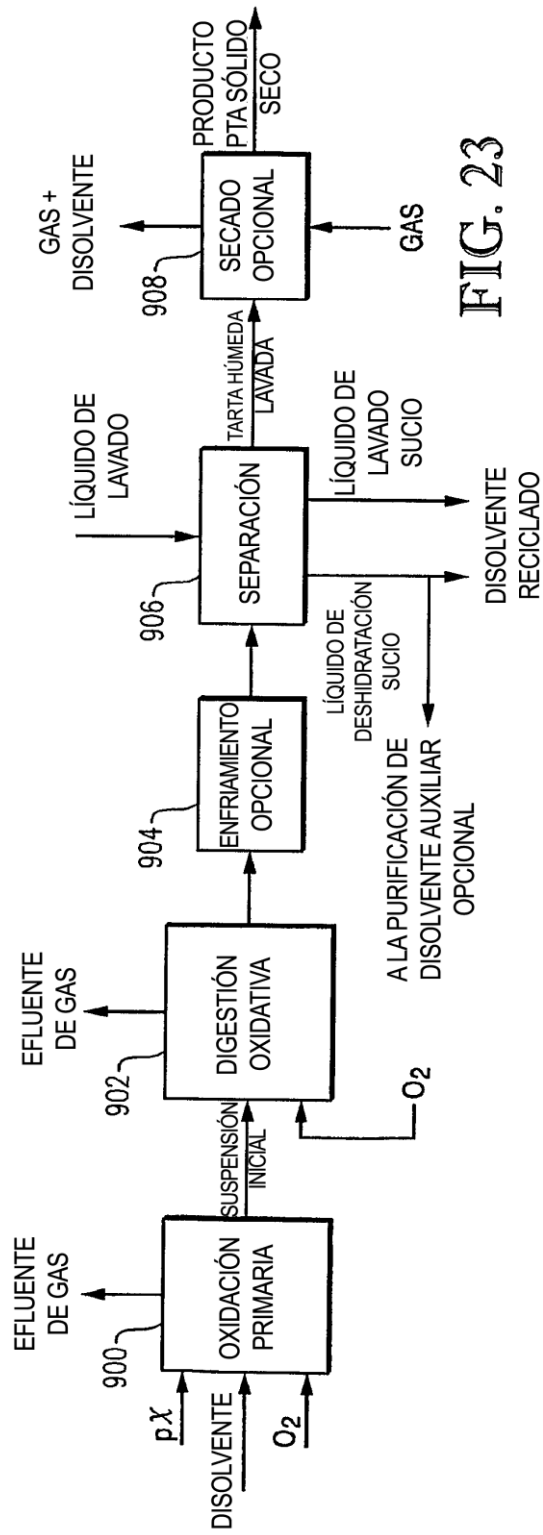


FIG. 23



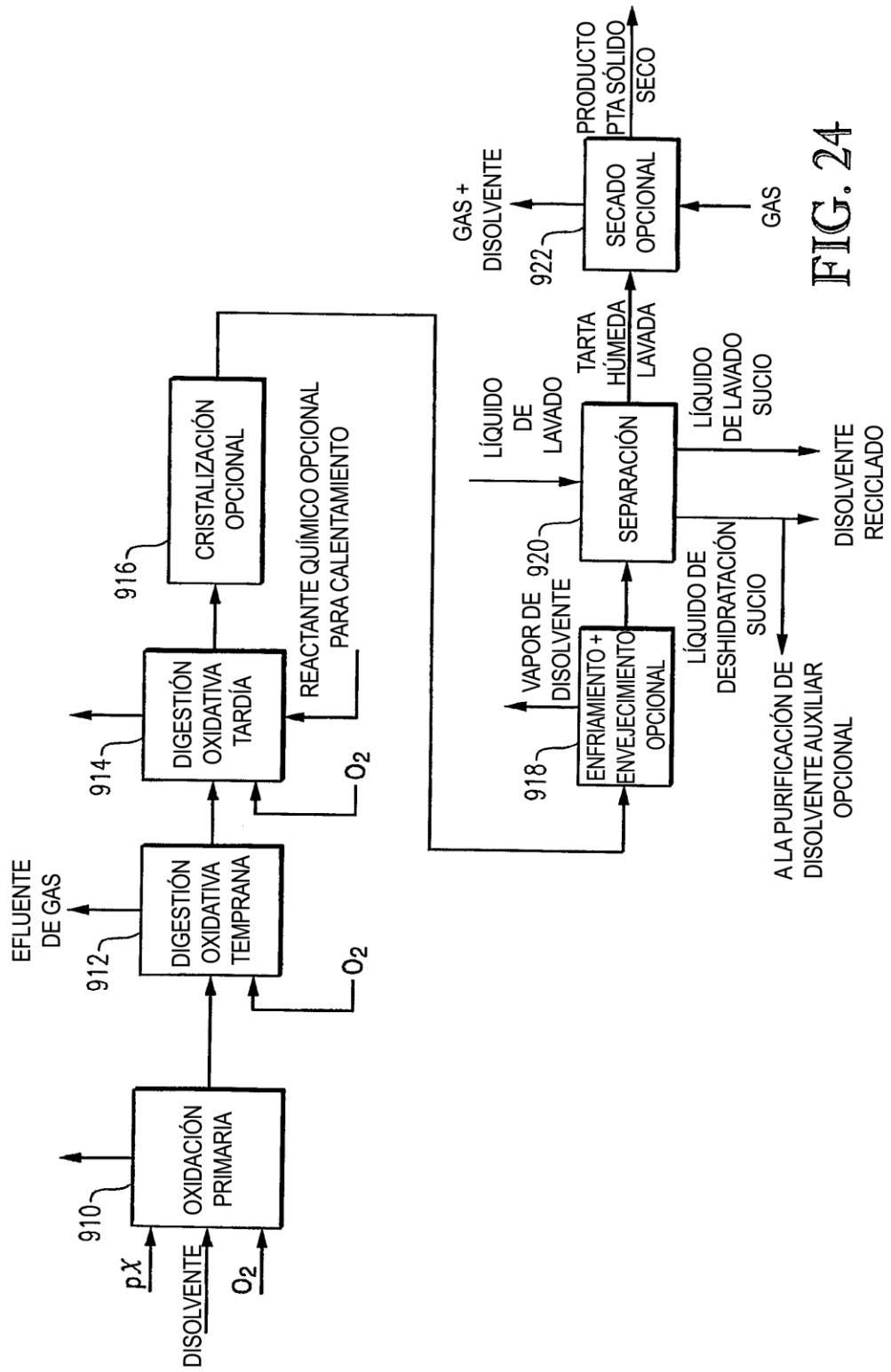


FIG. 24

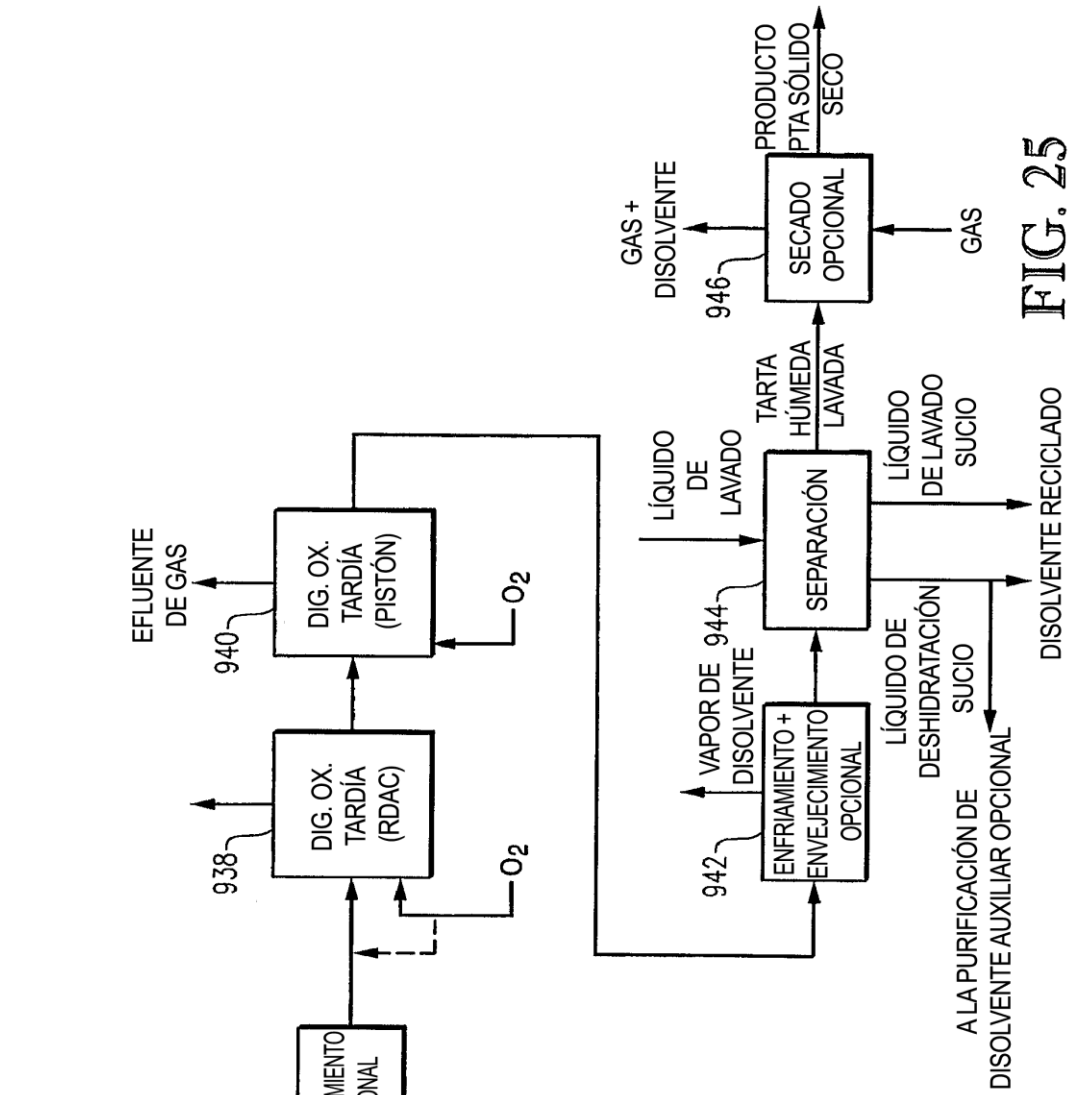


FIG. 25

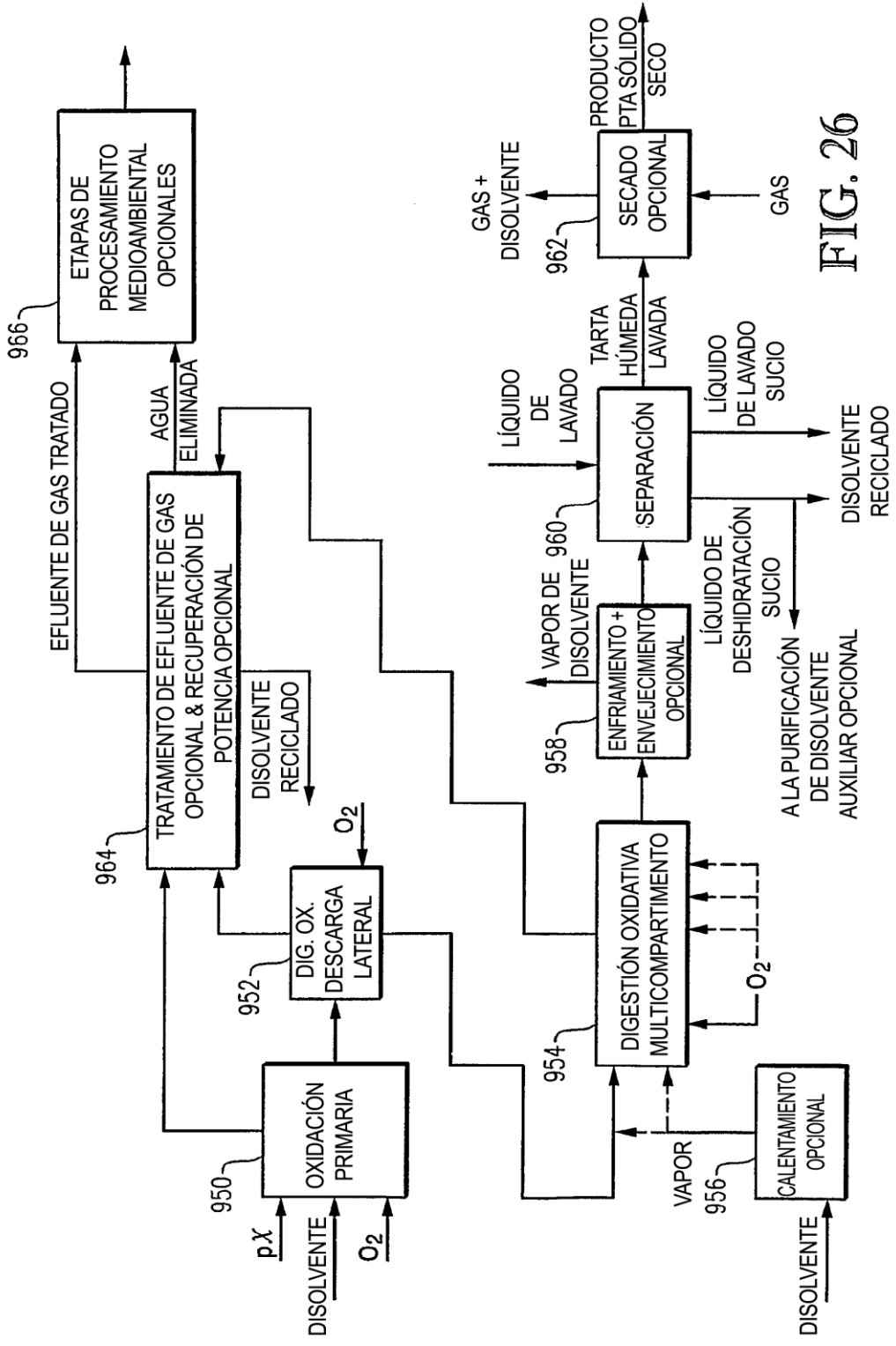


FIG. 26



FIG. 27

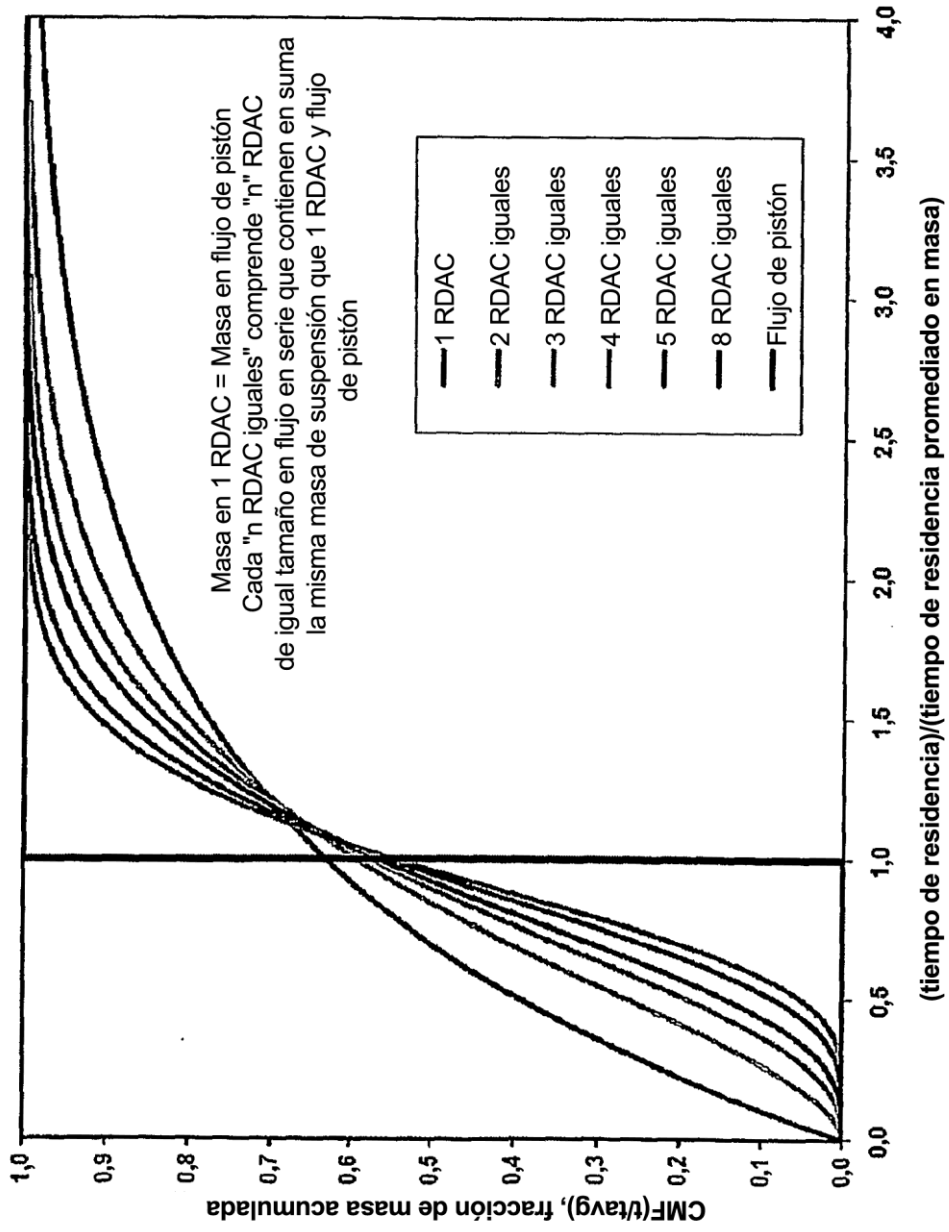


FIG. 28

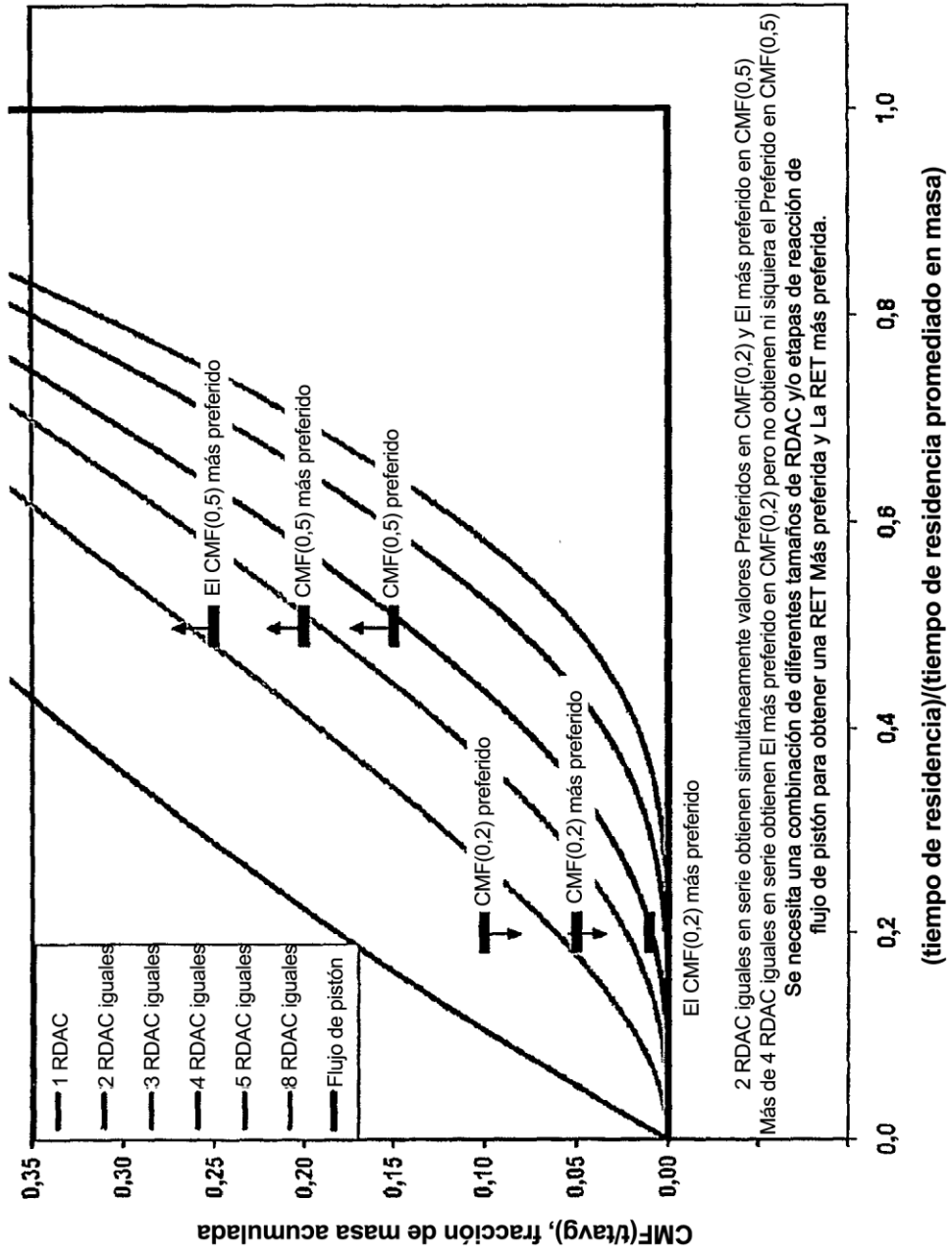


FIG. 29

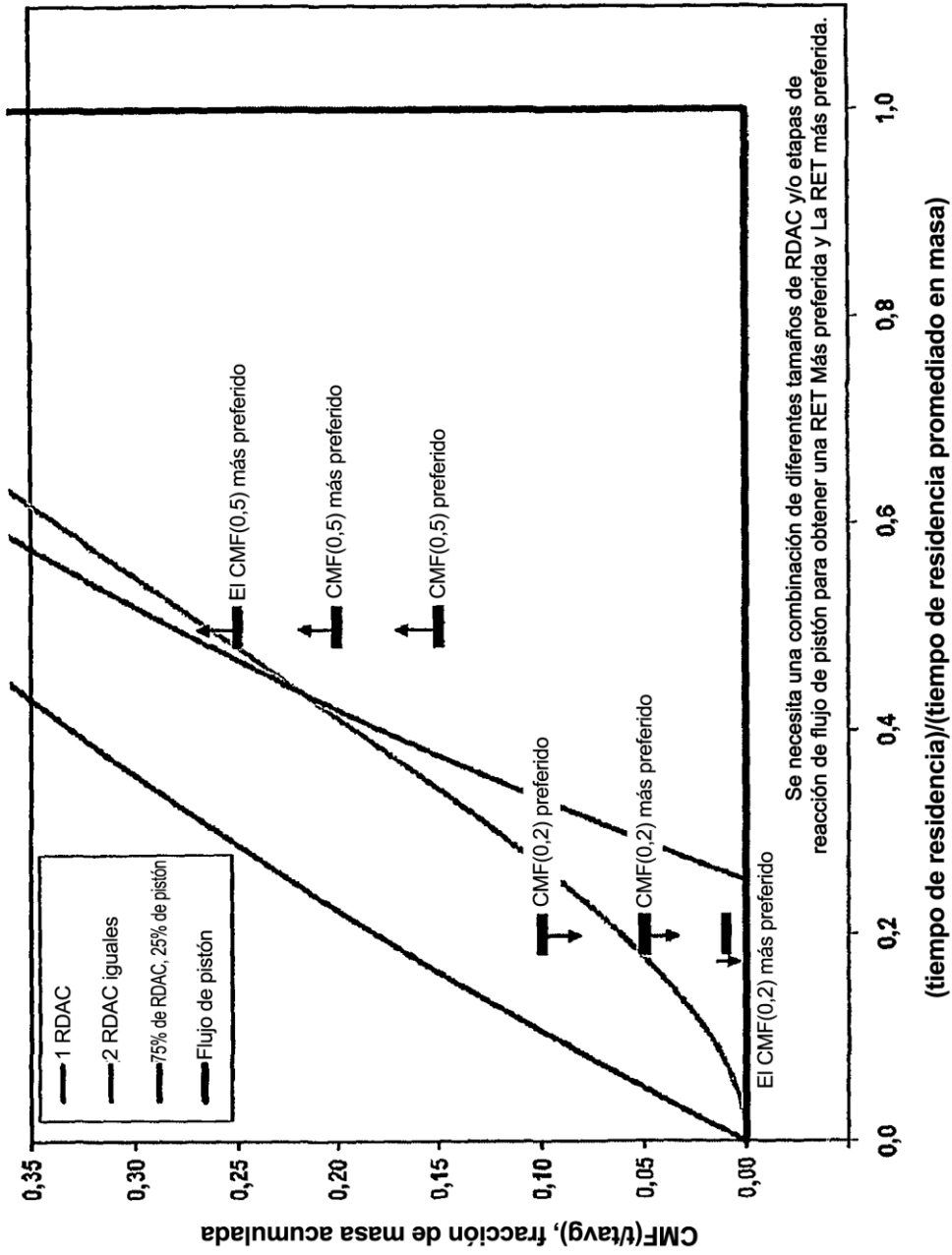


FIG. 30