

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 015**

51 Int. Cl.:

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2007 PCT/US2007/004992**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2007 WO07103046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2007 E 07751729 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 1993989**

54 Título: **Sistema de producción de ácido policarboxílico que emplea digestión oxidativa con intercambio de aguas previo reducido o eliminado**

30 Prioridad:

01.03.2006 US 365176

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

27.03.2019

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;
FOGLE, RAYMOND, ELBERT y
DE VREEDE, MARCEL**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 706 015 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistema de producción de ácido policarboxílico que emplea digestión oxidativa con intercambio de aguas previo reducido o eliminado

5

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere en general a un procedimiento para la producción de ácido tereftálico. Un aspecto de la invención atañe a un procedimiento en que se oxida un compuesto aromático dialquílico (p. ej., para-xileno) produciendo un ácido tereftálico bruto, y se somete después de ello el ácido dicarboxílico aromático bruto resultante a purificación y separación produciendo un ácido tereftálico purificado.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Se ha divulgado en la técnica anterior una amplia variedad de procedimientos para producir ácido tereftálico purificado (PTA). Sin embargo, solo unos pocos de estos procedimientos anteriores se practican ampliamente de forma comercial. Uno de tales procedimientos comerciales emplea dos pasos de oxidación, con intercambio de aguas entre los pasos de oxidación. En el primer paso de oxidación, al que se hace referencia en la presente memoria como «oxidación primaria», se oxida para-xileno a ácido tereftálico (TPA). El producto de oxidación primaria es una suspensión bruta que contiene un agua madre líquida y partículas de ácido tereftálico bruto (CTA). Esta suspensión bruta producida en la oxidación primaria se somete a un procedimiento de intercambio de aguas que reemplaza una porción sustancial del agua madre original por un disolvente limpiador. Se purifica entonces la suspensión con intercambio de aguas resultante en el segundo paso de oxidación, al que se hace referencia en la presente memoria como «digestión oxidativa». La digestión oxidativa produce partículas de TPA más puras mediante un procedimiento que implica la disolución y reprecipitación continua de partículas de TPA en condiciones de oxidación. Las partículas de TPA producidas por digestión oxidativa son más puras que las partículas de CTA introducidas en la digestión oxidativa por dos razones principales: (1) los intermedios de reacción (p. ej., 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) y ácido para-toluico (PTAC)) atrapados originalmente en las partículas de CTA se oxidan adicionalmente a TPA durante la digestión oxidativa; y (2) la disolución y reprecipitación asociadas a la digestión oxidativa reparte una porción de las impurezas aromáticas relativamente no reactivas (p. ej., ácido isoftálico (IPA)) fuera de la fase sólida y en la fase líquida. Además de aumentar la pureza de las partículas de TPA, la digestión oxidativa tiene también la ventaja de producir partículas de TPA que son mayores que las partículas de CTA sometidas a digestión oxidativa. Estas partículas de TPA producidas por digestión oxidativa facilitan un procesamiento más eficiente y efectivo más adelante.

20

25

30

35

40

45

Aunque el intercambio de aguas entre las etapas de oxidación primaria y digestión oxidativa tiene sus ventajas, puede ser caro y difícil retirar continuamente el agua madre caliente, inflamable y corrosiva de la suspensión bruta y reemplazar continuamente el agua madre retirada por el disolvente limpiador caliente, inflamable y corrosivo. Es un gasto particularmente significativo asociado a este tipo de etapa de intercambio de aguas el intercambio de aguas que tiene lugar típicamente en una o más centrífugas grandes o filtros de presión compuestos de metales (p. ej., titanio) o aleaciones metálicas caros.

50

En el pasado, varias fuentes han propuesto que podía elaborarse PTA sin emplear una etapa de intercambio de aguas entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa. Sin embargo, en tales sistemas propuestos, las concentraciones aumentadas de catalizador en la alimentación a la digestión oxidativa aumentan drásticamente las pérdidas por combustión de carbono asociadas a la digestión oxidativa. Además, los sistemas de producción de PTA propuestos que eliminan el intercambio de aguas entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa emplean típicamente una etapa de intercambio de aguas más adelante de la digestión oxidativa. En este tipo de sistema, el agua madre retirada más adelante que la digestión oxidativa tiene una mayor concentración de impurezas aromáticas relativamente no reactivas (p. ej., IPA) que el agua madre previa a la segunda etapa de oxidación. Esto es debido a que la digestión oxidativa aumenta el reparto de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en la fase líquida. En un procedimiento de producción de PTA continuo que emplea disolvente reciclado (es decir, disolvente recuperado y purificado originario del agua madre producida por la oxidación primaria) como alimentación de la oxidación primaria, las impurezas aromáticas relativamente no reactivas que no salen con el producto de PTA sólido se acumulan en el

55

60

disolvente reciclado hasta que se retiran o destruyen de otro modo. A menos que se aumente el alcance de las etapas de procedimiento auxiliares para la purificación del disolvente reciclado, las concentraciones de impurezas aromáticas relativamente no reactivas (p. ej., IPA) en el disolvente reciclado siguen elevándose con el tiempo, desencadenando una cascada de consecuencias químicas y de procedimiento tales como, por ejemplo, un aumento indeseable de la

5 tasa de formación de impurezas aromáticas coloreadas en la oxidación primaria y un aumento eventual del color del producto de TPA sólido. Los detalles de las etapas de procedimiento auxiliares para la purificación del disolvente reciclado tienen una serie de interacciones complejas con las etapas de oxidación primaria y digestión oxidativa y pueden influir en los costes operativos y la calidad del producto significativamente. Por ejemplo, el reciclado aumentado de IPA no coloreado aumentará realmente la tasa de formación de 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF)

10 altamente coloreada, con un efecto adverso eventual considerable sobre el color del producto de TPA sólido a medida que los niveles de IPA y 2,7-DCF se elevan lentamente a concentraciones de un nuevo estado estacionario a lo largo del procedimiento.

A la vista de lo anterior, los procedimientos de la técnica anterior que emplean oxidación en dos pasos sin intercambio de aguas intermedio no se han probado comercialmente viables porque, por ejemplo, (1) exhiben pérdidas por

15 combustión de carbono aumentadas durante la digestión oxidativa, (2) no pueden usar disolvente reciclado y/o (3) si se usa disolvente reciclado, requieren sistemas de purificación caros adicionales para controlar los niveles de contaminantes aumentados en el disolvente reciclado.

20 El documento GB 1 589 310 se refiere a un procedimiento continuo para producir ácido tereftálico por oxidación de p-xileno con oxígeno molecular en ácido acético como disolvente en presencia de un catalizador de oxidación, dando como resultado una suspensión que se obtiene en la reacción de oxidación y se somete directamente a un tratamiento posoxidación sin separación del ácido tereftálico. El agua madre puede entonces reciclarse al reactor de oxidación sin tener efectos adversos sobre la reacción de oxidación y puede obtenerse por tanto ácido tereftálico de alta calidad.

25 El documento GB 2 032 920 se refiere a un procedimiento para preparar ácido tereftálico de alta pureza, más particularmente se refiere a un procedimiento para preparar ácido tereftálico de una pureza tan alta que le permita reaccionar directamente con un glicol para la producción de un poliéster, el ácido tereftálico es útil como material de partida para poliésteres y se ha preparado habitualmente mediante el denominado procedimiento de SD donde se

30 oxida p-xileno con oxígeno molecular en un disolvente ácido acético en presencia de un catalizador que contiene metal pesado.

El documento US 3 626 001 se refiere a un procedimiento en dos pasos para producir ácidos bencenodicarboxílicos de alta pureza. Más particularmente, atañe a un procedimiento de oxidación multietapa eficiente para producir ácido

35 isoftálico o tereftálico de alta pureza con altos rendimientos.

El documento US 5 359 133 se refiere a un procedimiento para producir isómeros de ácido bencenodicarboxílico altamente purificados sin una etapa de purificación reductiva catalítica adicional, que comprende (a) una etapa de oxidación donde se oxida isómero de xileno con oxígeno molecular o gas que contiene oxígeno molecular en presencia

40 de un sistema catalizador compuesto por cobalto, manganeso, bromo y al menos uno seleccionado de entre níquel, cromo, circonio y cerio en ácido carboxílico alifático inferior; y (b) una extracción/posoxidación. De acuerdo con la divulgación del documento US 5 359 133, se recicla el disolvente empleado para extraer impurezas de las etapas de oxidación posteriores.

45 El documento GB 2 204 581 se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido tereftálico de alta calidad, y más particularmente a un procedimiento para la preparación de ácido tereftálico de alta calidad que puede procurar poliésteres que tienen buena blancura por reacción directa con glicoles.

El documento US 2005/240055 se refiere a un procedimiento para la oxidación en fase líquida de p-xileno con oxígeno molecular hasta ácido tereftálico que minimiza la pérdida de disolvente por combustión del disolvente y minimiza la

50 formación de productos de oxidación incompleta. Se oxida p-xileno a una temperatura en el intervalo de 120 a 250 °C y en presencia de una fuente de oxígeno molecular y una composición catalizadora sustancialmente libre de átomos de circonio que comprende una fuente de átomos de níquel (Ni), una fuente de átomos de manganeso (Mn) y una fuente de átomos de bromo (Br), formando una mezcla de reacción bruta que comprende ácido tereftálico y productos

55 de reacción oxidados incompletamente.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de oxidación primaria mejorado que produzca una

60 suspensión de producto bruto que tenga una pureza mejorada frente a los sistemas de oxidación primaria convencionales.

Es otro objetivo de la invención proporcionar un reactor de columna de burbujas que facilite la oxidación en fase líquida mejorada de para-xileno hasta ácido tereftálico (TPA) con formación reducida de impurezas.

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

5 Es todavía otro objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de producción de PTA que minimice la combustión de carbono durante la digestión oxidativa, sin requerir intercambio de aguas previo a la digestión oxidativa.

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

RESUMEN DE LA INVENCION

15 Una realización de la presente invención atañe a un procedimiento para elaborar una composición de ácido tereftálico, comprendiendo el procedimiento la siguientes etapas: (a) introducir una alimentación de disolvente en una zona de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de alimentación de disolvente es disolvente reciclado; (b) someter un compuesto oxidable a oxidación en la zona de oxidación primaria, produciendo así una suspensión inicial que
20 comprende un sólido inicial que comprende esencialmente ácido tereftálico y un líquido inicial, donde una muestra representativa de la suspensión tiene al menos tres de las siguientes características basadas en los componentes del sólido y la suspensión líquida combinados: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-
25 dicarboxifluorenona (2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA); (c) retirar opcionalmente una porción del líquido inicial de la suspensión inicial y (d) someter al menos una porción de la suspensión inicial a digestión oxidativa en al menos una zona de digestión, donde menos de un 70 % en peso del líquido inicial se retira de la suspensión inicial antes de introducir la suspensión inicial
30 en la zona de digestión, de acuerdo además con la reivindicación 1.

Otra realización de la presente invención atañe a un procedimiento para elaborar una composición de ácido tereftálico, comprendiendo el procedimiento la siguientes etapas: (a) introducir una alimentación de disolvente en una zona de reacción de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de alimentación de disolvente es disolvente reciclado;
35 (b) someter un compuesto oxidable a oxidación en la zona de oxidación primaria, produciendo así una suspensión inicial que comprende un sólido inicial que comprende esencialmente ácido tereftálico y un líquido inicial, donde una muestra representativa de la suspensión tiene al menos tres de las siguientes características basadas en los componentes del sólido y la suspensión líquida combinados: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-
40 dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA); (c) añadir opcionalmente un líquido limpiador a la suspensión inicial y (d) someter al menos una porción de la suspensión inicial a digestión oxidativa en al menos una zona de digestión,
45 donde la cantidad de líquido más puro añadida a la suspensión inicial antes de introducir la suspensión inicial en la zona de digestión es menor del 50 % en peso de la suspensión inicial, de acuerdo además con la reivindicación 2.

Aún otra realización de la presente invención atañe a un procedimiento para elaborar una composición de ácido tereftálico, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas: (a) introducir una alimentación de disolvente en una zona de reacción de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de alimentación de disolvente es disolvente reciclado; (b) someter un compuesto oxidable a oxidación en la zona de oxidación primaria, produciendo así una suspensión inicial que comprende un sólido inicial que comprende esencialmente ácido tereftálico y un líquido inicial, donde una muestra representativa de la suspensión tiene al menos tres de las siguientes características basadas en los componentes del sólido y la suspensión líquida combinados: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-
55 dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA); (c) retirar opcionalmente una porción del líquido inicial de la
60 suspensión inicial; (d) añadir opcionalmente un líquido limpiador a la suspensión inicial; y (e) enfriar al menos una porción de la suspensión inicial en una zona de enfriamiento, produciendo así una suspensión enfriada, donde se retira menos de un 70 % en peso del líquido inicial de la suspensión inicial antes de enfriamiento, donde la cantidad de líquido limpiador añadida a la suspensión inicial antes del enfriamiento es menor del 50 % en peso de la suspensión inicial, de acuerdo además con la reivindicación 3.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

la FIG. 1 es una vista lateral de un reactor de oxidación construido de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular la introducción de corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo en el reactor, la presencia de un medio de reacción multifase en el reactor y la retirada de un gas y una suspensión desde la parte superior y la parte inferior del reactor, respectivamente;
10

la FIG. 2 es una vista lateral en sección transversal ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujas tomada a lo largo de la línea 2-2 en la FIG. 3, que ilustra en particular la localización 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 superior del rociador de oxidante de la FIG. 2, que ilustra en particular que no hay aberturas de descarga de oxidante en la parte superior del rociador de oxidante;

la FIG. 4 es una vista inferior del rociador de oxidante de la FIG. 2, que ilustra en particular las aberturas de descarga de oxidante en la parte inferior del rociador de oxidante;
20

la FIG. 5 es una vista lateral en sección transversal del rociador de oxidante tomada a lo largo de la línea 5-5 en la FIG. 3, que ilustra en particular la orientación de las aberturas de descarga de oxidante en la parte inferior del rociador de oxidante;
25

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

la FIG. 7 es una vista superior en sección transversal 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 (FZ) preferida y más de un cuadrante azimutal (Q1, Q2, Q3, Q4);
30

la FIG. 8 es una vista superior en sección transversal similar a la FIG. 7, pero que ilustra un medio alternativo para descargar 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 superior en sección transversal tomada a lo largo de la línea 11-11 en la FIG. 10 y que ilustra además el sistema de distribución de alimentación de penetración única soportado en el rociador de oxidante;

la FIG. 12 es una vista 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 transversal 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 secundario externo que recibe una suspensión de una extracción 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 secundario externo de extremo abierto que recibe una suspensión de una abertura ampliada en el lado 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 que el medio de reacción 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 el primer y segundo volúmenes continuos del 20 % discretos del medio de reacción que tienen concentraciones de oxígeno y/o tasas de consumo de oxígeno sustancialmente diferentes;

las FIG. 19A y 19B son vistas amplificadas de partículas de ácido tereftálico bruto (CTA) producidas de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular que cada partícula de CTA es una partícula de alta área superficial y baja densidad compuesta por una pluralidad de subpartículas de CTA unidas débilmente;

las FIG. 20A y 20B son vistas amplificadas de un CTA producido convencionalmente que ilustran en particular que la partícula de CTA convencional tiene un mayor tamaño de partícula, mayor densidad y menor área superficial que la partícula de CTA de las FIG. 19A y 19B;

la FIG. 21 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento de la técnica anterior para elaborar ácido tereftálico purificado (PTA), donde el procedimiento de la técnica anterior emplea hidrogenación para purificar el TPA;

20 la FIG. 22 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para elaborar PTA, que ilustra en particular un sistema de purificación convencional que se usa para procesar la suspensión inicial producida por un reactor de oxidación primaria configurado y funcionando de acuerdo con una realización;

25 la FIG. 23 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado para elaborar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular una configuración con intercambio de aguas reducido y/o eliminado entre la oxidación primaria y la digestión oxidativa;

la FIG. 24 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para elaborar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular una configuración que emplea digestión oxidativa multifase, calentamiento del medio de reacción de digestión mediante reacción química in situ y retirada evaporativa del disolvente durante el enfriamiento posdigestión;

30 la FIG. 25 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para elaborar PTA de acuerdo con una realización de la presente invención, que ilustra en particular una configuración que emplea un paso de digestión oxidativa temprana que es interna del reactor de oxidación primaria, calentamiento de la suspensión antes del paso de digestión oxidativa tardía y un paso de digestión oxidativa tardía que tiene una distribución del tiempo de residencia optimizada;

40 la FIG. 26 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para elaborar PTA de acuerdo con una realización, que ilustra en particular una configuración que emplea un paso de digestión oxidativa de extracción lateral temprana, calentamiento de la suspensión alimentada a la digestión oxidativa tardía por inyección de vapor y un sistema para tratar los gases de cabecera de oxidación primaria y digestión oxidativa;

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

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

la FIG. 29 es una vista ampliada de la curva de distribución del tiempo de residencia de la FIG. 28, que ilustra mejor las porciones de las curvas de distribución del tiempo de residencia a un valor de tiempo reducido menor de 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 configuración de reactor de digestión oxidativa de la invención.

60

DESCRIPCIÓN DETALLADA

De acuerdo con una realización, se proporciona un sistema de oxidación primaria mejorado. Este sistema de oxidación primaria mejorado produce una suspensión inicial más pura que los sistemas de oxidación primaria convencionales.

La suspensión inicial más pura producida por el sistema de oxidación primaria mejorado puede procesarse posteriormente usando técnicas novedosas que son la materia en cuestión de ciertas realizaciones de la presente invención.

- 5 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «oxidación primaria» denota la oxidación de un compuesto aromático en al menos un reactor/zona de oxidación primaria produciendo un ácido tereftálico, donde al menos un 80 % de la masa del compuesto aromático introducida en el reactor/zona de oxidación primaria se oxida hasta ácido tereftálico en el reactor/zona de oxidación primaria. Aunque el reactor/zona de oxidación primaria puede estar formado por una pluralidad de recipientes, conductos y/o pasos en un recipiente, en una realización preferida de la presente
10 invención, se lleva a cabo la oxidación primaria 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 de burbujas (p. ej.: reactores de columna de burbujas), reactores agitados mecánicamente (p. ej.: reactores continuos de
15 tanque agitado), y reactores de flujo agitados (p. ej.: reactores de chorro). En una realización de la invención, se lleva a cabo la oxidación primaria usando al menos un reactor de columna de burbujas.

- Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «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
20 proporciona principalmente mediante el movimiento ascendente de burbujas de gas a través del medio de reacción. Tal como se usa en la presente memoria, el término «agitación» denotará el trabajo disipado en el medio de reacción que causa el flujo y/o el mezclado del fluido. Tal como se usa en la presente memoria, los términos «mayoría», «principalmente» y «predominantemente» significarán más del 50 %. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «agitación mecánica» denotará agitación del medio de reacción causada por el movimiento físico de un
25 elemento o 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 localizados en el medio de reacción. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «agitación de flujo» denotará la 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,
30 eyectores y/o educutores.

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

- 40 Haciendo referencia ahora a la FIG. 1, se ilustra un reactor de oxidación primaria de columna de burbujas (20) que comprende una cubierta del recipiente (22) que tiene una sección de reacción (24) y una sección de desprendimiento (26). La sección de reacción (24) define una zona de reacción (28), mientras que la sección de desprendimiento (26) define una zona de desprendimiento (30). Se introduce una corriente de alimentación predominantemente en fase líquida en la zona de reacción (28) a través de las entradas de alimentación (32a,b,c,d). Se introduce una corriente de
45 oxidante predominantemente en fase gaseosa en la zona de reacción (28) a través de un rociador de oxidante (34) localizado en la porción inferior de la zona de reacción (28). La corriente de alimentación en fase líquida y la corriente de oxidante en fase gaseosa forman cooperativamente un medio de reacción 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 trifásico que tiene componentes en fase sólida, fase líquida y
50 fase gaseosa. El componente en fase sólida del medio de reacción (36) precipita preferentemente en la zona de reacción (28) como resultado de la reacción de oxidación llevada a cabo en la fase líquida del medio de reacción (36). El reactor de oxidación primaria (20) incluye una salida de suspensión (38) localizada cerca de la parte inferior de la zona de reacción (28) y una salida de gas (40) localizada cerca de la parte superior de la zona de desprendimiento (30). Se retira un efluente de suspensión que comprende componentes en fase líquida y fase sólida del medio de
55 reacción (36) de la zona de reacción (28) a través de la salida de suspensión (38), mientras que se retira un efluente predominantemente gaseoso de la zona de desprendimiento (30) a través de la salida de gas (40). Se hace referencia en la presente memoria al efluente de suspensión de la oxidación primaria como «suspensión inicial».

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

El compuesto aromático presente en la corriente de alimentación en fase líquida tiene preferentemente al menos un grupo hidrocarbilo enlazado, o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido enlazado, o al menos un heteroátomo

enlazado, o al menos una función ácido carboxílico (-COOH) enlazada. Más preferentemente, el compuesto aromático tiene al menos un grupo hidrocarbilo enlazado, o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido enlazado, comprendiendo cada grupo enlazado de 1 a 5 átomos de carbono. Aún más preferentemente, el compuesto aromático tiene exactamente dos grupos enlazados, comprendiendo cada grupo enlazado exactamente un átomo de carbono y
 5 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.

10 Un «grupo hidrocarbilo», como se define en la presente memoria, es al menos un átomo de carbono que está unido solo a átomos de hidrógeno o a otros átomos de carbono. Un «grupo hidrocarbilo sustituido», como se define en la presente memoria, es al menos un átomo de carbono unido a al menos un heteroátomo y a al menos un átomo de hidrógeno. «Heteroátomos», como se definen en la presente memoria, son todos los átomos distintos de los átomos de carbono e hidrógeno. Los compuestos aromáticos, como se definen en la presente memoria, comprenden un anillo
 15 aromático que tiene preferentemente al menos 6 átomos de carbono, incluso más preferentemente que tiene solo átomos de carbono como parte del anillo. Los ejemplos adecuados de tales anillos aromáticos incluyen, pero sin limitación, benceno, bifenilo, terfenilo, naftaleno y otros anillos aromáticos fusionados basados en carbono.

Si el compuesto aromático presente en la corriente de alimentación en fase líquida es un compuesto normalmente
 20 sólido (es decir, es un sólido a temperatura y presión estándares), 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 de 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
 25 alimentación en fase líquida está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 % en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo de 6 a 15 % en peso.

Se observa ahora que el compuesto aromático presente en la alimentación en fase líquida puede comprender una
 30 combinación de dos o más sustancias químicas oxidables diferentes. Estos dos o más materiales químicos diferentes pueden alimentarse combinados en la corriente de alimentación en fase líquida o pueden alimentarse 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 alimentarse al reactor a través de una única entrada o de múltiples
 35 entradas separadas.

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

El sistema de catalizador presente en la corriente de alimentación en fase líquida es preferentemente un sistema de catalizador en fase líquida homogéneo capaz de promover la oxidación (incluida la oxidación parcial) del compuesto aromático. Preferentemente, el sistema catalizador comprende cobalto, bromo y manganeso.

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

Las concentraciones de cobalto, bromo y/o manganeso en la fase líquida del medio de reacción (36), proporcionadas anteriormente, se expresan sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «promediado en el tiempo» denotará una media de al menos 10 medidas tomadas de manera uniforme durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «promediado en volumen» denotará una media de al menos 10 medidas tomadas con espaciado tridimensional uniforme a lo largo de un cierto volumen.

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

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 menor de aproximadamente el 3 % en peso.

Aunque la FIG. 1 ilustra una realización donde el compuesto aromático, el disolvente y el sistema catalizador se mezclan conjuntamente y se introducen en el reactor de oxidación primaria (20) como una única corriente de alimentación, 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 alimentar una corriente de para-xileno puro al reactor de oxidación primaria (20) a través de una entrada separada de la entrada o entradas de disolvente y catalizador.

La corriente de oxidante en fase predominantemente gaseosa introducida en el reactor de oxidación primaria (20) a través del rociador de oxidante (34) comprende oxígeno molecular (O_2). Preferentemente, la corriente de oxidante comprende en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 % en moles de oxígeno molecular, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 % en moles de oxígeno molecular y lo más preferentemente en el intervalo de 18 a 24 % en moles de oxígeno molecular. Se prefiere que el resto de la corriente de oxidante esté comprendido principalmente por un gas o gases, tales como nitrógeno, que sean 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 21 % en moles de oxígeno molecular y de aproximadamente 78 a aproximadamente 81 % en moles de nitrógeno. En una realización alternativa, la corriente de oxidante puede comprender oxígeno sustancialmente puro.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, el reactor de oxidación primaria (20) está equipado preferentemente con un distribuidor de reflujo (42) colocado sobre una superficie superior (44) del medio de reacción (36). El distribuidor de reflujo (42) puede funcionar introduciendo gotas de una corriente de reflujo predominantemente en fase líquida en la zona de desprendimiento (30) por cualquier medio de formación de gotas conocido en la técnica. Más preferentemente, el distribuidor de reflujo (42) produce una pulverización de gotas dirigida descendentemente hacia la superficie superior (44) del medio de reacción (36). Preferentemente, esta pulverización descendente de gotas afecta (es decir, se capta e influye en) a al menos aproximadamente el 50 % del área de sección transversal horizontal máxima de la zona de desprendimiento (30). Más preferentemente, la pulverización de gotas afecta a al menos aproximadamente el 75 % del área de sección transversal horizontal máxima de la zona de desprendimiento (30). Lo más preferentemente, la pulverización de gotas afecta a al menos el 90 % del área de sección transversal horizontal máxima de la zona de desprendimiento (30). Esta pulverización de reflujo líquido descendente puede ayudar a prevenir la formación de espuma en o sobre la superficie superior (44) del medio de reacción (36) y puede ayudar también al desprendimiento de cualquier gota de líquido o suspensión arrastrada 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 potencial precipitación (por ejemplo, ácido benzoico, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido tereftálico y sales de metales catalizadores disueltos) que salen en efluente gaseoso extraído de la zona de desprendimiento (30) a través de la salida de gas (40). Además, la introducción de gotas de reflujo en la zona de desprendimiento (30) puede usarse, por una acción de

destilación, para ajustar la composición del efluente gaseoso extraído 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) a través de las entradas de alimentación (32a,b,c,d). Por tanto, 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 constituye al menos aproximadamente el 75 % en peso de la corriente de reflujo, más preferentemente al menos aproximadamente el 80 % en peso de la corriente de reflujo y lo más preferentemente de 85 a 98 % en peso de la corriente de reflujo, siendo el resto agua. Debido a que la corriente de reflujo tiene típicamente sustancialmente la misma composición que el disolvente en la corriente de alimentación en fase líquida, cuando esta descripción hace referencia al «disolvente total» introducido en el reactor, tal «disolvente total» incluirá tanto la corriente de reflujo como la porción de disolvente de la corriente de alimentación.

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere introducir las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28), mientras que las corrientes de efluentes de gas y de suspensión se extraen sustancialmente de forma continua de la zona de reacción (28). Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «sustancialmente de forma continua» significará durante un periodo de al menos 10 horas interrumpido por menos de 10 minutos. Durante la oxidación, se prefiere introducir el compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) sustancialmente de forma continua en la zona de reacción (28) a una tasa de al menos aproximadamente 8.000 kilogramos por hora, más preferentemente a una tasa 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 los caudales de las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo de entrada sean sustancialmente estacionarias, se señala ahora que una realización de la presente invención contempla la aplicación de pulsos 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 caudales varíen entre aproximadamente el 0 y aproximadamente el 500 % de los caudales en estado estacionario indicados en la presente memoria, más preferentemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 200 % de los caudales en estado estacionario indicados en la presente memoria y lo más preferentemente entre el 80 y el 120 % de los caudales en estado estacionario indicados en la presente memoria.

La tasa de reacción espaciotemporal (STR) media en el reactor de oxidación primaria (20) se define como la masa del compuesto aromático alimentada por unidad de volumen del medio de reacción (36) por unidad de tiempo (por ejemplo, kilogramos de para-xileno alimentados por metro cúbico por hora). En el uso convencional, la cantidad de compuesto aromático no convertido en producto se restaría normalmente de la cantidad de compuesto aromático en la corriente de alimentación antes de calcular la STR. Sin embargo, las conversiones y los rendimientos son típicamente altos para muchos de los compuestos aromáticos preferidos en la presente memoria (p. ej., para-xileno), y es conveniente definir el término en la presente memoria como se indica anteriormente. Por razones de coste de capital e inventario operativo, entre otras, en general se prefiere realizar la reacción con una STR alta. Sin embargo, realizar la reacción a STR cada vez más altas puede afectar a la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. El reactor de oxidación primaria (20) es particularmente útil cuando la STR del compuesto aromático (p. ej., para-xileno) está en el 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 STR de oxígeno en el reactor de oxidación primaria (20) se define como el peso de oxígeno molecular consumido por unidad de volumen del medio de reacción (36) por unidad de tiempo (p. ej., kilogramos de oxígeno molecular consumidos por metro cúbico por hora). Por razones de coste de capital y consumo oxidativo de disolvente, entre otras, en general se prefiere realizar la reacción con una STR de oxígeno alta. Sin embargo, realizar la reacción con una STR de oxígeno cada vez más alta reduce eventualmente la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. Sin verse limitado por ninguna teoría, parece que esto está relacionado posiblemente con la tasa de transferencia de oxígeno molecular desde la fase gaseosa al líquido en el área superficial interfacial y con ello al líquido en volumen. Una STR 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 STR de oxígeno media global se define en la presente memoria 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 especialmente útil cuando la STR de oxígeno media global está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico por hora, más preferentemente todavía de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico por hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico por hora y con la máxima preferencia en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico por hora a 100 kilogramos por metro cúbico por hora.

Durante la oxidación en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere mantener la relación entre el caudal másico del disolvente total (tanto de la corriente de alimentación como de reflujo) y el caudal másico del compuesto aromático que entra en la zona de reacción (28) 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 el caudal másico de disolvente introducido como parte de la corriente de alimentación y el caudal másico de disolvente introducido como parte de la corriente de reflujo se mantiene en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a ningún flujo de corriente de reflujo en absoluto, 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 superior a la demanda de oxígeno estequiométrica. 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 mantener la relación entre el caudal másico de la corriente de oxidante y el caudal másico del compuesto aromático oxidable (p. ej., para-xileno) que entra en el reactor (20) 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.

Haciendo 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 porción del medio de reacción multifase (36). El medio de reacción (36) es preferentemente un medio trifásico que comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. Como se menciona anteriormente, la oxidación del compuesto aromático (p. ej., para-xileno) tiene lugar predominantemente en la fase líquida del medio de reacción (36). 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) causa que una porción del disolvente (p. ej., ácido acético y agua) introducida a través de las entradas de alimentación (32a,b,c,d) hierva/se vaporice. Por tanto, la fase gaseosa del medio de reacción (36) en el reactor (20) está formada principalmente por disolvente vaporizado y una porción no disuelta sin reaccionar de la corriente de oxidante.

Ciertos reactores de oxidación de la técnica anterior emplean tubos/aletas de intercambio de calor para calentar o enfriar el medio de reacción. Sin embargo, tales estructuras de intercambio de calor pueden ser indeseables en el reactor y el procedimiento de la invención descritos en la presente memoria. Por tanto, se prefiere un reactor de oxidación primaria (20) que sustancialmente no incluya superficies que entren en contacto con el medio de reacción (36) y exhiban un flujo de calor promediado en el tiempo superior a 30.000 vatios por metro cuadrado. Además, se prefiere retirar menos de aproximadamente el 50 % del calor de reacción promediado en el tiempo del medio de reacción (36) por superficies de intercambio de calor, más preferentemente retirar menos de aproximadamente el 30 % del calor de reacción por superficies de intercambio de calor, y lo más preferentemente retirar menos del 10 % del calor de reacción por superficies de intercambio de calor.

La concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción (36) está en equilibrio dinámico entre la velocidad de transferencia de masas desde la fase gaseosa y la tasa de consumo de reactivo en la fase líquida (es decir, no se ajusta simplemente por la presión parcial de oxígeno molecular en el suministro de la fase gaseosa, aunque este es uno de los factores que intervienen en la velocidad de suministro de oxígeno disuelto y afecta a la concentración superior límite de oxígeno disuelto). La cantidad de oxígeno disuelto varía localmente, siendo superior cerca de las interfases 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 del mezclado de gas y líquido con respecto a las tasas de consumo químico. En el diseño para igualar apropiadamente el suministro y la demanda de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción (36), se prefiere mantener la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del medio de reacción (36) 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. De acuerdo con la reivindicación 1, el procedimiento conduce a ácido tereftálico. Más preferentemente, la oxidación en fase líquida lleva a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) causa que al menos aproximadamente el 10 % en peso del compuesto aromático (p. ej., para-xileno) introducido en la zona de reacción (28) forme partículas de ácido tereftálico sólido en el medio de reacción (36). Aún más preferentemente, la oxidación en fase líquida causa que al menos aproximadamente el 50 % en peso del compuesto aromático forme el compuesto de ácido tereftálico sólido en el medio de reacción (36). Lo más preferentemente, la oxidación en fase líquida causa que al menos el 90 % en peso del compuesto aromático forme el ácido tereftálico sólido en el medio de reacción (36). Se prefiere que la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) sea mayor que aproximadamente el 3 % en peso sobre una base promediada en el tiempo y promediada en volumen. Más preferentemente, la cantidad total de sólidos en el medio de reacción (36) se mantiene en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 30 % en peso. Se prefiere que una porción sustancial del producto de 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 tereftálico sólido presente en el medio de reacción (36) es preferentemente de al menos aproximadamente el 25 % en peso del producto de ácido tereftálico total (fase sólida y líquida) en el medio de reacción (36), más preferentemente al menos aproximadamente el 75 % en peso del producto de ácido tereftálico total en el medio de reacción (36) y lo más preferentemente al menos el 95 % en peso del producto de ácido tereftálico 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 al 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 extrae una parte representativa de la suspensión del medio de reacción y se pesa. En condiciones que mantienen de forma efectiva el reparto global sólido-líquido presente en el medio de reacción, se retira líquido libre de la porción sólida por sedimentación o filtración, efectivamente sin pérdida de sólidos precipitados y permaneciendo menos de aproximadamente el 10 % de la masa inicial de líquido con la porción de sólidos. El líquido restante en los sólidos se evapora hasta sequedad, efectivamente sin sublimación de sólidos. Se pesa la porción restante de sólidos. La relación entre el peso de la porción de sólidos y el peso de la porción de suspensión original es la fracción de sólidos, expresada típicamente como un porcentaje.

La reacción de precipitación llevada a cabo en el reactor de oxidación primaria (20) puede causar incrustación (es decir, acumulación de sólidos) sobre la superficie de ciertas estructuras rígidas que entran en contacto con el medio de reacción (36). Por tanto, 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 deflexión en la zona de reacción (28) porque tales estructuras serían propensas a la incrustación. Si están presentes estructuras internas en la zona de reacción (28), es deseable evitar estructuras internas que tengan superficies exteriores que incluyan una cantidad significativa de área superficial plana orientada hacia arriba, porque tales superficies planas orientadas hacia arriba serían altamente propensas a la incrustación. Por tanto, si está presente alguna estructura interna en la zona de reacción (28), se prefiere que menos de aproximadamente el 20 % del área superficial externa expuesta total orientada hacia arriba de tales estructuras internas esté formada por superficies sustancialmente planas inclinadas menos de aproximadamente 15 grados desde la horizontal. Se hace referencia a las estructuras internas con este tipo de configuración en la presente memoria como que tienen una configuración «sin incrustación».

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 1, la configuración física del reactor de oxidación primaria (20) ayuda a proporcionar una oxidación optimizada del compuesto aromático (p. ej., para-xileno) con generación mínima de impurezas. Se prefiere una sección de reacción (24) alargada de la cubierta del recipiente (22) para incluir un cuerpo principal sustancialmente cilíndrico (46) y un cabezal inferior (48). El extremo superior de la zona de reacción (28) se define por un plano horizontal (50) que se extiende a través de la parte superior del cuerpo principal cilíndrico (46). Un extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) se define por la menor superficie interna del cabezal inferior (48). Típicamente, el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) está localizado cerca de la abertura para la salida de suspensión (38). Por tanto, la zona de reacción alargada (28) definida en el reactor de oxidación primaria (20) tiene una longitud máxima «L» medida desde el extremo superior (50) al extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) a lo largo del eje de 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 típicamente 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 de la presente invención, la zona de reacción (28) tiene una relación de 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

de L:D en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1. Lo más preferentemente, la zona de reacción (28) tiene una relación de L:D en el intervalo de 9:1 a 15:1.

Como se comenta 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 inferior coincidente con el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y un extremo superior localizado en la superficie superior (44). La superficie superior (44) del medio de reacción (36) se define a lo largo de un plano horizontal que corta la zona de reacción (28) en una localización vertical donde 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 localización 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 típicamente igual al diámetro máximo «D» del cuerpo principal cilíndrico (46). Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de oxidación primaria (20), se prefiere que H se mantenga a entre aproximadamente 60 y aproximadamente el 120 % de L, más preferentemente de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 110 % de L y con la máxima preferencia del 85 al 100 % de L. En una realización preferida de la presente invención, el medio de reacción (36) tiene una relación altura-anchura «H:W» mayor que 3:1. Más preferentemente, el medio de reacción (36) tiene una relación 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 de H:W en el intervalo de 9:1 a 15:1. En una realización, L=H y D=W de manera que las diversas dimensiones o relaciones proporcionadas en la presente memoria para L y D también se aplican a H y W, y a la inversa.

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

Además, las relaciones L:D y H:W elevadas hacen que la presión en la parte inferior del medio de reacción (36) sea sustancialmente mayor que la presión en la parte superior del medio de reacción (36). Este gradiente de presión vertical es resultado de la altura y la densidad del medio de reacción (36). Una ventaja de este gradiente de presión vertical es que la presión elevada en la parte inferior del recipiente impulsa mayor solubilidad y transferencia de masas del oxígeno de lo que se alcanzaría de otro modo a temperaturas y presiones de cabecera comparables en reactores superficiales. Por tanto, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo a temperaturas menores de lo que se requeriría 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 tasas de transferencia de masas de oxígeno iguales o superiores tiene diversas ventajas. Por ejemplo, la oxidación a baja temperatura de para-xileno reduce la cantidad de disolvente quemado durante la reacción. Como se comenta en más detalle más adelante, la oxidación a baja temperatura también favorece la formación de partículas de CTA pequeñas, fácilmente disueltas, unidas débilmente 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 mantener la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen del medio de reacción (36) 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 cabecera por encima del medio de reacción (36) se mantiene preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 kPa manométricos (kPag), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1200 kPag y lo más preferentemente en el intervalo de 400 a 800 kPag. Preferentemente, la diferencia de presión entre la parte superior del medio de reacción (36) y la parte inferior del medio de reacción (36) está en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 kPa, más preferentemente la diferencia de presión está en el intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 300 kPa y lo más preferentemente la diferencia de presión es de 100 a 200 kPa. Aunque en

- general se prefiere mantener la presión de cabecera por encima del medio de reacción (36) en un valor relativamente constante, una realización de la presente invención contempla la aplicación de pulsos en la presión de cabecera para facilitar una mejora en el mezclado y/o la transferencia de masas en el medio de reacción (36). Cuando la presión de cabecera es pulsada, se prefiere que las presiones pulsadas oscilen entre aproximadamente el 60 y aproximadamente el 140 % de la presión de cabecera en estado estacionario indicada en la presente memoria, más preferentemente entre aproximadamente el 85 y aproximadamente el 115 % de la presión de cabecera en estado estacionario indicada en la presente memoria y lo más preferentemente entre el 95 y el 105 % de la presión de cabecera en estado estacionario indicada en la presente memoria.
- 10 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). La expresión «velocidad superficial» y «velocidad de gas superficial», como se usa en la presente memoria con referencia al medio de reacción (36), denotará el caudal volumétrico de la fase gaseosa del medio de reacción (36) en una elevación en el reactor dividido entre el área de sección transversal horizontal del reactor a esa elevación. El aumento en la velocidad superficial proporcionado por la alta relación de L:D de la zona de reacción (28) puede promover el mezclado local y aumentar la retención de gas del medio de reacción (36). La velocidades superficiales promediadas en el tiempo del medio de reacción (36) a un cuarto de la altura, media altura y/o tres cuartos de la altura del medio de reacción (36) son preferentemente mayores que aproximadamente 0,3 metros por segundo, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 metros por segundo, más preferentemente todavía en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4 metros por segundo y con la máxima preferencia en el intervalo de 1 a 3 metros por segundo.

En referencia de nuevo a la FIG. 1, la sección de desacoplamiento (26) del reactor de 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 desprendimiento (26) reduce la velocidad de la fase gaseosa de flujo ascendente en el reactor de oxidación primaria (20) a medida que la fase gaseosa asciende por encima de la superficie superior (44) del medio de reacción (36) y se aproxima a la salida de gas (40). Esta reducción en la velocidad ascendente de la fase gaseosa ayuda a facilitar la retirada de líquidos y/o sólidos arrastrados en la fase gaseosa de flujo ascendente y reduce así la pérdida indeseable de ciertos componentes presentes en la fase líquida del medio de reacción (36).

- 30 La sección de desacoplamiento (26) incluye preferentemente una pared de transición generalmente frustocónica (54), una pared lateral ancha generalmente cilíndrica (56) y un cabezal superior (58). El extremo inferior estrecho de la pared de transición (54) está acoplado a la parte superior del cuerpo principal cilíndrico (46) de la sección de reacción (24). El extremo superior ancho de la pared de transición (54) está acoplado a la parte inferior de la pared lateral ancha (56). Se prefiere que la pared de transición (54) se extienda ascendentemente y hacia el exterior desde 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), aunque 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 superior de la pared lateral ancha (56). El cabezal superior (58) es preferentemente un miembro de cabezal generalmente elíptico que define una abertura central que permite que el gas escape de la zona de desprendimiento (30) a través de la salida de gas (40). Como alternativa, el cabezal superior (58) puede ser de cualquier forma, incluyendo cónica. La zona de desprendimiento (30) tiene una altura máxima «Y» medida desde la parte superior (50) de la zona de reacción (28) a la porción más alta de la zona de desprendimiento (30). La relación entre la longitud de la zona de reacción (28) y la altura de la zona de desprendimiento (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, se abordarán en mayor detalle el lugar y la configuración del rociador de oxidante (34). Las FIG. 2 y 3 muestran que el rociador de oxidante (34) puede incluir un elemento anular (60) 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 (64a,b) puede entrar en el recipiente por debajo del elemento anular (60) o aproximadamente en el mismo plano horizontal que el elemento anular (60). Cada conducto de entrada de oxidante (64a,b) incluye un primer extremo acoplado a una entrada de oxidante (66a,b) respectiva formada en la cubierta del recipiente (22) y un segundo extremo acoplado de forma fluida al miembro anular (60). El miembro 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 miembro anular (60) está formado por al menos 3 secciones de tubería rectas, más preferentemente de 6 a 10 secciones de tubería y lo más

preferentemente 8 secciones de tubería. Por consiguiente, cuando el miembro 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 5 2 metros y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,25 a 1 metros. Como tal vez se ilustre mejor en la FIG. 3, se prefiere no formar sustancialmente aberturas en la porción superior del anillo rociador (60).

Como tal vez se ilustra mejor en las FIG. 4 y 5, la parte 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 10 manera que al menos aproximadamente el 1 % del área abierta total definida por las aberturas de oxidante (68) esté localizado por debajo de la línea central (64) (FIG. 5) del miembro anular (60), donde la línea central (64) está localizada en la elevación del centroide volumétrico del miembro anular (60). Más preferentemente, al menos aproximadamente el 5 % del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está localizado por debajo de la línea central (64), con al menos aproximadamente el 2 % del área abierta total definida por las aberturas 15 (68) que descarga la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente en aproximadamente 30 grados de la vertical. Aún más preferentemente, al menos aproximadamente el 20 % del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está localizado por debajo de la línea central (64), con al menos aproximadamente el 10 % del área abierta total definida por las aberturas (68) que descarga la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente en 30 grados desde la vertical. Lo más preferentemente, al menos aproximadamente el 20 75 % del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante (68) está localizado por debajo de la línea central (64), con al menos aproximadamente el 40 % del área abierta total definida por las aberturas (68) que descarga 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 localizadas por encima de la línea central (64) es preferentemente menor de aproximadamente el 75 %, más preferentemente menor de aproximadamente el 50 25 %, aún más preferentemente menor de aproximadamente el 25 % y lo más preferentemente menor del 5 %.

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 descargar la corriente de oxidante generalmente descendente en un ángulo en aproximadamente 30 grados desde la vertical, más preferentemente en 30 aproximadamente 15 grados desde la vertical y lo más preferentemente en 5 grados desde la vertical. Haciendo 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 con la máxima preferencia el ángulo A está en 35 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 40 120 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 para satisfacer los criterios de caída de presión baja detallados a continuación. Preferentemente, el número total de aberturas de oxidante (68) formadas en el miembro anular (60) es de 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 45 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), a continuación se observa que puede emplearse una diversidad de configuraciones de rociador de oxidante para conseguir las ventajas descritas en la presente memoria descriptiva. Por ejemplo, un rociador de oxidante no debe tener necesariamente la 50 configuración de elemento anular octogonal ilustrada en las FIG. 1-5. Al contrario, es posible que un rociador de oxidante se forme en cualquier configuración de conducto o conductos de flujo que empleen una pluralidad de aberturas separadas para evacuar la corriente de oxidante. El tamaño, el número y la dirección de descarga 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 55 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 reduzca al mínimo la caída de presión asociada con la evacuación de la corriente de oxidante fuera del o de los conductos de flujo, a través de las aberturas de oxidante, y 60 en la zona de reacción. Tal 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 a la elevación donde la mitad de la corriente de oxidante se introduce por encima de esa localización vertical y la mitad de la corriente de oxidante se introduce por debajo de esa localización vertical. En una realización preferida, 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 megapascales (MPa), más preferentemente menor que aproximadamente 0,2 MPa, más preferentemente todavía menor que aproximadamente 0,1 MPa y con la máxima preferencia menor que 0,05 MPa.

- 5 Opcionalmente, puede proporcionarse un aclarado continuo o intermitente al rociador de oxidante (34) con un líquido (por ejemplo, ácido acético, agua y/o para-xileno) para prevenir la incrustación del rociador de oxidante con sólidos. Cuando se emplea tal aclarado 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 al día.
- 10 Cuando se evacua un líquido de forma continua o periódica desde el rociador de oxidante (34), se prefiere que la relación entre la velocidad de flujo de masa promediada en el tiempo del líquido a través del rociador de oxidante y la velocidad de flujo de masa del oxígeno molecular a través del rociador de oxidante esté en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 30:1, o en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1 o incluso en el intervalo de 0,2:1 a 1:1.

15 En muchos reactores de columna de burbujas convencionales que contienen un medio de reacción multifase, sustancialmente la totalidad del medio de reacción localizado por debajo del rociador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción) tiene un valor 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 está en estado gaseoso. Puede hacerse referencia también a las zonas de baja retención de gas en un medio como zonas «no aireadas». En muchos reactores de columna de burbujas de suspensión convencionales, una parte importante del volumen total del medio de reacción está localizada por debajo del rociador de oxidante (u otro mecanismo para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción). Por tanto, una porción significativa del medio de reacción presente en la parte inferior de reactores de columna de burbujas convencionales está no aireada.

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

De acuerdo con una realización de la presente invención, la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un reactor de columna de burbujas configurado y accionado de tal manera que la fracción de volumen del medio de reacción con 40 bajos valores de retención de gases se reduce al mínimo. Esta minimización de zonas no aireadas puede cuantificarse repartiendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción en 2.000 cortes discretos horizontales de volumen uniforme. Con la excepción de los cortes horizontales más altos y más bajos, cada corte horizontal es un volumen discreto delimitado en sus lados por la pared lateral del reactor y delimitado en su parte superior y su parte inferior por planos horizontales imaginarios. El corte horizontal más alto está delimitado en su parte inferior por un plano horizontal imaginario y en su parte superior por la superficie superior del medio de reacción. El corte horizontal más bajo está delimitado en su parte superior por un plano horizontal imaginario y en su parte inferior por el extremo inferior del recipiente. Una vez que el medio de reacción se ha repartido teóricamente en 2.000 cortes discretos horizontales de igual volumen, puede determinarse la retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte horizontal. Cuando se emplea este procedimiento de cuantificación de la cantidad de zonas no 50 aireadas, se prefiere que el número de cortes horizontales que tienen una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de menos de 0,1 sea de menos de 30, más preferentemente menos de 15, aún más preferentemente menos de 6, incluso más preferentemente menos de 4 y lo más preferentemente menos de 2. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,2 sea de menos de 80, más preferentemente menos de 40, aún más preferentemente menos de 20, incluso más preferentemente menos de 12 y lo más preferentemente menos de 5. Se prefiere que el número de cortes horizontales que tiene una retención de gas de menos de 0,3 sea de menos de 120, más preferentemente menos de 80, aún más preferentemente menos de 40, incluso más preferentemente menos de 20 y lo más preferentemente 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 60 en la zona de reacción (28) ofrece varias ventajas, entre ellas la reducción de la cantidad de zonas no aireadas en el medio de reacción (36). Dada una altura «H» del medio de reacción (36), una longitud «L» de la zona de reacción (28) y un diámetro máximo "D" de la zona de reacción (28), se prefiere que una mayoría (es decir, > 50 % en peso) de la corriente de oxidante se introduzca en la zona de reacción (28) en aproximadamente 0,025 H, 0,022 L y/o 0,25 D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferentemente, una mayoría de la corriente de oxidante se

introduce en la zona de reacción (28) a 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) a 0,015H, 0,013L y/o 0,15D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28).

- 5 En la realización ilustrada en la FIG. 2, la distancia vertical «Y₁» entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante superiores (68) del rociador de oxidante (34) es inferior a aproximadamente 0,25 H, 0,022 L y/o 0,25 D, de manera que sustancialmente la totalidad de la corriente de oxidante entra en la zona de reacción (28) en aproximadamente 0,25 H, 0,022 L y/o 0,25 D del extremo inferior (52) de la zona de reacción (28). Más preferiblemente, Y₁ es menor de aproximadamente 0,02H, 0,018L y/o 0,2D. Mucho más preferiblemente, Y₁ es menor de 0,015H, 0,013L y/o 0,15D, pero mayor de 0,005H, 0,004L y/o 0,06D. La FIG. 2 ilustra una línea tangente (72) en la localización donde el borde inferior del cuerpo principal cilíndrico (46) de la cubierta del recipiente (22) se une con el borde superior del cabezal inferior elíptico (48) de la cubierta del recipiente (22). Como alternativa, el cabezal inferior (48) puede tener cualquier forma, incluida la cónica, y la línea tangente se sigue definiendo como el borde inferior del cuerpo principal cilíndrico (46). La distancia vertical «Y₂» entre la línea tangente (72) y la parte superior del rociador de oxidante (34) es preferiblemente de al menos aproximadamente 0,0012H, 0,001L y/o 0,01D; más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,005H, 0,004L y/o 0,05D y lo más preferiblemente de al menos 0,01H, 0,008L, y/o 0,1D. La distancia vertical «Y₃» entre el extremo inferior (52) de la zona de reacción (28) y la salida de las aberturas de oxidante inferiores (70) del rociador de oxidante (34) es preferiblemente menor de aproximadamente 0,015H, 0,013L y/o 0,15D; más preferiblemente, menor de aproximadamente 0,012H, 0,01L y/o 0,1D y lo más preferiblemente menor de 0,01H, 0,008L y/o 0,075D, pero mayor de 0,003H, 0,002L y/o 0,025D..

Además de las ventajas proporcionadas 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 comentada anteriormente. Por ejemplo, para un tamaño de reactor y flujo de corriente de oxidante dados, la alta relación de L:D de la zona de reacción (28) procura un diámetro menor que aumenta la velocidad superficial en el medio de reacción (36), lo que a su vez aumenta la retención de gas. Adicionalmente, se sabe que el diámetro real de una columna de burbujas y la relación de L:D influyen en la retención de gas media incluso para una velocidad superficial constante dada. Además, la minimización de las zonas no aireadas, en particular en la parte inferior de la zona de reacción (28), contribuye a un aumento en el valor de retención de gas. Además, la presión de cabecera y la configuración mecánica del reactor de columna de burbujas pueden afectar a la estabilidad operativa a las altas velocidades superficiales y valores de retención de gases divulgados en la presente memoria.

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 al menos 4 aberturas de alimentación. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «aberturas de alimentación» denotará aberturas donde la corriente de alimentación en fase líquida se descarga en la zona de reacción (28) para su mezclado 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 al menos aproximadamente 1,5D y lo más preferentemente 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/o 8D; más preferentemente, no más de aproximadamente 0,5H, 0,4L y/o 5D y lo más preferentemente 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 % 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 % en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción (36) y/o la zona de reacción (28). Además, se prefiere introducir al menos aproximadamente el 30 % en peso de la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción (28) a aproximadamente 1,5D de la localización vertical más baja donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Esta localización vertical más baja donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28) está típicamente en la parte inferior del rociador de oxidante; sin embargo, en una realización preferida de la presente invención se contempla una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente de oxidante en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 % en peso de la alimentación en fase líquida se introduce a aproximadamente 2,5D de la localización vertical más baja donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 75 % en peso de la corriente

de alimentación en fase líquida se introduce en aproximadamente 5D de la localización vertical más baja 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 descarga la alimentación. Se prefiere que
5 al menos aproximadamente el 30 % del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación esté localizada a aproximadamente 1,5D de la localización vertical más baja donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción (28). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 % del área abierta acumulada de todas las
10 del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está localizada a aproximadamente 5D de la localización vertical más baja 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
15 (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
20 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 el caudal de la corriente de alimentación en fase líquida que sale de cada abertura de alimentación. Tal sistema de control de flujo incluye
25 preferentemente una válvula de control de flujo individual (74a,b,c,d) para cada entrada de alimentación (32a,b,c,d) respectiva. Además, se prefiere que un reactor de 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,
30 más preferentemente al menos aproximadamente 5 metros por segundo, más preferentemente todavía al menos aproximadamente 6 metros por segundo y con la máxima preferencia en el intervalo de 8 a 20 metros por segundo. Tal como se usa en la presente memoria, el término «velocidad superficial de entrada» denota el caudal volumétrico promediado en el tiempo de la corriente de alimentación que sale de la abertura de alimentación dividido entre el área de la abertura de alimentación. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 % en peso de la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción (28) a una velocidad superficial de entrada elevada. Lo más
35 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
40 reacción (28) a 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 a 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
45 descargar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). Las aberturas de alimentación (87,89) tienen preferentemente diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. Se prefiere que las aberturas de alimentación (87,89) de cada sistema de distribución de alimentación (76a,b,c,d) sean diametralmente opuestas de manera que la corriente de alimentación en la zona de reacción (28) se introduzca en direcciones opuestas. Además, se prefiere que las aberturas de alimentación (86,88) diametralmente opuestas de sistemas de distribución de alimentación (76) adyacentes estén orientadas a 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
50 través de las aberturas de alimentación (87,89).

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

60 Las FIG. 9-11 ilustran un sistema de distribución de alimentación alternativo (100). El sistema de distribución de alimentación (100) introduce la corriente de alimentación en fase líquida en una pluralidad de lugares separados verticalmente y separados lateralmente sin requerir múltiples penetraciones de la pared lateral del reactor de 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 verticales (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 verticales (106). Cada tubo de distribución (106) tiene una pluralidad de aberturas de alimentación espaciadas verticalmente (112a,b,c,d) para descargar la corriente de alimentación en la zona de reacción (28). El mecanismo de soporte lateral (108) está acoplado a cada tubo de distribución (106) e inhibe el movimiento lateral relativo de los tubos de distribución (106). El mecanismo de soporte vertical (110) está acoplado preferentemente al mecanismo de soporte lateral (108) y a la parte superior del rociador de oxidante (34). El mecanismo de soporte vertical (110) inhibe sustancialmente el movimiento vertical de los tubos de distribución (106) en la zona de reacción (28). Se prefiere que las aberturas de alimentación (112) tengan sustancialmente los mismos diámetros de menos de aproximadamente 50 milímetros, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 milímetros y 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 encontrarse uno o más aparatos de desviación del flujo fuera del conducto de flujo y en la trayectoria de los fluidos que salen del mismo al medio de reacción. Opcionalmente, puede dimensionarse una abertura cerca de la parte inferior de un conducto de fluido para purgar los sólidos de dentro del sistema de distribución de alimentación en fase líquida de forma continua o intermitente. Opcionalmente, pueden usarse dispositivos mecánicos tales como montajes de aleta, válvulas de retención, válvulas de exceso de flujo, válvulas de accionamiento eléctrico y similares para prevenir el acceso de sólidos durante desajustes operativos o para descargar los sólidos acumulados del interior del sistema de distribución de alimentación en fase líquida.

Se ha descubierto que los patrones de flujo del medio de reacción en muchos reactores de columna de burbujas pueden permitir una distribución azimutal desigual del compuesto aromático en el medio de reacción, especialmente cuando el compuesto aromático se introduce principalmente a lo largo de un lado del medio de reacción. Tal como se usa en la presente memoria, el término «azimutal» denotará un ángulo o espaciado alrededor del eje de elongación vertical de la zona de reacción. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, «recto» significará en 45° de la vertical. En una realización de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene el compuesto 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.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 7, para cuantificar la introducción espaciada azimutalmente de la corriente de alimentación en fase líquida en el medio de reacción, el medio de reacción puede repartirse teóricamente en cuatro cuadrantes azimutales verticales «Q₁,Q₂,Q₃,Q₄» de aproximadamente igual volumen. Estos cuadrantes azimutales «Q₁,Q₂,Q₃,Q₄» se definen mediante un par de planos verticales perpendiculares de intersección imaginarios «P₁,P₂» que se extienden más allá de la dimensión vertical máxima y la dimensión radial máxima del medio de reacción. Cuando el medio de reacción está contenido en un recipiente cilíndrico, la línea de intersección de los planos verticales intersecantes imaginarios P₁,P₂ será aproximadamente coincidente con la línea central vertical del cilindro, y cada cuadrante azimutal Q₁,Q₂,Q₃,Q₄ 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, no más de aproximadamente el 80 % 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 % 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. Con la máxima preferencia, no más del 40 % 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 descarga en el medio de reacción a través de dos aberturas de alimentación que están espaciadas azimutalmente entre sí por 89 grados, con el fin de determinar la distribución azimutal en cuatro cuadrantes azimutales, se descarga el 100 % en peso de la corriente de alimentación en el medio de reacción en un único cuadrante azimutal, porque los cuadrantes azimutales pueden estar orientados azimutalmente de tal manera que las dos aberturas de alimentación estén localizadas en un único cuadrante azimutal.

Además de las ventajas asociadas con la separación azimutal adecuada de las aberturas de alimentación, se ha descubierto que también puede ser importante una separación radial adecuada de las aberturas de alimentación en un reactor de columna de burbujas. Se prefiere que una parte sustancial del compuesto 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 de la presente invención, 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.

5

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 7, la zona de alimentación radial preferida «FZ» puede adoptar la forma de un cilindro teórico recto centrado en la zona de reacción (28) y que tiene un diámetro externo «D₀» de 0,9D, donde «D» es el diámetro de la zona de reacción (28). Por tanto, se define una corona externa «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).

10 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 externo 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 FZ preferida puede tomar la forma de una corona circular vertical teórica centrada en la zona de reacción (28), que tiene un diámetro externo D₀ de 0,9D y que tiene un diámetro interno D₁ de 0,2D. Por tanto, en esta realización, un cilindro interno 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.

20

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 % 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. Todavía más preferentemente, al menos aproximadamente el 50 % 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. Con la máxima preferencia, al menos el 75 % 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.

30

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. Por tanto, en una realización de la presente invención, la descripción de la distribución azimutal y radial de la corriente de alimentación en fase líquida, proporcionada anteriormente, se aplica también a la manera en que la corriente de oxidante en fase gaseosa se introduce en el medio de reacción (36).

35

Haciendo referencia ahora a las FIG. 12 y 13, se ilustra un reactor de columna de burbujas de oxidación (200) alternativo que tiene una configuración de reactor en reactor. El reactor de oxidación (200) incluye un reactor externo (202) y un reactor interno (204), estando el reactor interno (204) 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).

45

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

50

En una realización preferida, los recipientes de reacción externo (206) e interno (210) incluyen cada uno una pared lateral vertical respectiva que tiene una configuración generalmente cilíndrica. Preferentemente, las paredes laterales verticales de los recipientes de reacción externo e internos (206) y (210) son sustancialmente concéntricas y definen una corona entre las mismas. El recipiente de reacción interno (210) está soportado verticalmente por el recipiente de reacción externo (206), preferentemente principalmente por soportes verticales entre las porciones inferiores de los recipientes respectivos. Además, el recipiente de reacción interno (210) puede estar soportado por el recipiente de reacción externo (206) a través de una pluralidad de miembros de soporte laterales (214) que se extienden entre las paredes laterales verticales de los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210). Preferentemente, tales miembros de soporte laterales (214) tienen una configuración sin incrustación con una superficie plana orientada hacia arriba mínima, como se define anteriormente.

60

Aunque se prefiere que la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210) sea sustancialmente cilíndrica, es posible que ciertas porciones de la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210) sean cóncavas con respecto a una porción adyacente de la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, cualquier porción de la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210) que sea cóncava con respecto a una porción adyacente de la segunda zona de reacción (218) da cuenta de menos de aproximadamente el 25, 10, 5 o 0,1 % del área superficial total de la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, la relación de altura máxima de la pared lateral vertical del recipiente de reacción interno (210) a altura máxima de la pared lateral vertical del recipiente de reacción externo (206) está en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,9:1, más 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 el mismo una primera zona de reacción (216), mientras que el recipiente de reacción interno (210) define en el mismo una segunda zona de reacción (218). Preferentemente, los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210) se alinean verticalmente de tal modo que el centroide volumétrico de la segunda zona de reacción (218) esté desplazado horizontalmente del centroide volumétrico de la primera zona de reacción (216) en menos de aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1 o 0,01 veces el diámetro horizontal máximo de la primera zona de reacción (216). Preferentemente, la relación de área de sección transversal horizontal máxima de la primera zona de reacción (216) a la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,75:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 0,5:1 y lo más preferentemente en el intervalo de 0,05:1 a 0,3:1. Preferentemente, la relación de área de sección transversal horizontal de la segunda zona de reacción (218) al área de sección transversal horizontal de la corona definida entre los recipientes de reacción externo e interno (206) y (210) es de 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 de sección transversal se mide a $\frac{1}{4}$ de altura, $\frac{1}{2}$ de altura o $\frac{3}{4}$ de altura de la segunda zona de reacción 218. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 70, 90 o 100 % del volumen de la segunda zona de reacción (218) está localizado en el recipiente de reacción externo (206). Preferentemente, la relación de volumen de la primera zona de reacción (216) a volumen de la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, más 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 de altura vertical máxima a diámetro horizontal máximo en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1, más preferentemente en el intervalo 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 de altura vertical máxima a 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 preferente 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 y 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 de diámetro horizontal máximo de la segunda zona de reacción (218) a diámetro horizontal máximo de la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,8:1, más 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 de altura vertical máxima de la segunda zona de reacción (218) a altura vertical máxima de la primera zona de reacción (216) está en el intervalo de aproximadamente 0,03:1 a aproximadamente 1:1, más 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 (p. ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificado en la presente memoria para el recipiente de reacción externo (206) y accesorios se considera que se aplica también a la primera zona de reacción (216) definida por el recipiente de reacción externa (206), y a la inversa. Además, cualquier parámetro especificado en la presente memoria para el recipiente de reacción interno (210) y accesorios se considera también que se aplica 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), se somete en primer lugar un medio de reacción multifase (220) a oxidación en la primera zona de reacción (216) y se somete entonces a oxidación en la segunda zona de reacción (218). Por tanto, durante el funcionamiento normal, una primera porción del medio de reacción (220a) se localiza en la primera zona de reacción (216), mientras que una segunda porción del medio de reacción (220b) se localiza en la segunda zona de reacción (218). Después de procesarse en la segunda zona de reacción (218), se extrae una fase en suspensión (es decir, fases líquida y sólida) del medio de reacción (220b) de la segunda zona de reacción 218 y se descarga del reactor de oxidación (200) a través de la salida de suspensión (222) para procesamiento posterior más adelante.

El reactor de oxidación interno (204) comprende preferentemente al menos una entrada de gas interna que permite

descargar oxígeno molecular adicional en la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, se definen una pluralidad de aberturas de gas internas por el rociador de oxidante interno (212). Las divulgaciones de rociador de oxidante (34) de las FIG. 1-5 se aplican también al rociador de oxidante interno (212) para tamaños y configuraciones de conductos, dimensionamiento y configuración de aberturas, caída de presión operativa y aclarado líquido. Como distinción notable, es preferible localizar el rociador de oxidante (212) relativamente más alto con el fin de usar la porción inferior del recipiente de reacción interno (210) como zona de desaireación. Por ejemplo, las realizaciones divulgadas en la presente memoria de oxidación de para-xileno para formar TPA proporcionan una tasa de reacción espaciotemporal disminuida en gran medida cerca de la parte inferior de la segunda zona de reacción (218), y esto mitiga los efectos de la desaireación sobre la formación de impurezas. El recipiente de reacción interno (210) tiene una altura máxima «H_i». Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas esté espaciada al menos 0,05 H_i, 0,1 H_i o 0,25 H_i de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas esté espaciada menos de aproximadamente 0,05 H_i, 0,25 H_i o 0,1 H_i por encima de la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas está espaciada al menos aproximadamente 1, 5 o 10 metros desde la parte superior del recipiente de reacción interno (210) y al menos aproximadamente 0,5, 1 o 2 metros desde la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). Se prefiere que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas se comunique directamente con la segunda zona de reacción (218) y no se comunique directamente con la primera zona de reacción (216). Como se usa en la presente memoria, la expresión «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, de oxidante y de reflujo se introducen en el reactor externo (202) y la manera en que funciona el reactor externo (202) son sustancialmente las mismas que las descritas anteriormente con referencia al reactor de oxidación primaria (20) de las FIG. 1-11. Sin embargo, es una diferencia entre el reactor externo (202) (FIG. 12 y 13) y el reactor de oxidación primaria (20) (FIG. 1-11) que el reactor externo (202) no incluye una salida que permita descargar directamente la fase en suspensión del medio de reacción (220a) desde el recipiente de reacción externo (206) para procesamiento más adelante. En lugar de ello, el reactor de oxidación (200) requiere pasar primero la fase en suspensión del medio de reacción (220a) a través de un reactor interno (204) antes de descargarse del reactor de oxidación (200). Como se menciona anteriormente, en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204), se somete el medio de reacción (220b) a oxidación adicional para ayudar a purificar las fases líquida y/o sólida del medio de reacción (220b).

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

El recipiente de reacción interno (210) está equipado con al menos una abertura directa que permite pasar directamente el medio de reacción (220a/b) entre la zona de reacción (216) y la segunda zona de reacción (218). Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas directas en el recipiente de reacción interno (210) estén localizadas cerca de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas directas está espaciada menos de aproximadamente 0,5 H_i, 0,25 H_i o 0,1 H_i de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, menos aproximadamente el 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas directas en el recipiente de reacción interno (210) está espaciada más de aproximadamente 0,5 H_i, 0,25 H_i o 0,1 H_i de la parte superior del recipiente de reacción interno (210). Lo más preferentemente, la abertura directa definida por el recipiente de reacción interno (210) es una abertura superior única (224) localizada en el extremo superior del recipiente de reacción interno (210). La relación de área abierta de la abertura superior (224) a área de sección transversal máxima de la segunda zona de reacción (218) es preferentemente al menos de aproximadamente 0,1:1, 0,2:1 o 0,5:1.

Durante el funcionamiento normal del reactor de oxidación (200), el medio de reacción (220) pasa de la primera zona

de reacción (216) a través de la abertura o aberturas directas (p. ej. abertura superior (224)) al recipiente de reacción interno (210) y a la segunda zona de reacción (218). En la segunda zona de reacción (218), la fase en suspensión de medio de reacción (220b) viaja en dirección generalmente descendente a través de la segunda zona de reacción (218), mientras que la fase gaseosa del medio de reacción (220b) viaja en dirección generalmente ascendente.

5 Preferentemente, el recipiente de reacción interno (210) define al menos una abertura de descarga que permite salir la fase de suspensión a la segunda zona de reacción (218). La fase de suspensión que sale de la abertura de descarga del recipiente de reacción interno (210) sale entonces del reactor de oxidación (200) a través de la salida de suspensión (222). Preferentemente, la abertura de descarga se localiza en o cerca de la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 90 o 100 % del área abierta total definida por
10 todas las aberturas de descarga en el recipiente de reacción interno (210) está localizado en aproximadamente 0,5 H_i, 0,25 H_i o 0,1 H_i de la parte inferior del recipiente de reacción interno (210).

Ya que se procesa el medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204), se prefiere disminuir la retención de gas del medio de reacción (220b), ya que la fase en suspensión del medio de reacción
15 (220b) fluye descendientemente a través de la segunda zona de reacción (218). Preferentemente, la relación de retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220a/b) que entra en la segunda zona de reacción (218) a medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) es de al menos aproximadamente 2:1, 10:1 o 25:1. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220a/b) que
20 entra en la segunda zona de reacción (218) 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 0,7. Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220b) que sale de la segunda zona de reacción (218) es menor de aproximadamente 0,1, 0,05 o 0,02. Preferentemente, la relación de retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción
25 (216) a 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 la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218), a cualquier altura correspondiente de la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218), a $\frac{1}{4}$ de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a $\frac{1}{2}$ de altura de la primera y/o
30 segunda zonas de reacción (216) y (218), a $\frac{3}{4}$ de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218) y/o son valores medios de las alturas completas de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218). Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo de la porción del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) está 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 altura de la primera
35 zona de reacción (216), a $\frac{1}{2}$ de altura de la primera zona de reacción (216), a $\frac{3}{4}$ de altura de la primera zona de reacción (216) y/o es una media de la altura completa de la primera zona de reacción (216). Preferentemente, la retención de gas promediada en el tiempo de la porción del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6, más 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
40 retención de gas se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{1}{4}$ de altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{1}{2}$ de altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{3}{4}$ de altura de la segunda zona de reacción (218) y/o es una media de la altura completa de la segunda zona de reacción (218).

La temperatura del medio de reacción (220) es aproximadamente la misma en la primera y segunda zonas de reacción
45 (216) y (218). Preferentemente, tal 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, se forman preferentemente diferencias de temperatura en la primera zona de reacción (216) que son iguales que las divulgadas en la presente memoria con referencia a la FIG. 28. Preferentemente, existen también diferencias de temperatura de la misma magnitud dentro de la segunda
50 zona de reacción (218) y también entre la primera zona de reacción (216) y la segunda zona de reacción (218). Estos gradientes de temperatura adicionales se refieren a la reacción química que ocurre en la segunda zona de reacción (218), la introducción de oxidante adicional en la segunda zona de reacción (218) y las presiones estáticas vigentes en la segunda zona de reacción (218) en comparación con aquellas de la primera zona de reacción (216). Como se divulga anteriormente, la retención de burbujas es preferentemente mayor en la primera zona de reacción (216) que
55 en la segunda zona de reacción (218). Por tanto, 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 de líquido o suspensión y de la diferencia en la retención de burbujas entre las dos zonas de reacción. La magnitud de esta diferencia de presión aumenta a elevaciones muy por debajo de la abertura superior (224).

60 En una realización, se introduce directamente una porción del compuesto aromático (p. ej., para-xileno) alimentado al reactor de oxidación (200) a la segunda zona de reacción (218) del reactor interno (204). Sin embargo, se prefiere introducir al menos aproximadamente el 90, 95, 99 o 100 % en moles del compuesto aromático total alimentado al reactor de oxidación (200) en la primera zona de reacción (216) (en lugar de la segunda zona de reacción (218)).

Preferentemente, la relación molar de cantidad de compuesto aromático introducida en la primera zona de reacción (216) a cantidad de compuesto aromático introducida en la segunda zona de reacción (218) es de al menos aproximadamente 2:1, 4:1 u 8:1.

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

- El volumen, tiempo de residencia y tasa de reacción espaciotemporal del medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216) del recipiente de reacción externo (206) son preferentemente sustancialmente mayores que el volumen, tiempo de residencia y tasa de reacción espaciotemporal del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) del recipiente de reacción interno (210). Por lo tanto, la mayoría del compuesto aromático (p. ej., para-xileno) alimentado al reactor de oxidación (200) se oxida preferentemente en la primera zona de reacción (216). Preferentemente, se oxida en la primera zona de reacción (216) al menos aproximadamente un 80, 90 o 95 % en peso
 25 de todo el compuesto aromático que es oxidado en el reactor de oxidación (200). 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 de 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 altura de la primera zona de reacción (216), a $\frac{1}{2}$ de altura de la primera zona de reacción (216), a $\frac{3}{4}$ de altura de la primera zona de reacción (216) y/o es una media de la altura
 30 completa 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
 35 que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo 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) se hace posible, por ejemplo, por la demanda reducida de oxígeno molecular en la segunda zona de reacción (218) en comparación con la primera zona de reacción (216). Preferentemente, la relación de velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción (220a) en una primera zona de reacción (216) al medio de reacción (220b) en la segunda
 40 zona de reacción (218) es de al menos aproximadamente 1,25:1, 2:1 o 5:1, donde las velocidades de gas superficiales se miden a cualquier altura en la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218), a cualquier altura correspondiente de la primera y segunda zonas de reacción (216) y (218), a $\frac{1}{4}$ de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a $\frac{1}{2}$ de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218), a $\frac{3}{4}$ de altura de la primera y/o segunda zonas de reacción (216) y (218) y/o son valores medios de las alturas completas de la primera y/o segunda
 45 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 altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{1}{2}$ de altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{3}{4}$ de altura de la segunda zona de reacción (218) y/o es un valor medio de la altura completa
 50 de la segunda zona de reacción (218). Con estas velocidades de gas superficial menores, el flujo descendente de la fase en suspensión del medio de reacción (220b) en la segunda zona de reacción (218) puede hacerse desplazar direccionalmente hacia el flujo pistón. Por ejemplo, durante la oxidación de para-xileno para formar TPA, el gradiente vertical relativo de concentración en fase líquida de ácido para-toluico puede ser mucho mayor en la segunda zona de reacción (218) que en la primera zona de reacción (216). Esto es a pesar de que la segunda zona de reacción (218)
 55 es una columna de burbujas que tiene un mezclado axial de composiciones líquidas 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 menores de aproximadamente 0,2, 0,1 o 0,06 metros por segundo, donde la velocidad superficial se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{1}{4}$ de altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{1}{2}$ de altura de la segunda zona de reacción (218), a $\frac{3}{4}$ de altura
 60 de la segunda zona de reacción (218) y/o es un valor medio de la altura completa de la segunda zona de reacción (218).

En una realización, el reactor de oxidación (200) funciona de manera que permita la sedimentación de sólidos en el reactor interno (204). Si se desea 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 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.

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

El diseño del reactor de oxidación (200) de reactor en reactor puede variarse de muchos modos. Por ejemplo, el recipiente de reacción interno (210) puede tener una mayor altura que el recipiente de reacción externo (206) si el recipiente de reacción interno (210) se extiende por debajo del extremo inferior del recipiente de reacción externo (206). Los recipientes de reacción 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 tienen que ser axisimétricos, axialmente verticales ni concéntricos. La fase gaseosa que sale del reactor interno (204) puede encaminarse fuera del reactor de oxidación (200) sin combinarse con medio de reacción (220a) en la primera zona de reacción (216). Sin embargo, por seguridad contra la inflamabilidad, es deseable limitar los volúmenes de bolsas de gas atrapadas a menos de aproximadamente 10, 2 o 1 metros cúbicos. Además, la fase en suspensión que sale del reactor interno (204) no tiene que salir a través de una única abertura de suspensión en la parte inferior del recipiente de reacción interno (210). La fase de suspensión puede salir del reactor de oxidación (200) a través de una salida lateral en una pared lateral bajo presión del reactor externo (202).

Haciendo referencia ahora a la FIG. 14, se ilustra un reactor de oxidación (300) que tiene configuración de reactor en reactor y de diámetro escalonado. El reactor de oxidación primaria (300) comprende un reactor externo (302) y un reactor interno (304). El reactor externo (302) incluye un recipiente de reacción externo (306) que tiene una sección inferior ancha (306a) y una sección superior estrecha (306b). Preferentemente, el diámetro de la sección superior estrecha (306b) es menor que el diámetro de la sección inferior ancha (306a). Con la excepción de la configuración de diámetro escalonado del recipiente de reacción externo, el reactor de oxidación (300) de la FIG. 14 se configura y funciona preferentemente sustancialmente de la misma manera que el reactor de oxidación (200) de las FIG. 12 y 13 descrito anteriormente.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 15, se ilustra un sistema reactor (400) que comprende un reactor de oxidación primaria (402) y un reactor de oxidación secundaria (404). El reactor de oxidación primaria (402) se configura y funciona preferentemente sustancialmente de la misma manera que el reactor externo (202) de las FIG. 12 y 13. El reactor de oxidación secundaria (404) se configura y funciona preferentemente sustancialmente de la misma manera que el reactor interno (204) de las FIG. 12 y 13. Sin embargo, la diferencia principal entre el sistema de reactor (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 reactor (400) se localiza fuera del reactor de oxidación primaria (402). En el sistema de reacción (400) de la FIG. 15, se emplea un conducto de entrada (405) para transferir una porción del medio de reacción (420) del reactor

de oxidación primaria (402) al reactor de oxidación secundaria (404). Además, se usa un conducto de salida (407) para transferir gases de cabecera de la parte superior del reactor de oxidación secundaria (404) al reactor de oxidación primaria (402).

5 Durante el funcionamiento normal del sistema reactor (400), el medio de reacción multifase (420) experimenta en primer lugar oxidación primaria en la zona de reacción primaria (416) del reactor de oxidación primaria (402). El medio de reacción (420a) se extrae entonces de la zona de reacción primaria (416) y se transfiere a la zona de reacción secundaria (418) a través del conducto (405). En la segunda zona de reacción (418), las fases líquida y/o sólida del medio de reacción (420b) se someten a oxidación adicional. Se prefiere que al menos aproximadamente un 50, 75,
10 95 o 99 % en peso de las fases líquida y/o sólida extraídas de la zona de reacción primaria (416) se procesen en la zona de reacción secundaria (416). Los gases de cabecera salen por una salida de gas superior del reactor de oxidación secundaria (404) y se transfieren de nuevo al reactor de oxidación primaria (402) a través del 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 de ello se somete a un procesamiento adicional más adelante.

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

50 Cualquier parámetro (p. ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificado en la presente memoria para el reactor de oxidación primaria (402) y accesorios se considera que se aplica también a la zona de reacción primaria (416) definida por el reactor de oxidación primaria (402), y a la inversa. Cualquier parámetro especificado en la presente memoria de reactor de oxidación secundaria (404) y accesorios se
55 considera también que se aplica 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) esté localizado fuera del reactor de oxidación primaria (402). Preferentemente, el reactor de oxidación secundaria (404) está localizado a lo
60 largo del reactor de oxidación primaria (402) (es decir, al menos una porción de los reactores de oxidación primaria y secundaria (402) y (404) comparten una elevación común). La zona de reacción primaria (416) del reactor de oxidación primaria (402) tiene un diámetro máximo « D_p ». El centroide volumétrico de la zona de reacción secundaria (418) está preferentemente espaciado horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción primaria (416) por al menos aproximadamente $0,5D_p$, $0,75 D_p$ o $1,0 D_p$ y por menos de aproximadamente $30 D_p$, $10 D_p$ o $3 D_p$.

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

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

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

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de oxígeno, cuando el medio de reacción primario se reparte teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se identifica un corte horizontal de O₂-máx como el que tiene la máxima concentración de oxígeno de todos los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal de O₂-mín como el que tiene la mínima concentración de oxígeno de los cortes horizontales localizados por encima del corte horizontal de O₂-máx. Las concentraciones de oxígeno de los cortes horizontales se miden en la fase gaseosa del medio de reacción primario en una base húmeda promediada en el tiempo y promediada en volumen molar. Se prefiere que la relación entre la concentración de oxígeno del corte horizontal O₂-máx y la concentración de oxígeno del corte horizontal O₂-mín esté en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1 y con la máxima preferencia en el intervalo de 4:1 a 10:1.

Típicamente, el corte horizontal de O₂-máx estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción primario, mientras que el corte horizontal de O₂-mín estará localizado cerca de la parte superior del medio de reacción primario. Preferentemente, el corte horizontal de O₂-mín es uno de los 5 cortes horizontales superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal de O₂-mín es el superior de los 30 cortes horizontales discretos, tal como se ilustra en la FIG. 17. Preferentemente, el corte horizontal de O₂-máx es uno de los 10 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal de O₂-máx es uno de los 5 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 26 ilustra el corte horizontal de O₂-máx como el tercer corte horizontal desde la parte inferior del reactor. Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de O₂-mín y O₂-máx sea de al menos aproximadamente 2 W, más preferentemente al menos aproximadamente 4 W y lo más preferentemente al menos 6 W. Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de O₂-mín y O₂-máx sea de al menos aproximadamente 0,2H, más preferentemente al menos aproximadamente 0,4H y lo más preferentemente al menos 0,6H.

La concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen en base húmeda del corte horizontal de O₂-mín está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 % en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 % en moles y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 1,5 % en moles. La concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en

- volumen del corte horizontal O₂-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 20 % en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en moles y con la máxima preferencia en el intervalo del 6 al 12 % en moles. La concentración de oxígeno promediada en el tiempo, en una base seca, en el efluente gaseoso descargado del reactor a través de la salida de gas está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 9 % en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 % en moles y lo más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 5 % en moles.
- Debido a que la concentración de oxígeno desciende tan marcadamente hacia la parte superior del medio de reacción primario, es deseable reducir la demanda de oxígeno en la parte superior del medio de reacción primario. Esta demanda reducida de oxígeno cerca de la parte superior del medio de reacción primario puede conseguirse creando un gradiente vertical en la concentración del compuesto aromático (p. ej., para-xileno), donde la concentración mínima de compuesto aromático está localizada cerca de la parte superior del medio de reacción primario.
- Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de compuesto aromático (p. ej.: para-xileno), cuando el medio de reacción primario se reparte teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se identifica un corte horizontal de AR-máx que tiene la concentración de compuesto aromático máxima de todos los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal de AR-mín que tiene la concentración de compuesto aromático mínima de los cortes horizontales localizados por encima del corte horizontal de AR-máx. 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 de AR-máx y la concentración de compuesto aromático del corte horizontal de AR-mín sea mayor de aproximadamente 5:1, más preferentemente mayor de aproximadamente 10:1, aún más preferentemente mayor de aproximadamente 20:1 y lo más preferentemente en el intervalo de 40:1 a 1.000:1.
- Típicamente, el corte horizontal de AR-máx estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción primario, mientras que el corte horizontal de AR-mín estará localizado cerca de la parte superior del medio de reacción primario. Preferentemente, el corte horizontal de AR-mín es uno de los 5 cortes horizontales superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal de AR-mín es el superior de los 30 cortes horizontales discretos, tal como se ilustra en la FIG. 17. Preferentemente, el corte horizontal de AR-máx es uno de los 10 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal de AR-máx es uno de los 5 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 26 ilustra el corte horizontal de AR-máx como el quinto corte horizontal desde la parte inferior del reactor. Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales de AR-mín y AR-máx sea de al menos aproximadamente 2 W, donde «W» es la anchura máxima del medio de reacción primario. Más preferentemente, el espaciado vertical entre los cortes horizontales de AR-mín y AR-máx es de al menos aproximadamente 4 W, y lo más preferentemente de al menos 6 W. Dada una altura «H» del medio de reacción primario, se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de AR-mín y AR-máx sea de al menos aproximadamente 0,2 H, más preferentemente de al menos aproximadamente 0,4 H y lo más preferentemente de al menos 0,6 H.
- La concentración de compuesto aromático (por ejemplo, para-xileno) promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del corte horizontal de 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 de AR-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.
- Aunque se prefiere que el reactor de oxidación primaria proporcione gradientes verticales en la concentración del compuesto aromático, se prefiere también minimizar el porcentaje en volumen del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp es menor de aproximadamente el 9 %, más preferentemente menor de aproximadamente el 6 % y lo más preferentemente menor del 3 %. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 2.500 ppmp es menor de aproximadamente el 1,5 %, más preferentemente menor de aproximadamente el 1 % y lo más preferentemente menor del 0,5 %. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 10.000 ppmp es menor de aproximadamente el 0,3 %, más preferentemente menor de aproximadamente el 0,1 % y lo más preferentemente menor del 0,03 %. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción primario que tiene una concentración de compuesto aromático en la fase líquida por encima de 25.000 ppmp es menor de aproximadamente el 0,03 %, más preferentemente menor de aproximadamente el 0,015 % y lo más preferentemente menor del 0,007 %. Los autores

de la invención señalan que no es necesario que el volumen del medio de reacción primario que tiene niveles elevados de compuesto aromático se encuentre 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 porciones continuas aunque segregadas del medio de reacción primario que tienen niveles elevados de compuesto aromático. Cada vez que se usan en el promediado temporal, todos aquellos volúmenes continuos pero segregados mayores del 0,0001 % en volumen del medio de reacción primario total se añaden conjuntamente para determinar el volumen total que tiene niveles elevados de concentración de compuesto aromático en la fase líquida.

- Además de los gradientes de concentración de oxígeno y compuesto aromático, comentados anteriormente, se prefiere que exista un gradiente de temperatura en el medio de reacción primario. En referencia de nuevo a la FIG. 17, este gradiente de temperatura puede cuantificarse de una forma similar a los gradientes de concentración dividiendo teóricamente el medio de reacción primario en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen y midiendo la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte. El corte horizontal con la menor temperatura de los 15 cortes horizontales inferiores puede identificarse entonces como el corte horizontal de T-mín, y el corte horizontal localizado por encima del corte horizontal de T-mín y que tiene la temperatura máxima de todos los cortes por encima del corte horizontal de T-mín puede identificarse entonces como el «corte horizontal de T-máx». Se prefiere que la temperatura del corte horizontal de T-máx sea al menos aproximadamente 1 °C mayor que la temperatura del corte horizontal de T-mín. Más preferentemente la temperatura del corte horizontal T-máx está en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 12 °C mayor que la temperatura del corte horizontal T-mín. Con la máxima preferencia la temperatura del corte horizontal T-máx está en el intervalo de 2 a 8 °C mayor que la temperatura del corte horizontal T-mín. La temperatura del corte horizontal T-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C y con la máxima preferencia en el intervalo de 150 a 170 °C.
- Típicamente, el corte horizontal de T-máx estará localizado cerca del centro del medio de reacción primario, mientras que el corte horizontal de T-mín estará localizado cerca de la parte inferior del medio de reacción primario. Preferentemente, el corte horizontal de T-mín es uno de los 10 cortes horizontales inferiores de los 15 cortes horizontales inferiores. Lo más preferentemente, el corte horizontal de T-mín es uno de los 5 cortes horizontales inferiores de los 15 cortes horizontales inferiores. Por ejemplo, la FIG. 17 ilustra el corte horizontal de T-mín como el segundo corte horizontal desde la parte inferior del reactor. Preferentemente, el corte horizontal de T-máx es uno de los 20 cortes horizontales medios de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal de T-mín es uno de los 14 cortes horizontales medios de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la FIG. 17 ilustra el corte horizontal de T-máx como el vigésimo corte horizontal desde la parte inferior del reactor (es decir, uno de los 10 cortes horizontales medios). Se prefiere que el espaciado vertical entre los cortes horizontales de 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 de 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 indica anteriormente, cuando existe un gradiente vertical de temperatura en el medio de reacción primario, puede ser ventajoso extraer el medio de reacción primario en una localización elevada donde la temperatura del medio de reacción primario sea máxima, especialmente cuando el producto extraído se somete a procesamiento adicional posterior a altas temperaturas. Así, cuando el medio de reacción primario (36) se retira de la zona de reacción a través de una o más salidas elevadas, tal 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 localizada a 10 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx, más preferentemente a 5 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx y lo más preferentemente a 2 cortes horizontales del corte horizontal de T-máx.

A continuación se observa que muchas de las características de la invención descritas en la presente memoria descriptiva pueden emplearse en múltiples sistemas de reactores de oxidación, no solo en sistemas que emplean un único reactor de oxidación primario. Además, ciertos rasgos descritos en la presente memoria 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 con la graduación/variación de la concentración de oxígeno y/o la tasa de consumo de oxígeno en el medio de reacción primario. Las ventajas obtenidas por la graduación de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción primario pueden obtenerse si el volumen total del medio de reacción está contenido en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, las ventajas alcanzadas por el escalonamiento de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción primario pueden alcanzarse si el recipiente o recipientes de reacción son agitados mecánicamente, agitados por flujo y/o agitados por burbujas. El reactor de acuerdo con la reivindicación 1 es un reactor de columna de 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 consiste en comparar dos o más volúmenes continuos distintos al 20 por ciento del medio de reacción primario. No es necesario definir estos volúmenes continuos del 20 % de ninguna forma en particular. Sin embargo,

cada volumen continuo al 20 % debe estar formado por un volumen contiguo del medio de reacción primario (es decir, cada volumen es "continuo"), y los volúmenes continuos al 20 % no deben superponerse entre sí (es decir, los volúmenes son "distintos"). Estos volúmenes continuos del 20 % distintos pueden localizarse en el mismo reactor o en múltiples reactores.

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

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

Los autores de la invención han descubierto que es muy útil hacer que la STR de oxígeno varíe en todo el medio de reacción primario en armonía general con los gradientes deseables divulgados en la presente memoria descriptiva en
35 relación con la presión en el medio de reacción primario y con la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción primario. Por tanto, es preferible que la relación entre la STR de oxígeno, de un primer volumen continuo del 20 % distinto del medio de reacción primario comparada con la STR de oxígeno de un segundo volumen continuo del 20 % distinto del medio de reacción primario 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
40 más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 9:1. En una realización el «primer volumen continuo del 20 % distinto» está localizado más cerca que el «segundo volumen continuo del 20 % distinto» de la localización donde inicialmente se introduce el oxígeno molecular en el medio de reacción primario. Estos grandes gradientes de STR de oxígeno son deseables si el medio de reacción primario de oxidación parcial está contenido en un reactor de oxidación de columna de burbujas o en cualquier otro tipo de recipiente de reacción en que se creen gradientes de presión y/o de fracción
45 molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción primario (p.ej., en un recipiente agitado mecánicamente que tiene múltiples zonas de agitación dispuestas verticalmente conseguidas usando múltiples impulsores que tienen un fuerte flujo radial, posiblemente aumentado por ensamblajes de deflectores generalmente horizontales, elevándose generalmente un flujo de oxidante ascendentemente desde una alimentación cercana a la porción inferior del recipiente de reacción, a pesar de que puede aparecer una considerable retromezcla de flujo de
50 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 primario, los autores de la invención han descubierto que es deseable crear un gradiente similar en la demanda química para el oxígeno disuelto por los medios divulgados en la presente memoria descriptiva.

55 Un medio preferido para hacer que la STR de oxígeno local varíe es mediante el control de los lugares de alimentación del compuesto aromático y mediante el control de la mezcla de la fase líquida del medio de reacción primario para gradientes de control en una concentración de compuesto aromático de acuerdo con otras descripciones de la presente invención. Otro medio útil para hacer que la STR de oxígeno local varíe incluye provocar la variación en la
60 actividad de reacción causando la variación de temperatura local y cambiando la mezcla de los componentes de catalizador local y de disolvente (por ejemplo, introduciendo un gas adicional para provocar el enfriamiento por evaporación en una parte determinada del medio de reacción primario 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 primario).

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

De acuerdo con una realización, la pureza de la porción de disolvente de la alimentación de oxidación primaria (es decir, la «alimentación de disolvente») y la pureza de la porción de compuesto aromático de la alimentación de oxidación primaria (es decir, la «alimentación de compuesto aromático») se controlan dentro de ciertos intervalos especificados a continuación. Junto con otras realizaciones, esto permite que la pureza de la fase líquida y, si está presente, la fase sólida y la fase de suspensión combinada (es decir, sólido más líquido) del medio de reacción de oxidación primaria sea controlada en determinados intervalos preferidos, que se exponen más adelante.

Con respecto a la alimentación de disolvente, es conocido cómo oxidar un compuesto o compuestos aromáticos en un reactor/zona de oxidación primaria produciendo un ácido policarboxílico, donde la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción es una mezcla de ácido acético de pureza analítica y agua, como se emplea a menudo a escala de laboratorio y escala piloto. Igualmente, es conocido realizar una oxidación primaria donde el disolvente (es decir, líquido inicial) que deja el medio de reacción se separa del ácido policarboxílico producido (es decir, sólido inicial) y se recicla entonces de vuelta al reactor/zona de oxidación primaria como disolvente de alimentación, principalmente por razones de coste de fabricación. Este reciclado del disolvente causa la acumulación con el tiempo de ciertas impurezas de alimentación y subproductos del procedimiento en el disolvente reciclado. Son conocidos diversos medios en la materia para ayudar a purificar disolvente reciclado antes de la reintroducción en el medio de reacción. En general, un mayor grado de purificación del disolvente reciclado conduce a un coste de fabricación significativamente mayor que un grado de purificación menor por medios similares. Una realización de la presente invención se refiere a la comprensión y a la definición de los intervalos preferidos de un gran número de impurezas en la alimentación de disolvente, muchas de las cuales se creía hasta ahora que eran en gran medida benignas, con el fin de encontrar un equilibrio óptimo entre el coste de fabricación global y la pureza global de los productos.

«Alimentación de disolvente reciclado» se define en la presente memoria como alimentación de disolvente que era anteriormente parte de un medio de reacción sometido a oxidación primaria en una zona/reactor de oxidación primaria y salido de la zona/reactor de oxidación primaria como parte del producto de suspensión inicial. Por ejemplo, la alimentación de disolvente reciclado a un medio de reacción de oxidación parcial para oxidar para-xileno formando TPA es un disolvente que originalmente formó parte del medio de reacción de oxidación parcial, se retiró el medio de reacción como fase líquida de una suspensión de TPA, se separó de la mayoría de masa de TPA sólido y se devolvió entonces al medio de reacción de oxidación parcial. Tal como se describe anteriormente, tal alimentación de disolvente reciclado tiende a acumular todo tipo de impurezas indeseables a menos que se proporcionen etapas de procedimiento auxiliares específicas para la purificación de disolvente, a un considerable coste de capital y operativo. Por motivos económicos, se prefiere que al menos el 20 % en peso de la alimentación de disolvente en el medio de reacción primario de la presente invención sea disolvente reciclado, más preferentemente al menos aproximadamente el 40 % en peso, más preferentemente todavía al menos aproximadamente el 80 % en peso y con la máxima preferencia al menos el 90 % en peso. Por motivos de inventario del disolvente y de tiempo en la corriente en una unidad de fabricación, se prefiere que las partes de disolvente reciclado pasen a través del medio de reacción primario al menos una vez al día de funcionamiento, más preferentemente al menos una vez al día durante al menos siete días consecutivos de funcionamiento, y con la máxima preferencia al menos una vez al día durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento.

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 ácido policarboxílico, las concentraciones de metales multivalentes seleccionados en la alimentación de disolvente reciclado están preferentemente en los intervalos que se especifican inmediatamente a continuación. La concentración de hierro en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de níquel en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de cromo en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 150 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 40 ppmp y lo más preferentemente entre 0 y 8 ppmp. La concentración de molibdeno en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 75 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp y lo más preferentemente entre 0 y 4 ppmp. La concentración de titanio en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 75 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp y lo más preferentemente entre 0 y 4 ppmp. La concentración de cobre en disolvente reciclado está preferentemente por debajo de aproximadamente 20 ppmp, más preferentemente por debajo de aproximadamente 4 ppmp y lo más preferentemente entre 0 y 1 ppmp. Otras impurezas metálicas están presentes también típicamente en el disolvente reciclado, generalmente variando a niveles menores en proporción a uno o más de los metales enumerados

anteriormente. El control de los metales enumerados anteriormente en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas metálicas en niveles adecuados.

Estos metales pueden aparecer como impurezas en cualquiera de las alimentaciones del proceso de entrada (por ejemplo, en compuesto aromático, disolvente, oxidante y compuestos de catalizador de entrada). Como alternativa, los metales pueden presentarse 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 monitorización apropiadas de la pureza de diversas alimentaciones y el uso apropiado de materiales de construcción incluyendo, pero sin limitación, muchas calidades comerciales de titanio y de aceros inoxidables incluidas las calidades conocidas como aceros inoxidables dúplex y aceros inoxidables ricos en molibdeno.

Los autores de la invención han descubierto también intervalos preferidos para compuestos aromáticos seleccionados en la alimentación de disolvente reciclado. Estos incluyen compuestos aromáticos tanto precipitados como disueltos en el disolvente reciclado. Los intervalos de acuerdo con la presente invención son como se reivindican en la reivindicación 1.

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 primario, 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 la alimentación de sólidos de TPA precipitados al disolvente reciclado a niveles elevados afecta adversamente al carácter de las partículas formadas en el medio de oxidación de precipitación, lo que conduce a un carácter indeseable en las operaciones más adelante (por ejemplo, filtrado del producto, lavado del disolvente, digestión oxidativa de producto bruto, disolución de producto bruto para su procesamiento adicional, y así sucesivamente). Otra característica indeseable de los sólidos precipitados en la alimentación de disolvente de reciclado es que estos a menudo contienen niveles muy altos de impurezas precipitadas, en comparación con las concentraciones de impurezas en el grueso de los sólidos dentro de las suspensiones de TPA a partir de las cuales se obtiene buena parte del disolvente reciclado. Posiblemente, los niveles elevados de impurezas observados en los sólidos suspendidos en el disolvente reciclado pueden estar relacionados con los tiempos de nucleación para la precipitación de determinadas impurezas desde el disolvente reciclado y/o el enfriamiento del disolvente reciclado, ya sea intencionado o debido a pérdidas ambientales. Por ejemplo, se han observado concentraciones de 2,6-dicarboxifluorenona altamente coloreada e indeseable a niveles mucho mayores en los sólidos presentes en disolvente reciclado a 80 °C que las observadas en sólidos de TPA separados del disolvente reciclado a 160 °C. De forma similar, se han observado concentraciones de ácido isoftálico a niveles mucho mayores en los sólidos presentes en disolvente reciclado en comparación con los niveles observados en sólidos de TPA del medio de reacción primario. Exactamente el modo en el que se comportan las impurezas precipitadas específicas arrastradas con el disolvente reciclado cuando se reintroducen en el medio de reacción primario parece variar. Esto depende tal vez de la solubilidad relativa de la impureza en la fase líquida del medio de reacción primario, tal vez del modo en que se distribuye en capas la impureza precipitada en los sólidos precipitados, y tal vez de la velocidad local de precipitación de TPA con que el sólido vuelve a entrar primero en el medio de reacción primario. Por tanto, los autores de la invención han encontrado útil controlar el nivel de ciertas impurezas en el disolvente reciclado, tal como se divulga a continuación, sin que importe si estas impurezas están presentes en el disolvente reciclado en forma disuelta o son partículas arrastradas en el mismo.

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

memoria 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 sorprendentemente componentes perniciosos. 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. Por tanto, 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 a niveles aumentados en la alimentación de disolvente, la formación de 2,7-DCF se eleva casi en proporción directa. Los autores de la invención han descubierto también que, cuando está presente impureza de meta-xileno en la alimentación de para-xileno, la formación de 2,7-DCF se eleva de nuevo casi en proporción directa. Además, incluso si la alimentación de disolvente y la alimentación 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 oxidable aromático y la velocidad de la autocreación de ácido isoftálico en el medio de reacción se consideran apropiadamente en equilibrio entre sí y en equilibrio con cualquier reacción que consume ácido isoftálico. Se ha descubierto que el ácido isoftálico experimenta reacciones de consumo adicionales además de la formación de 2,7-DCF, tal como se divulga a continuación. 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 a TPA. Otras impurezas altamente coloreadas e indeseables, tales como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), parecen guardar relación en gran medida con las especies aromáticas disueltas sustituidas en para, que están siempre presentes con la alimentación de para-xileno a la oxidación en fase líquida. Por tanto, la supresión de 2,7-DCF se considera mejor en perspectiva con el nivel de producción de otras impurezas coloreadas que se están produciendo.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que la formación de ácido trimelítico aumenta cuando los niveles ácido isoftálico y ácido ftálico ascienden en el medio de reacción. El ácido trimelítico es un ácido carboxílico trifuncional que conduce a la ramificación de cadenas de polímeros durante la producción de PET a partir de TPA. En muchas aplicaciones de PET, los niveles de ramificación deben controlarse en niveles bajos y por ello se debe controlar el ácido trimelítico en niveles bajos en el TPA purificado. Además de conducir a ácido trimelítico, la presencia de especies sustituidas en meta y sustituidas en orto en el medio de reacción también da lugar a otros ácidos tricarboxílicos (por ejemplo, 1,3,5-tricarboxibenceno). Además, el aumento en la presencia de ácidos tricarboxílicos en el medio de reacción aumenta 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 de acuerdo con la presente invención.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA, los autores de la invención han descubierto que el aumento en los niveles en la fase líquida del medio de reacción de varios ácidos carboxílicos aromáticos disueltos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos conduce directamente al aumento en la producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Este aumento en la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento en oxidante y en compuesto 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. Por tanto, la retirada apropiada de ácidos carboxílicos relativamente solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos del disolvente de 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'-tricarboxibifenilo es aparentemente inevitable. El 2,5,4'-tricarboxibifenilo es un ácido tricarboxílico aromático formado por el acoplamiento de dos anillos aromáticos, tal vez por el acoplamiento de una

especie aromática disuelta y sustituida en para con un radical arilo, o tal vez un radical arilo formado por descarboxilación o descarbonilación de una especie aromática sustituida en para. Por suerte, el 2,5,4'-tricarboxibifenilo es producido típicamente a niveles inferiores que el ácido trimelítico y habitualmente no conduce a un aumento significativo de las dificultades en la ramificación de moléculas de polímeros durante la producción de PET. Sin embargo, los autores de la invención han descubierto que niveles elevados de 2,5,4'-tricarboxibifenilo en un medio de reacción que comprende la oxidación de productos aromáticos de alquilo de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención conducen a un aumento en los niveles de 2,6-DCF altamente coloreada e indeseable. La 2,6-DCF aumentada se crea posiblemente a partir del 2,5,4'-tricarboxibifenilo por el cierre de anillo con pérdida de una molécula de agua, aunque el mecanismo exacto de reacción no se conoce con certeza. Si se deja que el 2,5,4'-tricarboxibifenilo, que es más soluble en disolvente que comprende ácido acético y agua que el TPA, se acumule demasiado en el disolvente reciclado, las tasas de conversión en 2,6-DCF pueden hacerse inaceptablemente grandes.

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

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

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

En la revisión, los autores de la invención han descubierto y cuantificado suficientemente una matriz sorprendente de reacciones para compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos que están presentes en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno en TPA. Recapitulando tan solo el caso único del ácido benzoico, los autores de la invención han descubierto que un aumento en los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción de ciertas realizaciones de la presente invención conduce a un aumento importante de la producción del altamente coloreado e indeseable ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, a un aumento importante de los niveles de 4,4'-dicarboxibifenilo, a un aumento en los niveles de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a una ligera supresión de la actividad química de la oxidación pretendida de para-xileno y a un aumento en los niveles de óxidos de carbono con las pérdidas de rendimiento consiguientes. Los autores de la invención han descubierto que el aumento en los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción también conduce a un aumento en la producción de ácido isoftálico y ácido ftálico, cuyos niveles están controlados de forma deseable en bajos intervalos de acuerdo con aspectos similares de la presente invención. El número y la importancia de las reacciones que afectan al ácido benzoico son tal vez todavía más sorprendentes dado que algunos autores de invenciones recientes contemplan el uso de ácido benzoico en lugar de ácido acético como componente primario del disolvente (véase, por ejemplo, patente de EE. UU. n.º 6.562.997). Además, los autores de la presente invención han observado que el ácido benzoico se autogenera durante la oxidación de para-xileno a tasas que son bastante importantes en relación con su formación de impurezas, tales como tolueno y etilbenceno, encontradas comúnmente en la alimentación del compuesto 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 que se refiere a la presencia de compuesto oxidable aromático y en lo relativo a los productos intermedios de reacciones 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 primario a velocidades sustancialmente mayores que su presencia en el disolvente reciclado; y la tasa de consumo de estos compuestos en el medio de reacción primario es suficientemente 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 un grado limitado junto con grandes cantidades de disolvente. Cuando este disolvente evaporado sale del reactor como parte del gas residual y se condensa para su recuperación como disolvente reciclado, una porción

- 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 salida de la suspensión de un medio de reacción de oxidación de para-xileno, este disolvente recuperado contendrá una concentración similar de ácido para-toluico disuelto a la presente en el punto de retirada del medio de reacción. Aunque puede ser importante
- 5 limitar la concentración estática de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción, véase a continuación, no es necesario regular por separado el ácido para-toluico en esta porción de disolvente reciclado debido a su relativamente buena solubilidad y a su bajo caudal másico con respecto a la creación de ácido para-toluico en el medio de reacción. De forma similar, 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
- 10 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 aparece en la oxidación parcial de xileno de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención. Sorprendentemente, los autores de la invención han
- 15 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 primario 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
- 20 suministra conjuntamente a velocidades de más de 2 gramos de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 kilogramo de para-xileno, muy por encima de la presencia natural en disolvente reciclado, a pesar de que en otras fuentes se ha referido como un tóxico importante en un medio de reacción similar (véase, por ejemplo, W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) p. 81).
- 25 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 primario durante el transcurso de un periodo de tiempo establecido, preferentemente un día, más preferentemente una hora y con la máxima preferencia un minuto. Por ejemplo, si una
- 30 alimentación de disolvente circula sustancialmente de forma continua con una composición de 40 ppmp de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 7 kilogramos por minuto, una segunda alimentación de disolvente circula sustancialmente de forma continua con una composición de 2.000 ppmp de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 10 kilogramos por minuto, y no existen otras corrientes de disolventes de alimentación que entren en el medio de reacción primario, y después la composición media en peso agregada de la alimentación de disolvente se calcula
- 35 como $(40 * 7 + 2.000 * 10) / (7 + 10) = 1.193$ ppmp de ácido isoftálico. Es significativo el hecho de que el peso de cualquier alimentación del compuesto aromático o de cualquier alimentación de oxidante que tal vez estén mezcladas con la alimentación de disolvente antes de entrar en el medio de reacción primario no se consideren en el cálculo de la composición media en peso agregada de la alimentación de disolvente.
- 40 La Tabla 1, mostrada a continuación, recoge los valores preferidos para ciertos componentes en la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción primario. Los componentes de la alimentación de disolvente enumerados en la Tabla 1 son los siguientes: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA),
- 45 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
- 50 Tabla 1 mostrada a continuación proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en la alimentación de disolvente para oxidación primaria de acuerdo con una realización de la presente invención. Los intervalos de impurezas de acuerdo con la presente invención son como se definen en la reivindicación 1.

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

Identificación del componente	Ctd. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La ctd. más preferida (ppmp)
4-CBA	<1.200	30-600	60-300
4,4'-DCS	<3	<2	<1
2,6-DCA	<6	0,1-3	0,2-1
2,6-DCF	<20	0,1-10	0,5-5
2,7-DCF	<10	0,1-5	0,5-2
3,5-DCF	<10	<5	<2
9F-2CA	<10	0,1-5	0,5-2
9F-4CA	<5	<3	<1
Fluorenonas totales	<40	<20	1-8
4,4'-DCB	<45	<15	0,5-5
2,5,4'-TCB	<45	0,1-15	0,5-5
PA	<1.000	15-400	40-150
IPA	2.500	40-1.200	120-400
BA	<4.500	50-1.500	150-500
TMA	<1.000	15-400	40-150
2,6-DCBC	<40	<20	<5
4,4'-DCBZ	<40	<20	<5
4,4'-DCBP	<40	<20	<5
2,5,4'-TCBP	<40	<20	0,5-5
TPA	<9.000	200-6.000	400-2.000
Sólidos precipitados a 20 °C	<9.000	200-6.000	600-2.000
Ácidos carboxílicos aromáticos totales que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos	<18.000	300-9.000	450-3.000

Muchas otras impurezas aromáticas están también presentes normalmente en disolvente reciclado, que varía generalmente en niveles todavía inferiores y/o en proporción con uno o más de los compuestos aromáticos divulgados.

- 5 Los procedimientos para controlar los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrán típicamente otras impurezas aromáticas en niveles adecuados.

- 10 Cuando se usa bromo en el medio de reacción, se conoce la existencia de un gran número de formas iónicas y orgánicas en un equilibrio dinámico. Estas diversas formas de bromo tienen diferentes características de estabilidad una vez que dejan el medio de reacción y pasan a través de diversas operaciones unitarias concernientes 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 formando ácido 4-hidroximetilbenzoico y bromuro de hidrógeno. En la presente invención, es preferible que al menos aproximadamente el 40 % en peso, más preferible que al menos aproximadamente el 60 % en peso, y con la máxima preferencia que al menos aproximadamente el 80 % en peso de la masa total de bromo presente en la alimentación de disolvente agregado al medio de reacción primario se encuentre en una o más de las siguientes formas químicas: bromo iónico, ácido alfa-bromo-para-toluico, y ácido bromoacético.

- 20 Aunque la importancia y el valor de controlar la pureza media en peso agregada de la alimentación de disolvente en los intervalos deseados divulgados de la presente invención no se ha descubierto y/o divulgado anteriormente, los medios adecuados para controlar la pureza de la alimentación de disolvente pueden reunirse a partir de diversos procedimientos ya conocidos en la técnica. En primer lugar, cualquier disolvente evaporado del medio de reacción primario es típicamente de pureza adecuada siempre que el líquido o los sólidos del medio de reacción no sean arrastrados junto con el disolvente evaporado. La alimentación de gotas de disolvente de reflujo en el gas desprendido que se desacopla del espacio por encima del medio de reacción primario, tal como se describe en la presente memoria

descriptiva, limita de forma apropiada dicho arrastre; y el disolvente reciclado de pureza adecuada con respecto al compuesto aromático puede condensarse a partir de dicho gas desprendido. En segundo lugar, la más difícil y costosa purificación de la alimentación de disolvente reciclado se refiere normalmente al disolvente tomado del medio de reacción primario en forma líquida y al disolvente que posteriormente entra en contacto con las fases líquida y/o sólida del medio de reacción primario retirado del recipiente de reacción (por ejemplo, disolvente reciclado obtenido de un filtro en el que se concentran y/o lavan los sólidos, disolvente reciclado obtenido de una 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 divulgaciones anteriores. Con respecto al control de que los sólidos precipitados en disolvente reciclado estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control adecuados incluyen, pero sin limitación, sedimentación gravimétrica, filtración mecánica usando tela de filtro en filtros de cinta rotatorios y filtros de tambor rotatorios, filtración mecánica usando medio de filtro estacionario en recipientes de presión, hidrociclones y centrífugas. Con respecto al control para que las especies aromáticas disueltas en disolvente reciclado estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control incluyen, pero no se limitan a, los divulgados en la patente de EE. UU. n.º 4.939.297 y la publ. de sol. de pat. de EE. UU. n.º 2005-0038288. Sin embargo, ninguna de estas invenciones anteriores descubrieron ni divulgaron los niveles preferidos de pureza en la alimentación de disolvente agregada tal como se divulga en la presente memoria. 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 primario.

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 TPA purificado usado para la producción de polímeros. Además, es conocido que estas especies son relativamente más solubles en muchos disolventes y pueden retirarse ventajosamente del TPA purificado por procedimientos de cristalización. Sin embargo, a partir de una realización divulgada en la presente memoria, es conocido ahora que el control del nivel de varias especies aromáticas relativamente solubles, lo que incluye en particular ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico, en la fase líquida del medio de reacción primario 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 de oxidante y de compuesto aromático.

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

En la determinación de los intervalos preferidos de impurezas en la alimentación de compuesto aromático son relevantes muchos factores. Cualquier impureza en la alimentación se traduce probablemente en una pérdida directa de rendimiento y en un coste de purificación del producto si los requisitos de pureza del producto oxidado son suficientemente estrictos (por ejemplo, en un medio de reacción para oxidación parcial de para-xileno, el tolueno y el etilbenceno presentes típicamente en para-xileno de pureza comercial conducen a ácido benzoico, y este ácido benzoico se retira en gran medida de la mayoría de TPA comerciales). Cuando el producto de oxidación parcial de una impureza de la alimentación participa en reacciones adicionales, se vuelven apropiados factores distintos que la simple pérdida de rendimiento y la retirada cuando se considera la magnitud del coste de purificación de la alimentación en que se incurre (por ejemplo, en un medio de reacción para oxidación parcial de para-xileno, el etilbenceno conduce a ácido benzoico y el ácido benzoico conduce posteriormente a un ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente coloreado, a ácido isoftálico, a ácido ftálico y a un aumento de los óxidos de carbono, entre otros). Cuando el medio de reacción autogenera cantidades adicionales de una impureza por mecanismos químicos no relacionados directamente con las impurezas de la alimentación, el análisis se hace incluso 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 mismo). Además, el procesamiento más adelante del ácido policarboxílico 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 posteriores (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, y col.) puede ser el mismo, puede ser diferente entre sí y puede ser diferente de los requisitos de retirada de una impureza en gran medida no relacionada (p.ej., el producto de oxidación incompleta 4-CBA en la oxidación de para-xileno a TPA).

Se prefieren los siguientes intervalos de pureza de la alimentación descrita de para-xileno donde el para-xileno se

5 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 postoxidación para la retirada de las impurezas del medio de reacción distintas del oxidante y el disolvente (por ejemplo, metales catalizadores). Estos intervalos siguen siendo más preferidos en los procedimientos de producción de TPA que retiran 4-CBA adicional del 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, mediante procedimientos de hidrogenación para convertir 4-CBA en ácido para-toluico, que se separa entonces por procedimientos de cristalización parcial). Estos intervalos son los más preferidos en procedimientos de producción de TPA que retiran 4-CBA adicional de CTA mediante procedimientos de digestión oxidativa para convertir 4-CBA en TPA.

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

TABLA 2 - Componentes de alimentación de para-xileno impuro para oxidación primaria

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

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

20 Los expertos en la materia reconocerán ahora que las impurezas anteriores dentro del 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, alimentar 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 funciona con aproximadamente el 33 % en peso de sólidos en el medio de reacción. Este valor se compara con una entrada desde la cantidad superior del intervalo más preferido para ácido isoftálico en disolvente reciclado de 400 ppmp que, después de permitir la evaporación típica del disolvente para enfriar el medio de reacción, se eleva a aproximadamente 1.200 ppmp de ácido isoftálico en la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, es la acumulación de productos de oxidación parcial con el tiempo en el disolvente reciclado lo que representa el impacto más probable de las impurezas de meta-xileno, orto-xileno, etilbenceno y tolueno en la alimentación de para-xileno impuro. Por consiguiente, se prefiere mantener los intervalos anteriores de impurezas en la alimentación de para-xileno impuro durante al menos la mitad de cada día de funcionamiento de cualquier medio de reacción de oxidación parcial en una unidad de fabricación 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 ponderadas en masa de la composición de alimentación de para-xileno impuro están dentro de los intervalos preferidos durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento.

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

50 Cuando la corriente de alimentación que contiene xileno contiene impurezas seleccionadas, tales como etil-benceno y/o tolueno, la oxidación de estas impurezas puede generar ácido benzoico. Tal como se usa en la presente memoria, 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 la presente memoria descriptiva, una parte del ácido benzoico producida durante la oxidación

- de xileno se obtiene del xileno en sí. Esta producción de ácido benzoico a partir de xileno es distinta además a cualquier porción de producción de ácido benzoico que pueda 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 diversos productos de oxidación intermedios de xileno se descarbonilan (pérdida de monóxido de carbono) o se descarboxilan (pérdida de dióxido de carbono) espontáneamente para producir así radicales arilo. Estos radicales arilo pueden sustraer entonces un átomo de hidrógeno de una de las muchas fuentes disponibles en el medio de reacción y producen ácido benzoico autogenerado. Con independencia del mecanismo químico, el término «ácido benzoico autogenerado», tal como se usa en la presente memoria, denotará ácido benzoico derivado del xileno durante la oxidación de xileno.
- 10 Como también se divulga en la presente memoria descriptiva, cuando el para-xileno se oxida para producir ácido tereftálico (TPA), la producción de ácido benzoico autogenerado provoca pérdida de rendimiento de para-xileno y pérdida de rendimiento de oxidante. Además, la presencia de ácido benzoico autogenerado en la fase líquida del medio de reacción guarda correlación con el aumento de muchas reacciones secundarias indeseables, lo que incluye en particular la generación de compuestos altamente coloreados denominados monocarboxifluorenonas. 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. Por tanto, 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 afectan al consumo de ácido benzoico, con factores concernientes a otras cuestiones de selectividad de reacción y con el enfoque económico global.

- Los autores de la invención han descubierto que la autogeneración de ácido benzoico puede controlarse en niveles bajos mediante la selección apropiada, por ejemplo, de la temperatura, la distribución del xileno y la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción durante la oxidación. Sin desear verse limitado por ninguna teoría, las menores temperaturas y la mejora en la disponibilidad de oxígeno parecen suprimir las tasas de descarbonilación y/o descarboxilación, evitando así el aspecto de la pérdida de rendimiento del ácido benzoico autogenerado. Una suficiente disponibilidad de oxígeno parece dirigir los radicales arilo hacia otros productos más benignos, en particular ácidos hidroxibenzoicos. La distribución de xileno en el medio de reacción puede afectar también al equilibrio entre la conversión de los radicales arilo en ácido benzoico o en ácidos hidroxibenzoicos. Con independencia de los mecanismos químicos, los autores de la invención han descubierto condiciones de reacción que, aunque suficientemente ligeras para reducir la producción de ácido benzoico, son suficientemente intensas para oxidar una alta fracción de la producción de ácido hidroxibenzoico en monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, que se eliminan fácilmente del producto de ácido policarboxílico.
- 35 En una realización preferida, el reactor de oxidación está configurado y accionado de tal manera que la formación de ácido benzoico autogenerado se reduce al mínimo y la oxidación de ácidos hidroxibenzoicos en monóxido de carbono y/o dióxido de carbono se eleva al máximo. Cuando el reactor de oxidación se emplea para oxidar el para-xileno a ácido tereftálico, se prefiere que el para-xileno constituya al menos aproximadamente el 50 % en peso del xileno total en la corriente de alimentación introducida en el reactor. Más preferentemente, el para-xileno constituye al menos aproximadamente el 75 % en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Aún más preferentemente, el para-xileno constituye al menos el 95 % en peso del xileno total en la corriente de alimentación. Lo más preferentemente, el para-xileno constituye sustancialmente todo el xileno total en la corriente de alimentación.

- Cuando el reactor se emplea para oxidar el para-xileno en ácido tereftálico, se prefiere que la tasa de producción de ácido tereftálico se eleve al máximo, mientras que la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado se reduce al mínimo. Preferentemente, la relación entre la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico y la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico autogenerado es de al menos aproximadamente 500:1, más preferentemente al menos aproximadamente 1.000:1 y lo más preferentemente al menos 1.500:1. Tal como se verá a continuación, 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, debido a que estas bajas concentraciones suprimen a tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten el ácido benzoico en otros compuestos.

- 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 a continuación, 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, debido a que estas bajas concentraciones suprimen a tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten el ácido benzoico en otros compuestos.

Tal como se describe en la presente memoria descriptiva, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción de 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 la presente memoria descriptiva, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento en la formación de gases de óxidos de carbono, cuya formación representa una pérdida de rendimiento en el oxidante y en los compuestos aromáticos y/o el disolvente. Además, se divulga ahora que los autores de la invención han descubierto que una porción considerable de este aumento en la formación de otros compuestos aromáticos y de óxidos de carbono deriva de reacciones que convierten parte de las moléculas del ácido benzoico mismas, en contraste con el ácido benzoico que cataliza otras reacciones sin ser consumido él mismo. Por consiguiente, la «generación neta de ácido benzoico» se define en la presente memoria 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 aumenta en la fase líquida del medio de reacción, medida cuando otras condiciones de reacción que comprenden temperatura, disponibilidad de oxígeno, STR y actividad de reacción se mantienen apropiadamente constantes. Por tanto, cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es suficientemente alta, tal vez debido a una concentración elevada de ácido benzoico en disolvente reciclado, entonces la conversión de moléculas de ácido benzoico en otros compuestos, incluidos los óxidos de carbono, puede volverse mayor o igual 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 volverse 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 con equilibrio apropiado de la supresión de impurezas aromáticas perjudiciales, por una parte, frente a la producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, colectivamente óxidos de carbono (COx), por otra. Estos óxidos de carbono salen normalmente del recipiente de reacción en el gas desprendido, y corresponden a la pérdida destructiva de disolvente y de compuesto 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 alta creación de impurezas aromáticas perjudiciales, tal como se describe a continuación, y el bajo nivel global de conversión global son inevitablemente demasiado bajos para tener utilidad económica. Los autores de la invención han descubierto también límites superiores de óxidos de carbono por encima de los cuales la generación de óxidos de carbono sigue aumentando con escaso valor adicional proporcionado por la reducción en la generación de impurezas aromáticas perjudiciales.

Los autores de la invención han descubierto que la reducción de las concentraciones en fase líquida de la alimentación de compuesto aromático y de las especies intermedias aromáticas en un medio de reacción conduce a menores tasas de generación de impurezas perjudiciales durante la oxidación parcial del compuesto aromático. Estas impurezas perjudiciales incluyen anillos aromáticos acoplados y/o moléculas aromáticas que contienen más que el número deseado de grupos ácido carboxílico (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las impurezas perjudiciales 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 aún retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, en la oxidación de para-xileno las especies intermedias aromáticas comprenden para-tolualdehído, tereftaldehído, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzoico y ácido alfa-bromo-para-toluico). La alimentación del compuesto aromático y las especies intermedias aromáticas que conservan grupos hidrocarbilo no aromáticos, cuando están presentes en la fase líquida del medio de reacción, parecen conducir a impurezas perjudiciales de una forma semejante a la ya descrita en la presente memoria descriptiva para especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico).

En contra de esta necesidad de una mayor actividad de reacción para suprimir la formación de impurezas aromáticas perjudiciales durante la oxidación parcial del compuesto oxidable aromático, los autores de la invención han descubierto que el resultado esperado no deseable es un aumento en la producción de óxidos de carbono. Es importante comprender que estos óxidos de carbono representan una pérdida de rendimiento de compuesto 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 TPA también está sometido a sobreoxidación a óxidos de carbono cuando está presente en la fase líquida del medio

de reacción.

También es importante comprender que la presente invención se refiere a reacciones en la fase líquida del medio de reacción y a concentraciones del reactivo que contiene. Esto contrasta con algunas invenciones anteriores que se refieren directamente a la creación en forma sólida precipitada de un compuesto aromático que conserva grupos hidrocarbilo no aromáticos. Específicamente, para la oxidación parcial de para-xileno a TPA, algunas invenciones anteriores conciernen a la cantidad de 4-CBA precipitado en la fase sólida de CTA. Sin embargo, los presentes autores de la 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 tasa de reacción espaciotemporal de para-xileno, dependiendo de si la oxidación parcial se realiza en un autoclave bien mezclado o en un medio de reacción con escalonamiento 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 escalonado dependiendo de la tasa de reacción espaciotemporal de para-xileno con especificaciones similares por lo demás de temperatura, presión, catálisis y composición de disolvente. Además, el 4-CBA en la fase sólida CTA no parece contribuir a la formación de impurezas perjudiciales, y el 4-CBA en la fase sólida puede recuperarse y oxidarse en TPA de forma sencilla y con alto rendimiento (por ejemplo, mediante digestión oxidativa de la suspensión inicial tal como se describe en la presente memoria descriptiva); mientras que la eliminación de impurezas perjudiciales es bastante más difícil y costosa que la eliminación de 4-CBA de la fase sólida, y la producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento permanente. Por tanto, 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 para la oxidación parcial de xileno evaluar el nivel de actividad de reacción global usando la concentración en fase líquida de ácidos toluicos a media altura del medio de reacción, en la parte inferior del medio de reacción y en la parte superior del medio de reacción.

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

Además, los autores de la invención han descubierto que la solubilidad y la reactividad relativa del TPA deseado y la presencia de otras especies aromáticas disueltas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos introducen un punto de apoyo muy importante en este equilibrado de óxidos de carbono frente a impurezas perjudiciales. El producto deseado ácido carboxílico se disuelve típicamente en la fase líquida del medio de reacción, incluso 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 a niveles que oscilan entre aproximadamente mil ppmp y un exceso del 1 % en peso, aumentando la solubilidad al aumentar la temperatura. Aun cuando existan diferencias en las tasas de reacción hacia la formación de diversas impurezas perjudiciales 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 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 a TPA, si el TPA disuelto asciende a 7.000 ppmp en la fase líquida del medio de reacción en condiciones dadas, el ácido benzoico disuelto asciende a 8.000 ppmp, el ácido isoftálico disuelto asciende a 6.000 ppmp y el ácido ftálico disuelto asciende a 2.000 ppmp, entonces el valor hacia una rebaja adicional de los compuestos perjudiciales totales empieza a disminuir cuando se aumenta la actividad de reacción para suprimir la concentración en fase líquida de ácido para-toluico y 4-CBA por debajo de niveles similares. Es decir, la presencia y la concentración en la fase líquida del medio de reacción de especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos se altera muy poco al aumentar la actividad de reacción, y su presencia sirve para ampliar hacia arriba la región de disminución de retornos para reducir la concentración de productos intermedios de reacción con el fin de suprimir la formación de impurezas perjudiciales.

Por tanto, una realización proporciona intervalos preferidos de óxidos de carbono (monóxido de carbono y dióxido de carbono), limitados por el extremo inferior por la baja actividad de reacción y la excesiva formación de impurezas nocivas y por el extremo superior por pérdidas de carbono excesivas, pero a niveles menores que los descubiertos anteriormente y divulgados como comercialmente útiles. Por consiguiente, la formación de óxidos de carbono se controla preferentemente del modo siguiente. La relación de moles de óxidos de carbono totales producidos a moles

de compuesto aromático oxidable alimentados 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 de moles de dióxido de carbono producido a moles de compuesto aromático oxidable alimentados 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 de moles de monóxido de carbono producidos a moles de compuesto aromático oxidable alimentados 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 en el gas residual seco del reactor de oxidación está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 1,2 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,9 % en moles y lo más preferentemente en el intervalo de 0,30 a 0,8 % en moles. El contenido de monóxido de carbono en el gas residual seco del reactor de oxidación está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,6 % en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,5 % en moles, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,35 % en moles y lo más preferentemente en el intervalo de 0,18 a 0,28 % 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 perjudiciales. Otro factor es la mejora de la distribución de para-xileno y oxidante en el recipiente de reacción de acuerdo con divulgaciones 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 la presente memoria descriptiva para presión, temperatura, concentración de compuesto aromático en la fase líquida y oxidante en la fase gaseosa. Otros factores que posibilitan los niveles preferidos anteriores de óxidos de carbono son funcionar en las divulgaciones de la presente memoria preferidas para tasa de reacción espaciotemporal, presión, temperatura, composición de disolvente, composición del catalizador y geometría mecánica del recipiente de reacción.

Un posible beneficio de funcionar dentro 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 conservarse por encima del valor estequiométrico, tal como se calcula para la alimentación de 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 perjudiciales. Específicamente para el caso en que el xileno es la alimentación de compuesto aromático, la relación de alimentación de peso de oxígeno molecular a peso de 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 promediado en el tiempo de oxígeno molecular en el gas residual seco del reactor de oxidación está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 % en moles, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 % en moles y lo más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 3 % en moles.

Otro posible beneficio de funcionar dentro de 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. Este beneficio se evalúa usando la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que salen del medio de reacción dividida entre la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que entran en el medio de reacción durante un periodo continuo de tiempo, preferentemente una hora, más preferentemente un día y lo más preferentemente 30 días consecutivos. Se hace referencia a esta relación de aquí en adelante en la presente memoria como la «relación de supervivencia molar» para compuestos aromáticos a través del medio de reacción y se expresa como un porcentaje numérico. Si todos los compuestos aromáticos de entrada salen del medio de reacción como compuestos aromáticos, aunque principalmente en formas oxidadas de los compuestos aromáticos de entrada, entonces la relación de supervivencia molar tiene su valor máximo del 100 %. Si exactamente 1 de cada 100 moléculas aromáticas de entrada se convierte en óxidos de carbono y/u otras moléculas no aromáticas (por ejemplo, ácido acético) mientras pasan a través del medio de reacción, entonces la relación de supervivencia molar es del 99 %. Específicamente para el caso en que el xileno es la alimentación principal 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 %, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 98,5 a aproximadamente 99,8 % y lo más preferentemente en el intervalo de 99,0 a 99,7 %.

Otro aspecto implica de la presente descripción implica la producción de acetato de metilo en un medio de reacción que comprende ácido acético y uno o más compuestos oxidables aromáticos. Este acetato de metilo es relativamente volátil en comparación con el agua y el ácido acético y tiende por tanto a seguir al gas residual salvo que se emplee un enfriamiento adicional u otras operaciones unitarias para recuperarlo y/o destruirlo antes de liberar el gas residual de vuelta al ambiente. La formación de acetato de metilo representa por tanto un coste operativo y también un coste de capital. Tal vez el acetato de metilo se forme combinando primero un radical metilo, tal vez a partir de la descomposición de ácido acético, con oxígeno produciendo hidroperóxido de metilo, descomponiéndolo posteriormente para formar metanol y finalmente haciendo reaccionar el metanol producido con el ácido acético restante formando acetato de metilo. Con independencia de la ruta química, los autores de la invención han descubierto que cuando la producción de acetato de metilo está a una tasa demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono es también demasiado baja y la producción de impurezas aromáticas perjudiciales es demasiado alta. Si la producción de acetato de metilo tiene lugar a una velocidad demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono es también innecesariamente alta lo que conduce a pérdidas de rendimiento de disolvente, compuesto aromático y oxidante. Cuando se emplean las realizaciones preferidas divulgadas en la presente memoria, la relación de producción de moles de acetato de metilo producidos a moles de compuesto aromático oxidable alimentados 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 divulgados en la presente memoria o cuando la relación de supervivencia molar para los compuestos aromáticos está por encima de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria, la actividad de reacción debería aumentarse o la STR debería reducirse. Es un acelerante de la actividad la temperatura aumentada, dentro de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria. Es otro acelerante de la actividad la actividad catalítica aumentada, como se proporciona por la mezcla de productos químicos catalíticos y disolvente. Generalmente, aumentar las concentraciones de cobalto y/o bromo acelerará la actividad de reacción, si se están usando estos dentro de los intervalos preferidos en la presente memoria. Ajustar la concentración dentro del medio de reacción de otros componentes catalíticos y del agua puede usarse también para acelerar la actividad de reacción. La STR disminuye al disminuir la tasa de alimentación de compuesto aromático y/o al aumentar el volumen de medio de reacción.

Cuando la generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, su suma y/o acetato de metilo es mayor que los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria y/o cuando la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos está por debajo de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria, las acciones de control preferibles incluyen la reversión de las acciones anteriores, de nuevo dentro de los intervalos preferidos divulgados en la presente memoria. Los autores de la invención señalan que es particularmente provechoso elevar la STR lo más posible en los intervalos de la presente memoria manteniendo una buena calidad de oxidación medida por las impurezas perjudiciales en el CTA y en el medio de reacción. Los autores de la invención señalan de nuevo que es difícil mantener esta calidad de oxidación a una STR tan alta, y que se requiere una atención muy cuidadosa con respecto a lo siguiente: a la dispersión de la alimentación tras entrar el medio de reacción, a la calidad de aireación a lo largo del medio de reacción, a la desaireación tras salir del medio de reacción, a la STR de oxígeno y oxígeno disuelto a lo largo del medio de reacción, al oxidante en exceso que sale del medio de reacción, al gradiente espacial deseable de STR de oxígeno, al gradiente espacial deseable de concentración de compuesto aromático, al gradiente espacial deseable de concentración de oxidante, a la presión de cabecera, al gradiente espacial deseable de presión y a la temperatura preferida a mitad de altura del medio de reacción, y como se divulgan todos en la presente memoria. Como adición ulterior y para conseguir menos dióxido de carbono, monóxido de carbono y/o su suma y/o para aumentar la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos, los autores de la invención han descubierto que es útil suprimir dentro del medio de reacción la concentración de compuestos aromáticos solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (p. ej., ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico); esta supresión puede efectuarse usando una alimentación más pura de compuesto aromático y/o un disolvente más puro, especialmente dentro de los intervalos preferidos para cada uno como se divulgan en la presente memoria.

En un medio de reacción que oxida continuamente para-xileno a ácido tereftálico a la STR preferida divulgada en la presente memoria, se prefiere mantener la cantidad de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción 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 se mantiene preferentemente por encima de aproximadamente el 50 % en moles, más preferentemente por encima de aproximadamente el 90 % en moles, aún más preferentemente por encima de aproximadamente el 95 % en moles y lo más preferentemente por encima del 97 % en moles.

Como se comenta anteriormente, la suspensión inicial producida a través de oxidación primaria llevada a cabo de

acuerdo con una o más de las realizaciones descritas en la presente memoria es sorprendentemente superior y útil. Por ejemplo, la suspensión inicial preferida incluye un líquido inicial de concentración relativamente baja de impurezas importantes y esto reduce considerablemente la creación de otras impurezas aún más indeseables tal como se divulga en la presente memoria. Además, la composición de la suspensión inicial ayuda considerablemente al posterior
 5 procesamiento del 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 la presente memoria se usa para llevar a cabo la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico bruto (CTA), los perfiles espaciales de intensidad de reacción local, 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
 10 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 CTA básicas producidas mediante el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria. La FIG. 19A muestra las partículas de CTA básicas a una amplificación de 500 veces, mientras que la FIG. 19B amplía una de las partículas de CTA básicas y muestra esa partícula a una amplificación de
 15 2.000 veces. Como tal vez se ilustra mejor en la FIG. 19B, cada partícula de CTA básica está formada típicamente por un gran número de pequeñas subpartículas de CTA aglomeradas, dando así a la partícula de CTA básica un área superficial relativamente alta, alta porosidad, baja densidad y buena disolubilidad. A menos que se especifique otra cosa, las diversas propiedades del CTA de la invención, descritas a continuación, se miden usando una muestra
 20 representativa del CTA, en que la muestra representativa pesa al menos 1 g y/o está formada por al menos 10.000 partículas de CTA individuales. Las partículas de CTA básicas tienen típicamente un tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 40 a 90 micrómetros. Las subpartículas de CTA tienen típicamente un tamaño de partícula medio en el intervalo de
 25 aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 2 a 5 micrómetros. El área superficial relativamente alta de las partículas de CTA básicas ilustradas en las FIG. 19A y 19B puede cuantificarse usando el procedimiento de medida de áreas superficiales de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferentemente, las partículas de CTA básicas tienen una superficie de BET media de al menos aproximadamente 0,6 metros cuadrados por gramo
 30 (m^2/g). Más preferentemente, las partículas de CTA básicas 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 CTA básicas 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 BET, porosidad y solubilidad) de las partículas de base de CTA formadas por el proceso de oxidación optimizado de una realización preferida de la presente invención permiten la purificación de las partículas
 35 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 medio de partículas proporcionados anteriormente se determinaron usando microscopio de luz polarizada y análisis de imágenes. El equipo empleado en el análisis del tamaño de partículas incluía un microscopio
 40 óptico Nikon E800 con un objetivo 4x Plan Flour A.N. 0,13, una cámara digital Spot RT™ y un ordenador personal con el software de análisis de imágenes Image Pro Plus™ V4.5.0.19. El procedimiento de análisis del tamaño de partículas incluía 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)
 45 captura de diferentes imágenes para cada preparación de muestra (tamaño de campo = 3 x 2,25 mm; tamaño de píxel = 1,84 micrómetros/píxel); (5) realización de análisis de imagen con software Image Pro Plus™; (6) exportación de las medidas de las partículas a una hoja de cálculo; y (7) realización de caracterización estadística en la hoja de cálculo. La etapa (5) de «realización de análisis de imagen con el software Image Pro Plus™» incluía las subetapas de: (a) establecimiento del umbral de imagen para detectar partículas blancas sobre fondo oscuro; (b) creación de una imagen
 50 binaria; (c) ejecución de un filtro abierto de paso único para filtrar el ruido de píxeles; (d) medidas de todas las partículas en la imagen; y (e) comunicación del diámetro medio medido para cada partícula. El software Image Pro Plus™ define el diámetro medio de las partículas individuales como la longitud media en número de los diámetros de una partícula medida en intervalos de 2 grados y el paso a través del centroide de la partícula. La etapa 7 de «realización de caracterización estadística en la hoja de cálculo» comprende el cálculo del tamaño de partícula ponderado en volumen
 55 del modo siguiente. Se calcula el volumen de cada una de las n partículas en una muestra como si fueran esféricas usando $\pi/6 \cdot d_i^3$; multiplicando el volumen de cada partícula por su diámetro para encontrar $\pi/6 \cdot d_i^4$; sumando para todas las partículas de la muestra los valores de $\pi/6 \cdot d_i^4$; sumando los volúmenes de todas las partículas de la muestra y calculando el diámetro de partícula ponderado en volumen como la suma en las n partículas de la muestra de ($\pi/6 \cdot d_i^4$) dividida entre la suma en las n partículas de la muestra de ($\pi/6 \cdot d_i^3$). Tal como se usa en la presente
 60 memoria descriptiva, «tamaño de partícula medio» se refiere al tamaño de partícula medio ponderado en volumen determinado de acuerdo con el procedimiento de prueba descrito anteriormente; y también se refiere como D(4,3).

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

Además, la etapa 7 comprende la determinación del tamaño de partículas para el cual varias fracciones del volumen total de muestra son menores. Por ejemplo, D(v,0.1) es el tamaño de partícula para el cual el 10 % del volumen total de muestra es menor y el 90 % es mayor; D(v,0.5) es el tamaño de partícula para el cual la mitad del volumen de la muestra es mayor y la mitad es menor; D(v,0.9) es el tamaño de partícula para el cual el 90 % del volumen total de la muestra es menor; y así sucesivamente. Además, la etapa 7 comprende el cálculo del valor de D(v,0.9) menos D(v,0.1), que en la presente memoria 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 entre D(4,3), que en la presente memoria 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 mide anteriormente esté en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 65 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 55 micrómetros y con la máxima preferencia en el intervalo de 25 a 45 micrómetros. Es preferible que el D(v,0.5) de las partículas de CTA tal como se mide anteriormente esté en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 30 a 70 micrómetros. Es preferible que el D(v,0.9) de las partículas de CTA tal como se mide anteriormente esté en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 130 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 50 a 110 micrómetros. Es preferible que la dispersión relativa del tamaño de partícula esté en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0, más 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 BET proporcionados anteriormente fueron medidos con Micromeritics ASAP2000 (disponible en Micromeritics Instrument Corporation de Norcross, GA). En la primera etapa del procedimiento de medida, se pesó una muestra de 2 a 4 g de las partículas y se secó a vacío a 50 °C. Se colocó entonces 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 exponiendo la muestra a volúmenes conocidos de gas nitrógeno y midiendo el descenso de presión. Las presiones de equilibrio estaban apropiadamente en el intervalo de P/P₀= 0,01-0,20, donde P es la presión de equilibrio y P₀ es la presión de vapor del nitrógeno líquido a 77 °K. Se representó entonces la isoterma resultante de acuerdo con la siguiente ecuación de BET:

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

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

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

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

Como se alude anteriormente, el CTA producido mediante el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria exhibe propiedades de disolución superiores frente al CTA convencional elaborado mediante otros procedimientos. Esta tasa de disolución potenciada 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 velocidad de disolución de CTA.

La velocidad de disolución de una cantidad conocida de sólidos en una cantidad conocida de disolvente en una mezcla agitada puede medirse mediante diversos protocolos. Tal como se usa en la presente memoria, un procedimiento de medida denominado «prueba de disolución con el tiempo» se define del modo siguiente. A lo largo de toda la prueba de disolución con el tiempo, se usa una presión ambiental de aproximadamente 0,1 megapascuales. La temperatura ambiental usada a lo largo de toda la prueba de disolución con el tiempo es de aproximadamente 22 °C. Además, los sólidos, el disolvente y todo el aparato de disolución están totalmente equilibrados térmicamente a esta temperatura antes de iniciar la prueba, y no existe un calentamiento o enfriamiento apreciable del vaso de precipitado o de su

contenido durante el periodo de tiempo de disolución. Se coloca una parte de disolvente de calidad analítica HPLC nuevo de tetrahidrofurano (> 99,9 % de pureza), y después THF, que mide 250 gramos en un vaso de precipitado de vidrio de 400 mililitros alto KIMAX limpio (Kimble® número de pieza 14020, Kimble / Kontes, Vineland, NJ), que está sin aislar, de lado liso y generalmente de forma cilíndrica. Se coloca una barra de agitación magnética recubierta con Teflón (VWR número de pieza 58948-230, aproximadamente 2,54 cm de longitud con 0,95 cm de diámetro, sección transversal octogonal, VWR International, West Chester, PA 19380) en el vaso de precipitados, donde se asienta en el fondo de forma natural. Se agita la muestra usando un agitador magnético multipunto 15 Variomag® (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemania) establecido 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 sólida de partículas de TPA bruto o purificado que asciende a 250 miligramos en una bandeja de pesada de muestras no adherente. En el tiempo 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 realiza apropiadamente, el THF humidifica muy rápidamente los sólidos y forma una suspensión diluida y bien agitada en 5 segundos. Posteriormente, se obtienen muestras de esta mezcla en los siguientes tiempos, medidos en minutos desde t= 0: 0,08, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00, 15,00 y 30,00. Cada pequeña muestra se extrae de la mezcla diluida y bien agitada usando una jeringa desechable nueva (Becton, Dickinson and Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Inmediatamente después de la retirada del vaso de precipitado, se evacúan con rapidez aproximadamente 2 mililitros de muestra de líquido transparente mediante un nuevo filtro de jeringa no usado (25 mm de diámetro, 0,45 micrómetros, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) en un nuevo vial de muestras de vidrio etiquetado. La duración de cada llenado de la jeringa, colocación del filtro y descarga en un vial de muestras es correctamente menor de 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 diana. 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 analiza en las dieciséis muestras la cantidad de TPA disuelto usando un procedimiento HPLC-DAD generalmente tal como se describe en otro lugar de esta divulgación. Sin embargo, en la presente prueba, los patrones de calibrado y los resultados comunicados se basan ambos en miligramos de TPA disuelto por gramo de disolvente THF (de aquí en adelante en la presente memoria, «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 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 mediante el sistema de oxidación primario mejorado descrito en la presente memoria se somete a la prueba de disolución con el tiempo descrita anteriormente, se prefiere que una muestra tomada un minuto después de t= 0 se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 500 ppm en THF, más preferentemente a al menos 600 ppm en THF. Para una muestra tomada dos minutos después de t= 0, se prefiere que el CTA de acuerdo con la presente invención se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 700 ppm en THF, más preferentemente a al menos 750 ppm en THF. Para una muestra tomada cuatro minutos después de t= 0, se prefiere que el CTA de acuerdo con la presente invención se disuelva a una concentración de al menos aproximadamente 840 ppm en THF, más preferentemente a al menos 880 ppm en THF.

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

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

t= tiempo en unidades de minutos;
 S= solubilidad, en unidades de ppm en THF, en el tiempo 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).

Cuando se prueba el CTA producido mediante el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente

memoria 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.

- 5 Las FIG. 20A y 20B ilustran una partícula de CTA convencional formada por un proceso de oxidación convencional a alta temperatura en un reactor en depósitos en agitación continua (CSTR). La FIG. 20A muestra la partícula de CTA convencional con una amplificación de 500 veces, mientras que la FIG. 20B lo amplía y muestra la partícula de CTA con una amplificación 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 mediante el sistema de oxidación primaria mejorado descrito en la presente memoria. De hecho, el CTA convencional representado en las FIG. 20A y 20B tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 205 micrómetros y un área superficial de BET de aproximadamente 0,57 m²/g.
- 15 El CTA producido por 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), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totales incluyendo otras fluorenonas no enumeradas individualmente (fluorenonas totales), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), 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 a continuación proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en CTA. Los intervalos para las impurezas de acuerdo con la presente invención son como se definen en la reivindicación 1.
- 25

TABLA 3 - Impurezas de CTA iniciales

Identificación de impurezas	Ctd. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La ctd. más preferida (ppmp)
4-CBA	<15.000	100-8.000	400-2.000
4,4'-DCS	<12	<6	<3
2,6-DCA	<9	<6	<2
2,6-DCF	<100	2-50	5-25
2,7-DCF	<30	<15	<5
3,5-DCF	<16	<8	<2
9F-2CA	<16	<8	<4
9F-4CA	<8	<4	<2
Fluorenonas totales	<100	2-60	4-35
4,4'-DCB	<64	1-32	2-8
2,5,4'-TCB	<24	<12	<8
PA	<200	3-100	5-50
IPA	<800	10-400	20-200
BA	<600	5-300	15-100
TMA	<800	10-400	20-200
PTAC	<2.000	10-1.000	50-500
2,6-DCBC	<64	<32	<8
4,4'-DCBZ	<12	<8	<4
4,4'-DCBP	<40	<30	<20
2,5,4'-TCBP	< 32	< 16	< 4

- Además, se prefiere que el CTA tenga un contenido de color reducido con respecto al CTA producido mediante procedimientos y aparatos convencionales, en particular los que emplean disolvente reciclado. Por tanto, se prefiere que el CTA tenga una transmitancia porcentual a 340 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente 25 %, más preferentemente de al menos aproximadamente 50 %, aún más preferentemente de al menos aproximadamente 60 % y lo más preferentemente de al menos 70 %. Se prefiere además que el CTA tenga una transmitancia porcentual a 400 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente 88 %, más preferentemente de al menos aproximadamente 90 % y lo más preferentemente de al menos 92 %.
- 10 La prueba de la transmitancia porcentual proporciona una medida de las impurezas coloreadas de absorción de luz presentes en TPA o CTA. Tal como se usa en la presente memoria, la prueba hace referencia a medidas realizadas en una porción de una solución preparada disolviendo 2,00 gramos de TPA o CTA sólido seco en 20,0 mililitros de dimetilsulfóxido (DMSO), de calidad analítica o mejor. Una porción de esta solución se coloca entonces en una celda de flujo semimicro Hellma, PN 176.700, que está compuesta de cuarzo y tiene un camino óptico 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 celda 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, incluyendo pero sin limitación la celda 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 particularmente útiles para discriminar el TPA puro de muchas de las impurezas encontradas típicamente en el mismo.
- 15 A continuación, en la Tabla 4 se proporcionan los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la suspensión inicial (sólido inicial+ líquido inicial) extraída del reactor/zona de oxidación primaria.
- 25

TABLA 4 - Impurezas de la suspensión inicial

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

- 30 Estas composiciones preferidas para la suspensión inicial comprenden la composición preferida de la fase líquida del medio de reacción mientras que evitan de forma útil las dificultades experimentales relativas a la precipitación de los componentes de fase líquida adicionales de los componentes en fase sólida del medio de reacción durante el muestreo

del medio de reacción, la separación de líquidos y sólidos y el desplazamiento en las condiciones analíticas.

En la fase de suspensión del medio de reacción y en el CTA del medio de reacción están presentes también normalmente muchas otras impurezas aromáticas, que varían generalmente a niveles todavía inferiores y/o en proporción con uno o más de los compuestos aromáticos divulgados. El control de los compuestos aromáticos divulgados en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas aromáticas en niveles adecuados. Se posibilitan estas composiciones ventajosas para la suspensión inicial y para el CTA sólido tomado directamente de la suspensión inicial al funcionar con realizaciones de la invención divulgadas en la presente memoria para la oxidación parcial de para-xileno a PTA.

10

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

20

La medida de la concentración de los componentes de bajo nivel en el disolvente, el disolvente reciclado, el CTA, la suspensión inicial y el PTA se efectúa usando procedimientos de cromatografía líquida. Se describen ahora dos realizaciones intercambiables.

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

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

La FIG. 21 ilustra un proceso convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). En el procedimiento de PTA convencional, se oxida para-xileno parcialmente en un reactor de oxidación primaria de alta temperatura con agitación mecánica (700). Se extrae una suspensión inicial que comprende CTA del reactor (700) y se purifica entonces en un sistema de purificación (702). El producto de PTA del sistema de purificación (702) se introduce en un sistema de separación (706) para la separación y el secado de las partículas de PTA. El sistema de purificación (702) representa una gran porción de los costes asociados con la producción de partículas de PTA mediante 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 porción sustancial del agua madre 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 entonces a tres etapas de cristalización en los recipientes de cristalización (704a,b,c), seguido por separación de PTA en el sistema de separación (706).

La FIG. 22 ilustra un procedimiento mejorado para producir PTA que emplea un reactor de oxidación primaria (800) configurado y funcionando de acuerdo con una realización. Se extrae del reactor (800) una suspensión inicial que comprende partículas sólidas de CTA y agua madre líquida. Típicamente, la suspensión inicial puede contener en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de partículas de CTA sólidas, siendo el resto agua madre líquida. Las partículas de CTA sólidas presentes en la suspensión inicial contienen típicamente al menos aproximadamente 400 ppmp de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), más típicamente al menos aproximadamente 800 ppmp de 4-CBA y lo más típicamente en el intervalo de 1.000 a 15.000 ppmp de 4-CBA. La suspensión inicial extraída

del reactor (800) se introduce en 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), produciendo así partículas de ácido tereftálico sólido más puro que comprende menos de aproximadamente 400 ppmp de 4-CBA, más preferentemente menos de aproximadamente 250 ppmp de 4-CBA y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 200 ppmp de 4-CBA.

El sistema de purificación (802) del sistema de producción de PTA ilustrado en la FIG. 22 proporciona una serie de ventajas con respecto al sistema de purificación (802) del sistema del estado de la técnica ilustrado en la FIG. 21. Preferentemente, el sistema de purificación (802) incluye generalmente un sistema de intercambio de aguas madre (806), un digestor (808) y un único cristalizador (810). En el sistema de intercambio de aguas madre (806), al menos aproximadamente el 50 % en peso del agua madre presente en la suspensión inicial es reemplazado por un disolvente de reemplazo reciente, proporcionando así una suspensión de intercambio de disolvente que comprende las partículas de CTA y el disolvente de reemplazo. La suspensión de intercambio de disolventes que sale del sistema de intercambio de aguas madre (806) se introduce en el digestor (o reactor de oxidación secundaria) (808). En el digestor (808) se efectúa una reacción de oxidación secundaria a temperaturas ligeramente mayores que las 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 impurezas en las partículas de CTA que quedan a disposición para oxidación en el digestor (808) sin requerir la disolución completa de las partículas de CTA en el digestor (808). Por tanto, la temperatura en el digestor (808) puede ser menor que en muchos procedimientos similares del estado de la técnica. La oxidación secundaria llevada a cabo en el digestor (808) reduce preferentemente la concentración de 4-CBA en el CTA a 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 de al menos aproximadamente 10 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor de columna de burbujas 800, más preferentemente aproximadamente 20 a aproximadamente 80 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800) y con la máxima preferencia 30 a 50 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor (800). La temperatura de oxidación secundaria está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 240 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 180 a aproximadamente 220 °C y lo más preferentemente en el intervalo de 190 a 210 °C. El producto purificado del digestor (808) requiere solo una única etapa de cristalización en el cristalizador (810) antes de la separación en el sistema de separación (804).

Las partículas de CTA con la morfología preferida divulgada en la presente memoria son útiles especialmente 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 un amplio intervalo de otros postprocedimientos que implican la disolución y/o la reacción química de las partículas. Estos postprocedimientos adicionales incluyen, pero sin limitación, la reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo formando compuestos de éster, especialmente la reacción de CTA con metanol formando tereftalato de dimetilo y ésteres de impurezas; la reacción con al menos un diol formando compuestos de monómeros y/o polímeros de ésteres, especialmente la reacción de CTA con etilenglicol formando poli(tereftalato de etileno) (PET); y la disolución total o parcial en disolventes incluyendo, pero sin limitación, agua, ácido acético y N-metil-2-pirrolidona, que puede incluir su procesamiento adicional incluyendo, pero sin limitación, reprecipitación de un ácido tereftálico más puro y/o reducción química selectiva de grupos carbonilo distintos de los grupos ácido carboxílico. Se incluye en particular 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.

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

En las realizaciones ilustradas en las FIG. 23 y 24, se prefiere llevar a cabo los pasos de oxidación primaria (900) y (910) en un reactor de oxidación configurado y funcionando de acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente para las configuraciones del reactor de oxidación ilustradas en las FIG. 1-11. El paso de oxidación primaria (930) de la FIG. 25 emplea preferentemente un reactor que está configurado y funciona de acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente para configuraciones del sistema reactor ilustradas en las FIG. 12-14. El paso de oxidación primaria (950) y el paso de digestión oxidativa de extracción lateral (952) de la FIG. 26 se llevan a

cabo preferentemente en un sistema reactor configurado y funcionando de acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente con 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 paso de digestión oxidativa donde al menos una porción de la suspensión inicial producida por la oxidación primaria se somete a purificación por digestión oxidativa. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «digestión oxidativa» denota oxidación de una suspensión que contiene un ácido policarboxílico producido mediante oxidación primaria. Preferentemente, se lleva a cabo la oxidación digestiva en condiciones que permitan la disolución y reprecipitación continua de las partículas de ácido policarboxílico. En una realización de la presente invención, descrita con más detalle a continuación, se lleva a cabo la digestión oxidativa en un único reactor/zona de digestión (p. ej., paso de digestión oxidativa (902) de la FIG. 23). En otra realización de la presente invención, descrita con más detalle a continuación, se lleva a cabo la digestión oxidativa en dos reactores/zonas de digestión (p. ej., pasos de digestión oxidativa (912) y (914) de la FIG. 24, pasos de digestión oxidativa (934) y (938/940) de la FIG. 25 y pasos de digestión oxidativa (952) y (954) de la FIG. 26). En una realización alternativa de la presente invención, puede reemplazarse uno o más pasos de digestión oxidativa por uno o más pasos de cristalización (p. ej. en la FIG. 24, la etapa de cristalización (916) podría reemplazar al paso de digestión oxidativa tardía (914)). Estos pasos de cristalización se llevan a cabo preferentemente de la misma manera que los pasos de digestión oxidativa que reemplazan, excepto porque no se añade oxígeno molecular al paso o pasos de cristalización. Típicamente, el espacio de vapor y efluente gaseoso, si los hubiera, del paso o pasos de cristalización contienen menos de aproximadamente 0,001 % en moles de oxígeno molecular.

En una realización, se prefiere suministrar al menos aproximadamente un 10, 50, 90 o 95 % del sólido inicial extraído de la oxidación primaria a digestión oxidativa en menos de aproximadamente 32, 8, 2 o 0,5 minutos después de extraerse de la oxidación primaria. Los autores de la invención han descubierto que un retardo en el suministro del sólido inicial a la digestión oxidativa aumenta la cantidad de 4-CBA retenida en el TPA sólido extraído de la digestión oxidativa. Además, la importancia de seguir de cerca (es decir, la digestión oxidativa sigue de cerca la oxidación primaria) se vuelve mayor cuando la temperatura de la suspensión inicial extraída de la oxidación primaria es mayor de aproximadamente 165 °C, 175 °C, 185 °C o 190 °C.

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

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

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «impurezas aromáticas perjudiciales» denota impurezas aromáticas coloreadas y aquellos compuestos aromáticos que contienen más o menos de dos funciones ácido carboxílico (p. ej., BA, PTAC, 4-CBA, TMA y 2,5,4'-tricarboxibifenilo). Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «impurezas aromáticas relativamente no reactivas» denota impurezas aromáticas que carecen de al menos un grupo hidrocarbilo no aromático o un átomo de oxígeno unido covalentemente con otro átomo de oxígeno. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «impurezas aromáticas» denota compuestos aromáticos distintos de para-xileno y TPA. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «impurezas aromáticas coloreadas» denota impurezas aromáticas que no parecen blancas neutras al ojo humano en condiciones de iluminación ambiental típicas (p. ej., diversos estilbenos, fluorenonas, antraquinonas y terfenilos). Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «intermedios de reacción aromáticos» denota compuestos aromáticos distintos de para-xileno, que comprenden al menos un grupo hidrocarbilo no aromático o al menos un átomo de oxígeno unido covalentemente con otro átomo de oxígeno.

Cuando se elimina sustancialmente el intercambio de aguas entre oxidación primaria y digestión oxidativa de acuerdo con una realización de la presente invención, se prefiere retener al menos aproximadamente un 30, 60, 80 o 95 % del

líquido inicial presente originalmente en la suspensión inicial extraída de la oxidación primaria en la suspensión sometida a digestión oxidativa. De acuerdo con la presente invención, la relación en peso de cobalto y/o ácido benzoico en la suspensión que entra en la digestión oxidativa al mismo compuesto en la suspensión inicial producida por oxidación primaria es de al menos 0,3, preferentemente 0,6, 0,8 o 0,95. Más preferentemente, la relación en peso de cobalto y/o ácido benzoico en la suspensión que sale de digestión oxidativa al mismo compuesto en la suspensión inicial producida por digestión primaria es de al menos 0,6, 0,8 o 0,95. Cuando se lleva a cabo la digestión oxidativa en múltiples pasos, la descripción en este párrafo puede aplicarse a cualquiera o todos los pasos de digestión oxidativa, incluyendo lo más preferentemente el último paso de digestión oxidativa.

10 Cuando se elimina sustancialmente el intercambio de aguas entre oxidación primaria y digestión oxidativa, se prefiere reducir o eliminar la adición de disolvente limpiador a la suspensión inicial. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión «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 de aproximadamente el 90, 50, 10 o 2 % de la concentración en fase líquida de compuestos catalizadores totales y/o menos de aproximadamente el 90, 50, 10 o 2 % de la concentración en fase líquida de compuestos aromáticos totales en comparación con la fase líquida de la suspensión a la que se añade el disolvente limpiador. La adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador minimiza las cargas hidráulica y térmica y los costes en el procedimiento global para formar el producto de TPA sólido. Además, la adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador aumenta la precipitación sorprendentemente preferida de impurezas aromáticas escasamente solubles con el TPA sólido en etapas de procedimiento posteriores, como se comenta con más detalle a continuación.

En una realización preferida, la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión sometida a digestión oxidativa es menor de aproximadamente el 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de suspensión inicial producida mediante oxidación primaria. Preferentemente, la relación de fracción de sólidos de la suspensión que entra en la oxidación digestiva a fracción de sólidos de la suspensión inicial que sale de la oxidación primaria es de al menos aproximadamente 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90, basada en las fracciones en peso. Preferentemente, la relación de concentración promediada en el tiempo de cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión sometida a digestión oxidativa a concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en el líquido inicial de la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90. Preferentemente, la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión sometida a digestión oxidativa es menor de aproximadamente el 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de la suspensión inicial. Preferentemente, la relación de la fracción de sólidos de la suspensión que sale de la digestión oxidativa a la fracción de sólidos en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90, basada en las fracciones en peso. Preferentemente, la relación de concentración promediada en el tiempo de cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión que sale de la digestión oxidativa a concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,5, 0,65, 0,80 o 0,90. Cuando se lleva a cabo la digestión oxidativa en múltiples pasos, la descripción en este párrafo puede aplicarse a cualquiera o todos los pasos de digestión oxidativa, incluyendo lo más preferentemente el último paso de digestión oxidativa.

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

55 De acuerdo con una realización, cuando se emplea un paso de enfriamiento posdigestión, se prefiere eliminar sustancialmente el intercambio de aguas entre oxidación primaria y enfriamiento posdigestión y/o entre digestión oxidativa y enfriamiento posdigestión. Por consiguiente, se prefiere retener al menos aproximadamente el 30, 60, 80 o 95 % del líquido que sale de una etapa de reacción de oxidación (p. ej., oxidación primaria y/o digestión oxidativa) con la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación hasta enfriar la suspensión al menos aproximadamente a 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100°C o 130 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere retener al menos aproximadamente el 30, 60, 80 o 95 % del líquido que sale de la etapa de reacción de oxidación con la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación hasta enfriar la suspensión a una temperatura menor de aproximadamente 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. Se prefiere retener al menos

aproximadamente el 30, 60, 80 o 95 % del cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico presentes en la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación en la suspensión hasta enfriar la suspensión al menos aproximadamente 40 °C, 60 °C, 80 °C o 100 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere retener al menos aproximadamente el 30, 60, 80 o 95 % del cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico presentes en la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación en la suspensión hasta enfriar la suspensión a menos de aproximadamente 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 multietapa, la etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o cualquier paso de digestión oxidativa, preferentemente el último paso de digestión oxidativa.

En una realización, se prefiere que la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión producida por al menos una etapa de reacción de oxidación (p. ej., oxidación primaria y/o digestión oxidativa) sea menor de aproximadamente el 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación antes de enfriamiento de la suspensión a al menos aproximadamente 40 °C, 60 °C, 80 °C o 100 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere que la masa de disolvente limpiador añadida a la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación sea menor de aproximadamente el 50, 35, 20 o 10 % en peso de la masa de suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación antes de enfriar la suspensión a una temperatura menor de aproximadamente 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. Se prefiere retener al menos aproximadamente el 50, 65, 80 o 90 % del cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico en la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación en la suspensión hasta enfriar la suspensión al menos aproximadamente 40 °C, 60 °C, 80 °C o 100 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en la etapa de reacción de oxidación. Se prefiere retener al menos aproximadamente el 50, 65, 80 o 90 % del cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico en la suspensión producida por la etapa de reacción de oxidación en la suspensión hasta enfriar la suspensión a menos de aproximadamente 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. La etapa de reacción de oxidación descrita en este párrafo puede ser oxidación primaria o cualquier etapa de 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 llevar a cabo al menos un paso de digestión oxidativa a una temperatura que sea mayor que la temperatura del paso de oxidación primaria y/o la temperatura de un paso de digestión oxidativa temprana. En tal escenario, puede ser necesario calentar la suspensión antes de la introducción en el reactor/zona de digestión o calentar el medio de reacción en el reactor/zona de reacción. La temperatura del medio de reacción sometido a digestión oxidativa puede aumentar por encima de la temperatura de la etapa de reacción de oxidación anterior (p. ej., oxidación primaria y/o etapa de digestión oxidativa temprana) mediante cualquier medio conocido en la técnica.

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

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

aproximadamente 0,4 a aproximadamente 8 o de 1 a 6 %. Cuando se emplea etanol como compuesto oxidado in situ, se prefiere que el peso de etanol suministrado a la digestión oxidativa posterior como porcentaje del peso de para-xileno alimentado a la oxidación primaria esté en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 12, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 8 o de 1 a 6 %. El compuesto oxidado in situ comprende preferentemente para-xileno y/o un intermedio de reacción aromático. Cuando se emplea para-xileno como compuesto oxidado in situ, se prefiere que el peso de para-xileno suministrado a la digestión oxidativa posterior como porcentaje del peso de para-xileno suministrado a la oxidación primaria esté en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 16, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 o de 2 a 8 %.

10

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 digestión) y el suministro de al menos una porción del producto de reacción calentado del mismo para ponerse en contacto con y/o condensar en una fase líquida del medio de reacción de digestión. Preferentemente, el producto de reacción calentado de combustión ex situ se suministra al reactor/zona de digestión en múltiples localizaciones, incluyendo al menos aproximadamente 2, 4, 16 o 64 aberturas separadas. Preferentemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción posterior a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % 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 calentar) de al menos aproximadamente 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 de aproximadamente un 8, 6, 4 o 2 % 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, xileno, intermedio de reacción aromático, impureza aromática, metano, fueloil comercial y/o TPA. Preferentemente, el compuesto oxidable ex situ comprende al menos una impureza aromática y al menos uno de metano o fueloil.

15

20

25

En una realización alternativa, el medio para aumentar la temperatura del medio de reacción posterior incluye calentar al menos un compuesto, no en sí un producto de reacción de una reacción de combustión ex situ, formando un compuesto calentado y suministrar al menos una porción del compuesto calentado para entrar en contacto con y/o condensar en una fase líquida del medio de reacción posterior. Preferentemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción posterior en múltiples localizaciones a través de al menos aproximadamente 2, 4, 16 o 64 aberturas separadas. Preferentemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción posterior a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % inferior de la altura total del medio de reacción posterior. Preferentemente, se suministra al menos una porción del compuesto calentado al medio de reacción posterior a través de al menos una abertura en el 50, 30, 10 o 5 % 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 a partir de un fluido de transferencia de calor (p. ej. a través de un aparato intercambiador de calor indirecto). Preferentemente, el fluido de transferencia de calor comprende esencialmente un compuesto orgánico calentado o agua sustancialmente vaporizada. Preferentemente, se recircula al menos una porción del compuesto orgánico calentado y se usa también al menos una porción del mismo para proporcionar energía térmica a un procedimiento para formar PET, incluyendo pero sin limitación proporcionar energía térmica a una corriente de procedimiento que comprende esencialmente etilenglicol. Preferentemente, la temperatura del compuesto calentado supera la temperatura reinante en el paso de digestión oxidativa en al menos aproximadamente 20 °C, 40 °C, 60 °C u 80 °C. Preferentemente, la temperatura del compuesto calentado es de al menos aproximadamente 200 °C, 220 °C, 240 °C o 260 °C. El compuesto calentado comprende preferentemente aire, un componente de disolvente o una suspensión que comprende disolvente, un intermedio de reacción aromático y TPA sólido.

30

35

40

45

50

55

60

En una realización, el compuesto calentado comprende una suspensión que contiene masa de una etapa de reacción de oxidación anterior (p. ej., oxidación primaria y/o digestión oxidativa temprana). Este tipo de configuración se ilustra esquemáticamente por la etapa de calentamiento opcional (936) de la FIG. 25. Preferentemente, se suministra al menos aproximadamente un 10, 50, 90 o 95 % en peso de la suspensión calentada de una etapa de reacción de oxidación anterior a digestión oxidativa posterior al cabo de menos de aproximadamente 32, 8, 2 o 0,5 minutos de calentarse. Los autores de la invención han descubierto que suministrar la suspensión calentada a digestión oxidativa poco después de calentar proporciona ventajas significativas frente al suministro retardado de suspensión calentada. Un retardo en el suministro de suspensión calentada al medio de reacción de digestión aumenta notablemente la cantidad de 4-CBA retenida en el sólido TPA extraído del medio de reacción de digestión posterior. Además, la importancia de seguir de cerca (es decir, la oxidación digestiva sigue de cerca el calentamiento de la suspensión) se amplifica cuando la temperatura de la suspensión calentada está por encima de aproximadamente 170 °C, 180 °C, 190 °C o 200 °C. Sin verse limitado por ninguna teoría, los autores de la invención sugieren que la tasa de reestructuración cristalina se acelera por un aumento de temperatura preferido. Un retardo en el suministro de oxígeno molecular para formar medio de reacción puede tal vez permitir una mayor incorporación de una porción de 4-CBA a una porción de la estructura cristalina más perfeccionada reestructurada de TPA sólido, haciendo más difícil de

acceder a esta porción de 4-CBA durante la digestión oxidativa posterior.

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

En una realización, se pone a presión una corriente de oxidante desde una presión menor a una presión por encima de la de al menos una etapa de reacción de oxidación (p. ej., oxidación primaria y/o un paso de digestión oxidativa). La corriente de oxidante tiene preferentemente la composición de la corriente de oxidante descrita anteriormente que se introduce en el reactor de oxidación primaria (20) de las FIG. 1-11. Preferentemente, se comprime la corriente de oxidante por un dispositivo mecánico tal como, por ejemplo, un aparato compresor de tipo pistón alterno, un aparato compresor de tipo tornillo rotatorio y/o aparato compresor de tipo centrífugo rotatorio. En una realización preferida, se comprime la corriente de oxidante a una presión por encima de la de oxidación primaria y después de ello se suministra a oxidación primaria.

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

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

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

En una realización, se reducen las pérdidas por combustión de carbono durante la digestión oxidativa, a pesar de retener una alta concentración en fase líquida de compuesto catalizador en la suspensión inicial, usando al menos dos pasos de digestión oxidativa llevados a cabo en reactores/zonas separados en diferentes condiciones.

- 5 Preferentemente, se lleva a cabo la digestión oxidativa de manera tal que los moles de óxidos de carbono totales producidos en todos los pasos de digestión oxidativa sumados conjuntamente divididos entre los moles de TPA extraídos de los pasos esté en el intervalo de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,12:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 0,08, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,06 y lo más preferentemente en el intervalo de 0,006 a
- 10 0,04. Preferentemente, los moles de dióxido de carbono producidos en todos los pasos de digestión oxidativa sumados conjuntamente divididos entre los moles de TPA extraídos de los pasos está en el intervalo de aproximadamente 0,00008 a aproximadamente 0,08, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,0004:1 a aproximadamente 0,05, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,0008:1 a aproximadamente 0,04 y lo más preferentemente en el intervalo de 0,004 a 0,03. Preferentemente, los moles de monóxido de carbono
- 15 producidos en todos los pasos de digestión oxidativa sumados conjuntamente divididos entre los moles de TPA extraídos de los pasos está en el intervalo de aproximadamente 0,00005 a aproximadamente 0,06, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,0002:1 a aproximadamente 0,04, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,0005:1 a aproximadamente 0,03 y lo más preferentemente en el intervalo de 0,002 a 0,02.

- 20 Cuando se emplea digestión oxidativa multietapa, se prefiere que los pasos de digestión oxidativa temprana y tardía empleen temperaturas, presiones, tiempos de residencia y/o cantidades de oxígeno que sean sustancialmente diferentes entre sí. La etapa de digestión oxidativa temprana se lleva a cabo preferentemente a una temperatura cercana a la temperatura de oxidación primaria, mientras que la etapa de digestión oxidativa tardía se lleva a cabo
- 25 preferentemente a una temperatura mayor que la temperatura de oxidación primaria y la temperatura del paso de digestión oxidativa temprana. Preferentemente, el paso de digestión oxidativa tardía se lleva a cabo en condiciones de «carencia de oxígeno», donde está presente una muy baja concentración de oxígeno molecular en el efluente gaseoso.

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

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

- La temperatura del paso de digestión oxidativa temprana respecto de la temperatura de la oxidación primaria, medida cuando la suspensión respectiva sale predominantemente de oxidación primaria y el paso de digestión oxidativa
- 50 temprana, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 °C por debajo a aproximadamente 30 °C por encima, de aproximadamente 5 °C por debajo a aproximadamente 20 °C por encima o de aproximadamente la misma a aproximadamente 10 °C por encima. Preferentemente, la temperatura del paso de digestión oxidativa tardía respecto de la temperatura de oxidación primaria, medida cuando la suspensión respectiva sale predominantemente de la oxidación primaria y el paso de digestión oxidativa tardía, está en el intervalo de aproximadamente 10 °C por encima
- 55 a aproximadamente 100 °C por encima, de aproximadamente 15 °C por encima a aproximadamente 70 °C por encima o de aproximadamente 20 °C por encima a aproximadamente 50 °C por encima. Preferentemente, la temperatura del paso de digestión oxidativa tardía respecto de la temperatura del paso de digestión oxidativa temprana, medida cuando la suspensión respectiva sale predominantemente de los pasos de digestión oxidativa temprana y tardía, está en el intervalo de aproximadamente 5 °C por encima a aproximadamente 90 °C por encima, de aproximadamente 10 °C por
- 60 encima a aproximadamente 60 °C por encima o de aproximadamente 15 °C por encima a aproximadamente 40 °C por encima. Preferentemente, la temperatura del paso de digestión oxidativa temprana, medida cuando la suspensión sale predominantemente de paso de digestión oxidativa temprana, está en el intervalo de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 200 °C, de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 185 °C o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 175 °C. Preferentemente, la temperatura del paso de digestión oxidativa tardía, medida cuando la

suspensión sale predominantemente de paso de digestión oxidativa tardía, está en el intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 280 °C, de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 240 °C o de 170 °C a 210 °C. Cuando se emplea solo un paso de oxidación, se funciona preferentemente en las condiciones descritas en la presente memoria para el paso de digestión oxidativa tardía.

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

- En una realización, se prefiere que el tiempo de residencia promediado en masa de la fase de suspensión en el paso de digestión oxidativa temprana sea de al menos aproximadamente 1, de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 o de 5 a 30 minutos. Preferentemente, el tiempo de residencia promediado en masa de la fase en suspensión para un paso de digestión oxidativa distinto del primer paso de digestión oxidativa está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 480, de aproximadamente 20 a aproximadamente 360, o de 40 a 120 minutos. Preferentemente, el tiempo de residencia promediado en masa de la fase en suspensión de todos los pasos de digestión oxidativa distintos del primer paso de digestión oxidativa suma un total en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 480, de aproximadamente 20 a aproximadamente 360 o de 40 a 120 minutos.

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

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

- De acuerdo con una realización, se optimiza la digestión oxidativa controlando a distribución del tiempo de residencia (RTD) de la fase sólida y/o líquida del medio de reacción sometido a digestión oxidativa. La microfotografía de la FIG. 27 ilustra la importancia de una distribución del tiempo de residencia apropiada en el reactor/zona de digestión. En particular, la FIG. 27 muestra partículas de TPA digeridas convencionalmente. La partícula en la esquina inferior derecha de la microfotografía es una partícula que no tuvo suficiente tiempo de residencia en la digestión oxidativa.

Por tanto, respecto a las partículas de TPA apropiadamente digeridas, esta partícula tiene más impurezas, menor tamaño de partícula, mayor área superficial, menos densidad y mayor disolubilidad.

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

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

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

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

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

Para conseguir el equilibrio preferido de parámetros de RTD, puede emplearse un número ilimitado de configuraciones mecánicas, de las cuales siguen unos pocos ejemplos. Una de tales realizaciones es cuando la masa de medio de

reacción de todos los pasos de digestión oxidativa presentes en un procedimiento de TPA se divide esencialmente de forma igual en tres porciones que se sitúan en tres recintos bajo presión aproximadamente idénticos. Cada uno comprende agitación mecánica suficiente para mezclarse bien con respecto a las composiciones en fase líquida y sólidos en el mismo. La suspensión fluye a través de cada uno en secuencia del primero al último. Cada conducto que

5 conecta la suspensión de uno de los dos primeros recipientes con el siguiente en serie comprende una masa de suspensión menor de aproximadamente 0,01, 0,006, 0,003 o 0,001 veces la masa de suspensión en un único recipiente; y los conductos tienen una relación alargada de su longitud individual a su diámetro máximo individual de al menos aproximadamente 5:1, 10:1, 20:1 o 40:1. En tal caso, la CMF(0,2) será igual a aproximadamente 0,04, y la CMF(0,5) será igual a aproximadamente 0,19. Esto proporciona retromezcla en un intervalo preferido y proporciona

10 también la supresión de los tiempos de residencia cortos dentro de un intervalo más preferido. Otra realización es similar a la precedente, donde la masa del medio de reacción en un paso de digestión oxidativa se divide de forma esencialmente igual en tres porciones bien mezcladas. Sin embargo, las porciones iguales se sitúan en un único recinto bajo presión dispuesto horizontalmente. Las porciones iguales se segregan de las demás mediante particiones mecánicas verticales y se conectan por conductos que tienen poca masa contenida y poca retromezcla de masa de

15 flujo de avance, como puede diseñarse usando procedimientos de modelización dinámica de fluidos convencionales y construirse con procedimientos de fabricación convencionales. En tal caso, la CMF(0,2) será igual de nuevo a aproximadamente 0,04, y la CMF(0,5) será igual de nuevo a aproximadamente 0,19. Otra realización es similar a las dos precedentes, donde la masa del medio de reacción en un paso de digestión oxidativa se divide de forma esencialmente igual en tres porciones bien mezcladas. Sin embargo, las porciones iguales se sitúan en un único

20 recinto bajo presión cilíndrico vertical. Las porciones iguales se segregan de las demás mediante particiones mecánicas horizontales y se conectan por conductos que tienen poca masa contenida y poca retromezcla de masa de flujo de avance, como puede diseñarse usando procedimientos de modelización dinámica de fluidos convencionales y construirse con procedimientos de fabricación convencionales. En tal caso, la CMF(0,2) será igual de nuevo a aproximadamente 0,04, y la CMF(0,5) será igual de nuevo a aproximadamente 0,19.

25 Una realización bastante diferente de reactor/zona de digestión emplea un reactor/zona de digestión de flujo pistón en combinación con una zona de CSTR. Se ilustra esquemáticamente tal configuración por los pasos de digestión oxidativa tardía (938) (CSTR) y (940) (pistón) de la FIG. 25. En esta realización, la masa del medio de reacción sometido a digestión oxidativa se divide para tener aproximadamente un 25 % en un reactor/zona de digestión inicial

30 diseñado para aproximarse estrechamente al flujo pistón, seguido de aproximadamente el 75 % restante en un único reactor/zona de digestión final bien mezclado. En tal caso, la CMF(0,2) será esencialmente nula, y la CMF(0,5) será igual a aproximadamente 0,28, proporcionando un equilibrio deseable de RTD como se divulga.

Una realización particularmente preferida es similar a la precedente, donde la masa del medio de reacción sometida a digestión oxidativa se divide para tener aproximadamente un 75 % en un reactor/zona de digestión inicial bien

35 mezclado y el aproximadamente 25 % restante en uno final diseñado para aproximarse estrechamente al flujo pistón; sin embargo, la suspensión fluye primero a través del reactor/zona de digestión bien mezclado antes de entrar en el reactor/zona de digestión de flujo pistón. La FIG. 30 ilustra la función RTD para tal 75 % de CSTR seguido por 25 % de reactor de digestión de flujo pistón. En tal caso, la CMF(0,2) será de nuevo esencialmente nula, y la CMF(0,5) será

40 de nuevo igual a aproximadamente 0,28, proporcionando un equilibrio deseable de RTD como se divulga. Más generalmente, una realización particularmente preferida de la presente invención comprende: (a) al menos un paso de digestión oxidativa que comprende una porción sustancialmente bien mezclada de medio de reacción de digestión oxidativa, donde la CMF(0,2) para ese paso solo es de al menos aproximadamente 0,12; (b) seguido por al menos un paso de digestión oxidativa que comprende una porción sustancialmente de flujo pistón de medio de reacción de

45 digestión oxidativa, donde la CMF(0,2) para ese paso solo es menor de aproximadamente 0,01; y (c) donde la RTD divulgada para la combinación proporciona valores para CMF(0,2) y CMF(0,5) en los intervalos preferidos divulgados.

En una realización, el reactor/zona de digestión sustancialmente de flujo pistón está orientado de manera sustancialmente vertical de tal modo que la altura vertical máxima del medio de reacción dividida entre la dimensión

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

55 del medio de reacción medida en cualquier plano vertical sea de al menos aproximadamente 3, 5, 7 o 9. Preferentemente, la velocidad superficial reinante de la suspensión que fluye en el reactor/zona de digestión de flujo pistón sustancialmente horizontal es de al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 o 3 metros por segundo. En otra realización de la invención, al menos dos reactores/zonas de digestión de flujo pistón sustancialmente verticales están conectados en serie por al menos un reactor/zona de digestión de flujo pistón sustancialmente horizontal. En tal

60 configuración, se prefiere que el volumen de los reactores/zonas de digestión de flujo pistón verticales conectados dividido entre el volumen del reactor/zona de digestión de flujo pistón horizontal conectado sea de al menos aproximadamente 50, 100, 200 o 400.

Cuando la digestión oxidativa emplea una porción sustancialmente bien mezclada del medio de reacción de digestión

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

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

En una realización, se prefiere que el paso de digestión oxidativa tardía 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 extraída del paso de digestión oxidativa tardía es menor de aproximadamente 50, 10 o 2 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase líquida de la suspensión extraída del paso de digestión oxidativa tardía es menor de aproximadamente 50, 10 o 2 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de PTAC en el producto de TPA sólido extraído del paso de digestión oxidativa tardía está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 500, de aproximadamente 5 a aproximadamente 125 o de 10 a 60 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en el producto de TPA sólido extraído del paso de digestión oxidativa tardía está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 500, de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 o de 20 a 125 ppmp. Preferentemente, la concentración promediada en el tiempo de 4,4'-DCS en el producto de TPA sólido es menor de aproximadamente 6, 4 o 2 ppmp.

En una realización, se lleva a cabo la digestión oxidativa en un reactor agitado que define una zona de reacción que contiene el medio de reacción de digestión. Preferentemente, la altura máxima del medio de reacción de digestión dividida entre el diámetro máximo del medio de reacción de digestión es de al menos aproximadamente 1,5, 2, 3 o 4. Preferentemente, el reactor/zona de digestión está equipado con al menos un agitador mecánico que tiene impulsores localizados en el medio de reacción de digestión. Preferentemente, el agitador mecánico tiene al menos aproximadamente 2, 3, 4 o 6 elevaciones diferentes de impulsores de agitación mecánica localizados en el medio de reacción de digestión. Preferentemente, el agitador mecánico comprende al menos dos tipos diferentes de impulsores de agitación mecánica localizados en el medio de reacción de digestión. El agitador mecánico puede emplear cualquier tipo de impulsor conocido en la técnica como particularmente apto para la dispersión de gas, cualquier tipo de impulsor conocido en la técnica como particularmente apto para el bombeo de fluido y/o cualquier tipo de impulsor conocido en la técnica como particularmente apto para la suspensión de sólidos a través del bombeo de fluido. Preferentemente, al menos un impulsor particularmente apto para la suspensión de sólidos a través del bombeo de fluido está localizado por 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 está localizado por encima de la

elevación inferior del medio de reacción de digestión a menos de aproximadamente 4, 2, 1 o 0,5 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferentemente, al menos dos de los impulsores de agitación están separados en elevación por al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 o 4 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Cuando el reactor de digestión oxidativa está compartimentalizado, como se describe anteriormente, se

5 prefiere que al menos un impulsor esté localizado en cada compartimento. Preferentemente, los impulsores de agitación están localizados en al menos un eje de agitación rotatorio. Aunque puede estar orientado en cualquier dirección, preferentemente el eje rotatorio es vertical y pasa cerca o a través del centroide del medio de reacción de digestión oxidativa. Preferentemente, al menos uno de los ejes mecánicos está soportado por al menos un soporte mecánico en el reactor/zona de digestión.

10

En una realización preferida, el eje de agitación rotatorio está accionado por al menos un motor eléctrico y una caja de cambios opcional con acoplamientos mecánicos, llamado en la presente memoria un «accionamiento agitador». Preferentemente, el accionamiento agitador se localiza externamente a los límites bajo presión del reactor/zona de digestión. El par y la potencia se transmiten desde el accionamiento agitador externo al eje de agitación rotatorio a

15 través de un aparato de acoplamiento magnético o no magnético. Preferentemente, al menos un eje de agitación rotatorio penetra (es decir, pasa a través de un límite bajo presión del reactor de digestión). Al menos una de las penetraciones de eje puede estar localizada por debajo de la elevación del centroide del medio de reacción de digestión, más preferentemente por encima de la elevación del centroide del medio de reacción de digestión, y lo más preferentemente cerca de la parte superior del reactor de digestión. En una realización, múltiples ejes de agitación

20 rotatorios penetran el límite bajo presión del reactor de digestión oxidativa a múltiple elevaciones separadas por al menos 0,5, 1, 2 o 4 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferentemente, al menos uno de los ejes de agitación rotatorios se sella con un límite bajo presión del reactor de digestión usando un sello mecánico rotatorio. El sello mecánico rotatorio es preferentemente un sello mecánico doble con un fluido de sellado usado para enfriar y/o aclarar el sello. El fluido de sellado comprende preferentemente al menos un compuesto encontrado de otro

25 modo en un procedimiento de TPA y/o PET (p. ej., agua, ácido acético, xileno, etilenglicol y/o dietilenglicol).

En una realización preferida, al menos una abertura que suministra al menos uno de una corriente de oxidante, una suspensión, un compuesto oxidable o un compuesto calentado al reactor/zona de digestión está localizada a una distancia de menos de aproximadamente 1/4, 1/8, 1/16 o 1/32 veces el diámetro máximo del medio de reacción de

30 digestión desde el punto de mayor proximidad con una parte del eje agitador mecánico en movimiento o impulsor en el mismo. Preferentemente, al menos un reactor/zona de digestión agitado mecánicamente comprende al menos aproximadamente 1, 2, 4 u 8 estructuras alargadas que están localizadas principalmente, más preferentemente enteramente, en el medio de reacción y están próximas a y lo más preferentemente soportadas por las paredes del reactor de digestión. La estructura se conoce comúnmente, y se hace referencia en la presente memoria, como

35 «deflector de pared». Es una función importante del deflector de pared influir en el mezclado en el medio de reacción agitado mecánicamente. Preferentemente, al menos un deflector de pared está orientado aproximadamente normal a la pared del reactor a la que está próximo y, más preferentemente, en la que está soportado. El deflector de pared es preferentemente vertical y más preferentemente aproximadamente vertical. El deflector de pared vertical está preferentemente próximo a y soportado en una pared vertical del reactor de digestión. Preferentemente, la distancia

40 reinante entre el deflector de pared vertical y la pared vertical en la que está soportado está en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,20, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,17, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,125 o de 0,03 a 0,10 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferentemente, la altura máxima del deflector de pared vertical está en el intervalo de aproximadamente

45 0,1 a aproximadamente 1,2, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,0 o de 0,4 a 0,8 veces la altura máxima del medio de reacción de digestión. Preferentemente, la anchura máxima del deflector de pared vertical está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,25, de aproximadamente 0,02 a 0,17, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,125 o de 0,04 a 0,10 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión. Preferentemente, el grosor del deflector de pared vertical es menor de aproximadamente 0,04, 0,02 o 0,01 veces el diámetro máximo del medio de reacción de digestión.

50

En una realización preferida, la potencia total consumida por el sistema de agitación mecánica durante el funcionamiento en estado estacionario del reactor de digestión está en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9 o de 0,2 a 0,8 kilovatios por metro cúbico de

55 funcionamiento en estado estacionario está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 o de 30 a aproximadamente 90 revoluciones por minuto (rpm).

En una realización alternativa, el medio de reacción de digestión se agita por al menos un aparato mecánico que tiene al menos un entrada y al menos una salida, pero ninguna parte móvil, aunque el fluido de procedimiento fluye a su

60 través. Tales dispositivos incluyen comúnmente al menos un elemento estacionario encerrado en una tubería u otro conducto de flujo, y tales dispositivos son conocidos en la técnica por diversas denominaciones, incluyendo mezcladores inmóviles y mezcladores estáticos. Preferentemente, el mezclador inmóvil comprende una multiplicidad de elementos estacionarios. Preferentemente, el mezclador inmóvil 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 estar orientado en cualquier dirección, preferentemente el mezclador inmóvil está orientado en dirección vertical.

Como se ilustra esquemáticamente en la FIG. 26, al menos una porción de un efluente gaseoso extraído de la digestión oxidativa (p. ej., paso de digestión oxidativa temprana (952) y paso de digestión oxidativa tardía (954)) puede procesarse en al menos una etapa de separación/tratamiento (964) opcional formando al menos una corriente líquida y al menos un efluente gaseoso tratado. Preferentemente, la etapa de separación/tratamiento (964) forma al menos dos corrientes líquidas donde al menos una corriente está enriquecida en agua y al menos una corriente está enriquecida en un compuesto orgánico. La corriente enriquecida en agua comprende preferentemente al menos un 50 % en peso de agua y menos de 2, 1, 0,7 o 0,5 % en peso de ácido acético, en una base promediada en el tiempo. Esta corriente enriquecida en agua se llama en la presente memoria una «corriente de agua retirada». La corriente enriquecida en un compuesto orgánico comprende preferentemente al menos un 50 % de ácido acético, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 98, de 84 a aproximadamente 95 o de 88 a aproximadamente 92 % en peso de ácido acético. Más 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 puede usarse para formar una porción del disolvente reciclado. Preferentemente, la etapa de separación/tratamiento (964) procesa también al menos una porción del efluente gaseoso de la oxidación primaria.

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

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

Como se ilustra en las FIG. 23-26, la suspensión que sale del paso final de digestión oxidativa se somete preferentemente a una etapa de enfriamiento antes de la separación de las fases sólida y líquida. En una realización preferida, se proporciona un enfriamiento de la suspensión por una etapa de enfriamiento evaporativo, donde se causa que se evapore al menos una porción de la fase líquida. Tal evaporación puede efectuarse reduciendo la presión de la suspensión y/o burbujando un gas a través de la suspensión. La evaporación de una porción del líquido enfría el líquido restante, lo que a su vez enfría el sólido y la suspensión combinados. El disolvente evaporado en el gas efluente puede recuperarse por cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo enfriamiento y condensación en un aparato intercambiador de calor. Es una ventaja del enfriamiento evaporativo frente al enfriamiento líquido directo la incrustación reducida en gran medida de las superficies de intercambio de calor por sólidos precipitados. Puesto que la presión de vapor de la mayoría de especies aromáticas es bastante baja después de la reacción de oxidación, estas especies aromáticas no se incrustan en gran medida en las superficies de intercambio de calor refrigerantes localizadas en una fase de vapor.

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

En una realización, se retiran por evaporación cantidades especificadas de la fase líquida de una suspensión postdigestión. La retirada evaporativa de un vapor disolvente de una fase líquida de la suspensión no ha de confundirse con la extracción de la fase líquida como líquido, como se describe en otras realizaciones divulgadas en la presente memoria. Debido a la mucho menor volatilidad de muchas impurezas aromáticas y compuestos catalizadores en

- comparación con la volatilidad de agua, ácido acético y otros componentes disolventes, la retirada evaporativa de la fase líquida de una suspensión después de digestión sirve para aumentar sustancialmente la concentración de impurezas aromáticas en la suspensión. A una temperatura dada, esto promueve una precipitación aumentada de impurezas aromáticas escasamente solubles, tanto coloreadas como no coloreadas, con TPA sólido. Aunque una
- 5 fracción mayor de las impurezas aromáticas altamente coloreadas permanece con el TPA sólido y una fracción menor se incluye con el disolvente reciclado, los autores de la invención han descubierto que puede formarse así sorprendentemente un producto TPA sólido de buen color y calidad. Además, tal retirada evaporativa reduce beneficiosamente los requisitos de purificación del disolvente reciclado usando etapas de procedimiento auxiliares.
- 10 En una realización, se prefiere que al menos un 10, 20, 25 o 30 % de la masa del líquido contenido en una suspensión que sale de una etapa de oxidación (p. ej., oxidación primaria y/o digestión oxidativa) se retire por evaporación antes de la deshidratación sustancial de la suspensión. Preferentemente, el líquido retirado por evaporación se retira como parte de una etapa de enfriamiento posdigestión. Preferentemente, la relación de concentración promediada en el tiempo de cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión producida
- 15 por digestión oxidativa a concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en la fase líquida de la suspensión inicial producida por la oxidación primaria es de al menos aproximadamente 0,9, 1,0, 1,1 o 1,2. Preferentemente, la relación de concentración promediada en el tiempo de cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico en la fase líquida de la suspensión después de enfriamiento posdigestión a concentración promediada en el tiempo del mismo compuesto en la fase líquida de la suspensión inicial producida por digestión
- 20 oxidativa es de al menos aproximadamente 0,9, 1,0, 1,1 o 1,2. Preferentemente, la fracción de sólidos de la suspensión extraída de la etapa de retirada evaporativa está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 65 %, de aproximadamente 20 a aproximadamente 55 % o de 30 a 45 % en peso de la suspensión total. Preferentemente, la relación de fracción de sólidos de la suspensión extraída de la etapa de retirada evaporativa dividida entre la fracción de sólidos de la suspensión alimentada a la etapa de retirada evaporativa es de al menos aproximadamente 1,05,
- 25 1,10, 1,15 o 1,20.

Los autores de la invención han descubierto que puede ser ventajoso emplear la retirada evaporativa de disolvente que contiene una alta fracción del líquido inicial de oxidación primaria, minimizando y/o eliminando la extracción de aguas y/o la adición de disolvente limpiador antes de la retirada evaporativa de disolvente. Aplicada de este modo, la

30 retirada evaporativa de disolvente aumenta adicionalmente la fracción de impurezas aromáticas escasamente solubles en una fase líquida, disminuyendo de nuevo la cantidad de impurezas aromáticas escasamente solubles que pueden separarse del TPA sólido y haciendo un producto menos puro. Como distinción adicional, ciertas realizaciones de la presente invención forman un producto de TPA sólido que, después de lavar para retirar los residuos catalizadores solubles libres, es directamente adecuado para formar polímeros de PET que tienen alto peso molecular, bajo color y

35 alta calidad global (es decir, es adecuado sin procesamiento de purificación adicional mediante procedimientos tales como disolución, hidrogenación y/o recristalización).

Los autores de la invención han descubierto también un intervalo preferido de tiempo de retención después del enfriamiento posdigestión y antes de la deshidratación posterior de la suspensión resultante. Preferentemente, el

40 tiempo de residencia promediado en masa de una suspensión después de alcanzar la temperatura de la etapa de enfriamiento posdigestión, como se divulga en la presente memoria, es de aproximadamente 1 a aproximadamente 480, de aproximadamente 2 a aproximadamente 120, de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 o de 8 a 30 minutos. Se hace referencia a este tiempo de retención en la presente memoria como una «etapa de envejecimiento». Preferentemente, se combina al menos una etapa de enfriamiento con al menos una etapa de envejecimiento y se

45 hace referencia en la presente memoria como «etapa de enfriamiento y envejecimiento».

Los autores de la invención han descubierto que retener fracciones aumentadas de impurezas aromáticas precipitadas con el producto de TPA sólido puede reducir sorprendentemente la tasa de formación de impurezas aromáticas perjudiciales cuando se funciona continuamente con disolvente reciclado. Por tanto, una realización de la presente

50 invención proporciona una masa total tolerablemente baja de impurezas aromáticas perjudiciales incluidas en el producto de TPA sólido a pesar del hecho de que una fracción mayor, y tal vez incluso una masa total mayor, de impurezas aromáticas relativamente no reactivas acaban con el producto de TPA sólido. Es decir, los autores de la invención han descubierto que puede ser preferible precipitar más de ciertas impurezas aromáticas del disolvente mientras estén en forma relativamente benigna y antes de convertir cantidades mayores de las mismas en impurezas

55 aromáticas perjudiciales durante el flujo posterior a través de disolvente reciclado por una etapa de reacción de oxidación. Por ejemplo, enfriar la suspensión por encima de 160 °C a por debajo de 80 °C disminuye en gran medida la solubilidad de IPA y promueve la retirada de IPA sólido con el producto de TPA sólido; mientras que si se retiene el IPA en el disolvente reciclado y se devuelve a una etapa de reacción de oxidación, aumenta significativamente la formación de 2,7-DCF altamente coloreada. Existen bucles de realimentación similares que implican disolvente

60 reciclado para IPA y la formación de TMA, que es un monómero ramificado trifuncional en polímeros de PET; para PA y formación de TMA; para IPA y PA y formación de diversos otros isómeros de fluorenona coloreados; para ácido benzoico y formación de IPA y PA y para ácido benzoico y formación de diversos isómeros de fluorenona coloreados adicionales.

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

Los autores de la invención señalan que existe un nexo entre realizaciones de la presente invención y la pureza preexistente del disolvente reciclado. Si se han acumulado concentraciones de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en el disolvente reciclado, una respuesta inicial tras aplicar la invención de la presente memoria es bastante probablemente una cantidad excesiva de impurezas aromáticas relativamente no reactivas en el producto de TPA sólido, volviéndolo inadecuado para uso directo en la formación de PET de alta calidad. Esta respuesta durará típicamente varios días o incluso semanas mientras las fracciones aumentadas de impurezas aromáticas relativamente no reactivas desaparecen del disolvente reciclado para salir con el producto de TPA sólido. Eventualmente, se alcanza un nuevo funcionamiento en estado estacionario, aunque el tiempo de reequilibrado variará típicamente en duración de acuerdo con las especies de impurezas aromáticas particulares que se consideren. Además, el tiempo de reequilibrado depende del inventario de masa particulares de diversas etapas de procedimiento, de las impurezas presentes en la alimentación de para-xileno de pureza comercial y de la estabilidad de las mismas con el tiempo, de la calidad de las etapas de la reacción de oxidación y del alcance de los sistemas auxiliares para purificar disolvente reciclado. Por tanto, la aplicación de las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria a un funcionamiento existente usando disolvente reciclado puede conducir a un resultado muy desalentador que persiste durante un periodo prolongado de tiempo, contribuyendo en gran medida a hacer la invención no obvia. Por consiguiente, se prefiere mantener las realizaciones de la invención divulgadas en la presente memoria durante al menos medio de cada día de funcionamiento de un procedimiento para fabricar el producto de TPA sólido usando disolvente reciclado, más preferentemente durante al menos tres cuartos de cada día durante al menos aproximadamente 7 días consecutivos de funcionamiento, y lo más preferentemente de forma continua durante un periodo de al menos aproximadamente 30 días consecutivos de funcionamiento.

Haciendo referencia en general a la FIG. 23-26, la suspensión extraída del paso final de digestión oxidativa puede procesarse adicionalmente en una o más de las siguientes etapas adicionales: (1) deshidratar la suspensión formando una torta húmeda inicial de partículas de ácido carboxílico sólido (p. ej., TPA) y un líquido retirado; (2) lavar la torta húmeda inicial con un disolvente limpiador retirando los compuestos catalizadores, formando así una torta húmeda lavada; (3) deshidratar la torta húmeda lavada formando una torta lavada mojada para retirar aún más compuestos catalizadores y disolvente y/o (4) secar la torta lavada mojada formando un producto ácido policarboxílico sólido seco (p. ej., TPA). En una realización, se alimenta al menos una porción del líquido retirado de la etapa de deshidratación de la suspensión a una etapa de procedimiento auxiliar para retirar al menos una porción de al menos un compuesto de impureza aromática relativamente no reactiva (p. ej., IPA). Tal como se usa en la presente memoria, el término «deshidratar» denota la extracción de un líquido de un sólido por medios que implican principalmente la diferencia de su densidad y/o sus propiedades de flujo, en lugar de sus volatilidades relativas.

Para separar la mayoría del disolvente, impurezas aromáticas disueltas y compuestos catalizadores del TPA sólido, se prefiere usar una etapa de deshidratación de suspensión para procesar la suspensión posdigestión por digestión oxidativa y, más preferentemente, por una etapa de enfriamiento y envejecimiento como se divulga en la presente memoria. Las FIG. 23-26 ilustran esquemáticamente la deshidratación 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 suspensión forma al menos una corriente enriquecida en sólidos que comprende esencialmente TPA sólido, llamada en la presente memoria «torta húmeda inicial», y al menos una corriente enriquecida en líquido que comprende esencialmente disolvente, impurezas aromáticas disueltas y compuestos catalizadores, llamada en la presente memoria «líquido de deshidratación inicial».

Sedimentación gravimétrica, centrifugación y filtración mecánica son procedimientos de deshidratación preferidos, y están comercialmente disponibles muchos dispositivos mecánicos adecuados. Estos incluyen hidroclones y muchos tipos de centrifugas incluyendo, pero sin limitación, centrifugas de paquete de discos, centrifugas de tazón tubular, centrifugas decantadoras y centrifugas decantadoras de tazón de tamiz. Más preferentemente, se usan filtros rotatorios de descarga continua, especialmente tambores redondos rotatorios y/o cintas alargadas rotatorias. Tanto los filtros a presión como los filtros a vacío son útiles, siendo más preferidos los filtros a presión para funcionar a temperaturas superiores a aproximadamente 120 °C. Están comercialmente disponibles muchos dispositivos mecánicos adecuados. Lo más preferentemente, se usan filtros de cinta alargada rotatorios de descarga continua para deshidratar suspensiones, y están comercialmente disponibles dispositivos mecánicos adecuados (p. ej., filtros de

cinta horizontal Pannevis de Larox Corporation, P.O. Box 29, 53101 Lappeenranta, Finlandia, www.larox.com y filtros de cinta horizontales de BHS-Filtration Inc., 9123-115 Monroe Road, Charlotte, NC 28270, www.bhs-filtration.com). Preferentemente, la masa de líquido en la torta húmeda inicial dividida entre la masa de sólido en la torta húmeda inicial es menor de aproximadamente 0,4, 0,3 o 0,2. Preferentemente, la masa de cobalto, otros compuestos catalizadores y/o ácido benzoico en la torta húmeda inicial dividida entre la masa del mismo compuesto en la suspensión suministrada a la etapa de deshidratación es menor de aproximadamente 0,4, 0,3 o 0,2.

Después de formar la torta húmeda inicial, se prefiere lavar la torta húmeda inicial en una subetapa final de separación con un líquido de lavado formando una torta húmeda lavada que comprende esencialmente TPA sólido. Esto sirve para retirar compuestos catalizadores adicionales de la torta húmeda inicial mientras se retienen la mayoría de sólidos de TPA. Preferentemente, se optimiza la retirada de los compuestos catalizadores frente a la retención sorprendentemente preferida de impurezas aromáticas relativamente no reactivas, como se divulga en la presente memoria. Se realiza preferentemente una etapa de lavado usando otra zona integrada en un tipo de filtro preferido usado para la etapa de deshidratación de suspensión. Más preferentemente, se realiza una etapa de lavado usando otra zona integrada en un filtro de cinta alargado rotatorio de descarga continua. El líquido de lavado comprende preferentemente un compuesto originario de otro lugar del procedimiento para fabricación de TPA y/o PET. Los ejemplos típicos de tales compuestos líquidos 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 porción de una corriente extraída de una etapa de destilación no extractiva que se está usando también para formar una porción del disolvente reciclado. El líquido de lavado contiene preferentemente menos de aproximadamente un 4, 2, 1 o 0,2 % en peso de compuestos aromáticos y/o menos de aproximadamente 40, 20, 10 o 5 ppmp de compuestos catalíticos totales. Preferentemente, el líquido de lavado comprende al menos aproximadamente un 60, 70, 80 o 85 % en peso de ácido acético, siendo el resto agua más concentraciones traza de impurezas. Preferentemente, la temperatura de entrada del líquido de lavado es menor de aproximadamente 145 °C, 110 °C, 80 °C o 55 °C. El flujo másico de líquido de lavado dividido entre el flujo másico de sólido a través de la etapa de lavado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 o de 0,3 a 1. Preferentemente, la masa de compuestos catalizadores individuales (p. ej., cobalto, manganeso y bromo) que permanece en la torta húmeda lavada dividida entre la masa del mismo compuesto catalizador en la suspensión alimentada a la etapa de deshidratación de la suspensión es menor de aproximadamente 0,02, 0,01, 0,005 o 0,003. Preferentemente, la masa de TPA en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de TPA en la suspensión alimentada a la etapa de deshidratación de la suspensión es de al menos aproximadamente 0,96, 0,98, 0,99 o 0,995. Preferentemente, la masa de al menos una impureza aromática no perjudicial relativamente no reactiva en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de la impureza en la suspensión alimentada a la etapa de deshidratación o la masa de la impureza en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,05, 0,10, 0,20 o 0,30. Preferentemente, la masa de IPA en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de IPA en la suspensión alimentada a la etapa de deshidratación de la suspensión o dividida entre la masa de IPA en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,05, 0,10, 0,20 o 0,30. Preferentemente, la masa de 4,4'-DCB en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de 4,4'-DCB en la suspensión alimentada a la etapa de deshidratación de la suspensión o dividida entre la masa de 4,4'-DCB en la suspensión inicial es de al menos aproximadamente 0,10, 0,20, 0,40 o 0,60. Preferentemente, la masa de líquido en la torta húmeda lavada dividida entre la masa de sólido en la torta húmeda lavada es menor de aproximadamente 0,4, 0,3 o 0,2. Preferentemente, la torta húmeda lavada contiene menos de aproximadamente 100, 40, 20 o 10 partes por millón en peso de residuos catalizadores totales. Preferentemente, la torta húmeda lavada contiene menos de aproximadamente 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de cobalto. Preferentemente, la torta húmeda lavada contiene menos de aproximadamente 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de bromo.

Después de lavar, se prefiere reducir la masa de líquido en la torta húmeda lavada por una etapa de deshidratación adicional formando una torta lavada mojada que comprende esencialmente producto de TPA sólido. Esta etapa de deshidratación retira el líquido adicional, que comprende concentraciones residuales de compuestos catalizadores, y reduce los requisitos de capital y energía cuando se usa una operación de secado posterior opcional para formar un producto de TPA sólido secado. Preferentemente, se realiza la etapa de deshidratación adicional usando otra zona integrada en un tipo de filtro preferido usado para la etapa de deshidratación de la suspensión. Más preferentemente, se realiza la etapa de deshidratación adicional usando otra zona integrada en un filtro de cinta alargado rotatorio de descarga continua usado para las etapas de deshidratación y lavado de la suspensión. Preferentemente, la masa de líquido en la torta mojada lavada dividida entre la masa de sólido en la torta mojada lavada es menor de aproximadamente 0,30, 0,20, 0,15 o 0,07. Preferentemente, la torta mojada lavada contiene menos de aproximadamente 100, 40, 20 o 10 partes por millón en peso de residuos catalizadores totales. Preferentemente, la torta mojada lavada contiene menos de aproximadamente 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de cobalto. Preferentemente, la torta mojada lavada contiene menos de aproximadamente 20, 15, 10 o 5 partes por millón en peso de bromo.

Opcionalmente, la torta húmeda lavada y/o torta húmeda lavada mojada se secan por evaporación del disolvente formando un producto de TPA sólido sustancialmente seco que contiene menos de aproximadamente 0,5, 0,2, 0,1 o 0,05 % en peso de productos volátiles residuales. Se ilustra tal etapa de secado en la FIG. 23 como etapa de secado

opcional (908), en la FIG. 24 como etapa de secado opcional (922), en la FIG. 25 como etapa de secado opcional (946) y en la FIG. 26 como etapa de secado opcional (962). El contenido de productos volátiles después de tal secado se mide convenientemente por la pérdida de peso tras calentamiento de una muestra de 100 gramos de producto de TPA dispersada uniformemente en un disco de muestra de 5 cm de diámetro en una estufa que tiene una abundante
 5 circulación de aire cerca de la presión atmosférica a una temperatura de 105 °C durante un periodo de 1 hora. Se calcula el porcentaje de productos volátiles de una muestra como $100 * (\text{peso inicial} - \text{peso final}) / (\text{peso inicial})$.

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

Preferentemente, el color del producto de TPA sólido seco producido por realizaciones de las divulgaciones de la presente memoria es menor de aproximadamente 3,5, 3,0, 3,5 o 2,0 unidades b*. El valor de b* como se usa en la
 20 presente memoria es un atributo de color medido en un instrumento espectroscópico tal como un instrumento Hunter Ultrascan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., 11491 Sunset Hills Road, Reston, VA 20190-5280, www.hunterlab.com) usando 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, la transmitancia porcentual del producto de TPA sólido producido por realizaciones de divulgaciones
 25 de la presente memoria es de al menos aproximadamente 70, 80, 90 o 92 % de la longitud de onda de luz de 340 nm.

Preferentemente, el producto de TPA sólido formado por una o más de las realizaciones de la invención divulgadas en la presente memoria comprende esencialmente partículas que tienen un tamaño medio de partícula, que es $D(4,3)$, de al menos aproximadamente 30 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 35 a
 30 aproximadamente 400 micrómetros, aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 45 a 120 micrómetros. Preferentemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de $D(v,0,1)$ en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 65 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 55 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 15
 35 a 45 micrómetros. Preferentemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de tamaño mediano de partícula, que es $D(v,0,5)$ en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 35 a 100 micrómetros. Preferentemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de $D(v,0,9)$ en el intervalo de
 40 aproximadamente 40 a aproximadamente 500 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 300 micrómetros y lo más preferentemente en el intervalo de 80 a 200 micrómetros. Preferentemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un valor medido de dispersión relativa de tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 5,0, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 4,0 y lo más preferentemente en el
 45 intervalo de 1,2 a 2,5. Preferentemente, el producto de TPA sólido comprende esencialmente partículas que tienen un área superficial de BET media menor de aproximadamente 0,25 metros cuadrados por gramo (m^2/g), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 m^2/g y lo más preferentemente en el intervalo de 0,01 a 0,18 m^2/g .

50 En una realización, se suministra al menos una porción del líquido extraído de la etapa de deshidratación de suspensión como al menos una porción de alimentación líquida a al menos una etapa auxiliar llamada en la presente memoria «una etapa de purificación de disolvente de reciclado». Preferentemente, la etapa de purificación de disolvente de reciclado retira al menos aproximadamente un 20, 40, 60 u 80 % en peso de al menos una impureza aromática relativamente no reactiva del disolvente reciclado, mientras que recupera también al menos
 55 aproximadamente un 50, 70, 90 o 95 % en peso del ácido acético y/o al menos aproximadamente un 80, 90, 95 o 99 % en peso de cobalto y/u otros compuestos catalizadores adecuados en la alimentación líquida. Se divulgan en la técnica anterior una serie de tales etapas auxiliares. A menudo, una etapa temprana en la purificación de disolvente de reciclado es calentar la alimentación líquida para evaporar una gran fracción del ácido acético valioso de cabecera para recuperación por enfriamiento y condensación. Las impurezas aromáticas y compuestos catalizadores son menos
 60 volátiles que el ácido acético y estos se concentran en la fase líquida restante, llamada en la presente memoria un lodo. Para el lodo, se han divulgado diversas opciones para recuperar compuestos catalizadores mientras se recuperan o desechan las impurezas aromáticas. Es un procedimiento sencillo quemar el lodo mientras se recupera la ceniza. Se redisuelve entonces el cobalto en la ceniza en disolvente, por ejemplo usando ácido oxálico. Otro procedimiento de tratamiento de lodo usa acetato de n-propilo y agua como agentes extractivos para separar el cobalto

de impurezas aromáticas. Las impurezas aromáticas separadas pueden desecharse mediante diversos procedimientos incluyendo alimentación a un procedimiento posterior para recuperación de BA, IPA y/u otras especies aromáticas o mediante tratamiento de aguas residuales ambientalmente idóneo y/o incineración. Todavía otro procedimiento de tratamiento de lodo neutraliza el pH, con ácido por ejemplo, y precipita entonces el cobalto usando 5 carbonato y/o bicarbonato de sodio, por ejemplo, para recuperación por filtración. Las impurezas aromáticas disueltas se desechan entonces mediante diversos procedimientos incluyendo tratamiento de aguas residuales ambientalmente idóneo y/o incineración. Los ejemplos de etapas de purificación de disolvente de reciclado adecuadas incluyen, pero sin limitación, aquellos divulgados en las patentes de EE. UU. n.º 4.356.319 y 4.939.297; las solicitudes de patente de EE. UU. n.º 2005/0038288 y 20050084432; solicitudes PCT n.º PCT WO98/008605 y WO2005/049873; solicitud de 10 patente europea n.º EP121438 y solicitudes de patente japonesa n.º JP09-157214, JP05-015788, JP54-025292 y JP52-004277.

Aunque preferentemente disminuidos en alcance por las realizaciones divulgadas en la presente memoria, la necesidad y alcance de una etapa de purificación de disolvente reciclado dependen de muchos particulares, 15 incluyendo pero sin limitación las impurezas en el para-xileno de pureza comercial y la calidad de diversas etapas de reacción de oxidación. Cuando se proporciona una etapa de purificación de disolvente reciclado, la selección de la alimentación de purificación de disolvente puede tener un impacto considerable sobre la economía de la etapa. Las impurezas aromáticas relativamente no reactivas, tanto coloreadas como no coloreadas, son una diana importante de la etapa, y las concentraciones relativamente mayores de las mismas reducen los costes de dimensionamiento y 20 operativos de la etapa. Además, el para-xileno, TPA e intermedios de reacción aromáticos son pérdidas de rendimiento potenciales y costes operativos cuando se suministran a la etapa en grandes cantidades.

Se prefiere que la alimentación de purificación de disolvente comprenda al menos aproximadamente un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido previamente procesado en oxidación primaria y procesado entonces 25 en digestión oxidativa. Más preferentemente, la alimentación de purificación de disolvente comprende al menos aproximadamente un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido previamente procesado en oxidación primaria y procesado entonces en digestión oxidativa, usando la adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador descrita anteriormente. Aún más preferentemente, la alimentación de purificación de disolvente comprende al menos aproximadamente un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido previamente procesado en oxidación 30 primaria, procesado entonces en una digestión oxidativa usando la adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador, y procesado entonces también en al menos una etapa de enfriamiento después de digestión usando una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador. Aún más preferentemente, la alimentación de purificación de disolvente comprende al menos aproximadamente un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido procesado en oxidación primaria y procesado entonces en digestión oxidativa, usando una adición reducida y/o 35 eliminada de disolvente limpiador, y procesado entonces también en al menos una etapa de enfriamiento y envejecimiento posdigestión usando una adición reducida y/o eliminada de disolvente limpiador. Lo más preferentemente, la alimentación de purificación de disolvente comprende al menos aproximadamente un 20, 40, 80 o 95 % en peso de su flujo másico total de líquido procesado en oxidación primaria y procesado entonces en digestión oxidativa, y procesado entonces en al menos una etapa de enfriamiento y envejecimiento posdigestión que emplea la 40 retirada evaporativa de vapor disolvente como se describe anteriormente.

Preferentemente, la alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración de TPA, incluyendo TPA disuelto y TPA sólido precipitado, de menos de aproximadamente 1, 0,5, 0,1 o 0,05 % en peso. Preferentemente, la 45 alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración de sólidos precipitados de menos de aproximadamente un 1, 0,5, 0,1 o 0,05 % en peso. Preferentemente, los sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC sólido de menos de aproximadamente 1.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 600, de aproximadamente 5 a aproximadamente 400 o de 10 a 200 ppmp. Preferentemente, los sólidos precipitados tienen una concentración de 4-CBA sólido de menos de aproximadamente 1.200, de aproximadamente 1 a aproximadamente 800, de aproximadamente 10 a aproximadamente 600 o de 20 a 400 ppmp. Preferentemente, la alimentación de 50 purificación de disolvente tiene una concentración de PTAC, incluyendo PTAC disuelto y PTAC sólido precipitado, de menos de aproximadamente 30, 20, 10 o 2 ppmp. Preferentemente, la alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración de 4-CBA, incluyendo 4-CBA disuelto y 4-CBA sólido precipitado, de menos de aproximadamente 50, 30, 10 o 2 ppmp. Preferentemente, la alimentación de purificación de disolvente en cada divulgación anterior tiene al menos aproximadamente un 20, 40, 80 o 95 % en peso de líquido extraído de la suspensión en una etapa de 55 deshidratación de suspensión preferida, de acuerdo con todas las divulgaciones pertinentes de la misma. Preferentemente, la masa de alimentación de purificación de disolvente dividida entre la masa de líquido inicial está en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 20, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 o de 1 a 5 %. Preferentemente, la masa de alimentación de purificación de disolvente dividida entre la masa de sólidos iniciales está en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 60 70, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 40, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 o de 2 a 15 %.

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

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

Los autores de la invención señalan que, para todos los intervalos numéricos proporcionados en la presente memoria, los extremos superior e inferior de los intervalos pueden ser independientes entre sí. Por ejemplo, un intervalo numérico de 10 a 100 significa más de 10 y/o menos de 100. Por tanto, un intervalo de 10 a 100 proporciona apoyo para una limitación de la reivindicación de más de 10 (sin el límite superior), una limitación de la reivindicación de menos de 100 (sin el límite inferior), así como el intervalo completo de 10 a 100 (con ambos límites superior e inferior). Además, cuando se usa el término «aproximadamente» para modificar un valor numérico, debería entenderse que, en una realización, el valor numérico es el valor numérico exacto.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para elaborar una composición de ácido tereftálico, comprendiendo dicho procedimiento:

5

(a) introducir una alimentación de disolvente en una zona de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado, donde dicha zona de oxidación primaria se define en un reactor de columna de burbujas;

(b) someter un compuesto oxidable a oxidación en dicha zona de oxidación primaria produciendo así una suspensión inicial que comprende un sólido inicial que comprende ácido tereftálico y un líquido inicial, donde una muestra representativa de dicha suspensión tiene al menos tres de las siguientes características basadas en los componentes del sólido y la suspensión líquida combinados: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-dicarboxifluorenona 2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA); y

(c) someter al menos una porción de dicha suspensión inicial a digestión oxidativa en al menos una zona de digestión, donde menos de un 70 % en peso de dicho líquido inicial se retira de dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión, donde la relación en peso de cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presente en una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de digestión a cantidad del mismo componente o componentes presentes en dicha suspensión inicial es de al menos 0,3.

2. Un procedimiento para elaborar una composición de ácido tereftálico, comprendiendo dicho procedimiento:

(a) introducir una alimentación de disolvente en una zona de reacción de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado; donde dicha zona de oxidación primaria se define en un reactor de columna de burbujas;

(b) someter un compuesto oxidable a oxidación en dicha zona de oxidación primaria produciendo así una suspensión inicial que comprende un sólido inicial que comprende ácido tereftálico y un líquido inicial, donde una muestra representativa de dicha suspensión tiene al menos tres de las siguientes características basadas en los componentes de la suspensión sólidos y líquidos combinados: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-dicarboxifluorenona 2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA);

(c) opcionalmente, añadir un líquido limpiador a dicha suspensión inicial y

(d) someter al menos una porción de dicha suspensión inicial a digestión oxidativa en al menos una zona de digestión, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadida a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión es menor del 50 % en peso de dicha suspensión inicial, donde la relación en peso de cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presente en una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de digestión a cantidad del mismo componente o componentes presentes en dicha suspensión inicial es de al menos 0,3.

3. Un procedimiento para elaborar una composición de ácido tereftálico, comprendiendo dicho procedimiento:

(a) introducir una alimentación de disolvente en una zona de reacción de oxidación primaria, donde al menos un 20 % en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado; donde dicha zona de oxidación primaria se define en un reactor de columna de burbujas;

(b) someter un compuesto oxidable a oxidación en dicha zona de oxidación primaria produciendo así una suspensión inicial que comprende un sólido inicial que comprende ácido tereftálico y un líquido inicial, donde una muestra representativa de dicha suspensión tiene al menos tres de las siguientes características basadas en los componentes de la suspensión sólidos y líquidos combinados: (i) contiene menos de 9.000 ppmp de ácido isoftálico (IPA), (ii) contiene menos de 15.000 ppmp de ácido benzoico (BA), (iii) contiene menos de 64 ppmp de 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), (iv) contiene menos de 70 ppmp de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contiene menos de 12 ppmp de 2,7-dicarboxifluorenona 2,7-DCF), (vi) contiene menos de 12 ppmp de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contiene menos de 4 ppmp de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contiene menos de 6 ppmp de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA);

(c) opcionalmente, añadir un líquido limpiador a al menos una porción de dicho líquido inicial y

(d) enfriar al menos una porción de una suspensión de producto de oxidación en una zona de enfriamiento produciendo así una suspensión enfriada, donde dicha suspensión de producto de oxidación contiene al menos un 30 % en peso

- de dicho líquido inicial, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadido a dicha al menos una porción de dicho líquido inicial antes de dicho enfriamiento es menor de 50 % en peso de dicha suspensión inicial, donde la relación en peso de cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presentes en una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de digestión a cantidad del mismo componente o componentes presentes en dicha suspensión inicial es de al menos 0,3.
- 5
4. El procedimiento de la reivindicación 3, donde la suspensión de producto de oxidación es un producto de dicha digestión oxidativa.
- 10 5. El procedimiento de la reivindicación 4, donde la temperatura de dicha suspensión enfriada es menor de 145 °C.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, donde se retira menos del 20 % en peso de dicho líquido inicial de dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión.
- 15 7. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la relación de concentración promediada en el tiempo de cobalto y/o ácido benzoico en la fase líquida de una suspensión de alimentación de digestión que entra en dicha zona de digestión a concentración promediada en el tiempo del mismo componente o componentes en dicho líquido inicial es de al menos 0,5.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la relación en peso de cantidad de ácido benzoico y/o cobalto presentes en una suspensión de producto de digestión que sale de dicha zona de digestión a cantidad del mismo componente o componentes presentes en dicha suspensión inicial es de al menos 0,3.
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 1, donde al menos un 80 % en peso de dicha alimentación de disolvente es disolvente reciclado.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicha oxidación se mantiene durante al menos la mitad de un día de funcionamiento en un procedimiento para la fabricación de ácido tereftálico usando disolvente reciclado.
- 30 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicho compuesto oxidable comprende para-xileno.
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 11, donde un medio de reacción de oxidación que comprende dicho compuesto oxidable se procesa en dicha zona de oxidación primaria, donde dicha oxidación en dicha zona de oxidación primaria se lleva a cabo de manera tal que, cuando dicho medio de reacción de oxidación se reparte teóricamente en 30 cortes horizontales de igual volumen, un corte horizontal de pX-máx tiene la concentración de para-xileno máxima de todos dichos 30 cortes horizontales y un corte horizontal de pX-mín tiene la concentración de para-xileno mínima de todos los cortes horizontales localizados por encima de dicho corte horizontal pX-máx, donde dicha concentración de para-xileno se mide en una fase líquida de dicho medio de reacción de oxidación en una base promediada en el tiempo y promediada en volumen, donde la relación de concentración de para-xileno de dicho corte horizontal de pX-máx a concentración de para-xileno de dicho corte horizontal de pX-mín es de al menos 5:1.
- 40 13. El procedimiento de la reivindicación 1, donde dicha al menos una zona de digestión oxidativa se define en un reactor continuo de tanque agitado.
- 45 14. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la concentración promediada en el tiempo de ácido para-toluico en la fase líquida de un producto de digestión producido por dicha digestión oxidativa es menor del 50 % 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 digestión oxidativa, donde la concentración promediada en el tiempo de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) en la fase líquida de dicho producto de digestión es menor del 50 % 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 dicho producto de digestión es menor del 95 % en peso de la concentración promediada en el tiempo de 4-CBA en la fase sólida de dicha alimentación de digestión.
- 50 55 15. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dicha oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 125 a 200 °C, donde dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura que es al menos 10 °C mayor que la temperatura a la que se lleva a cabo dicha oxidación.
- 60 16. El procedimiento de la reivindicación 15, donde dicha digestión oxidativa se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a 240 °C.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además añadir un líquido limpiador a dicha

suspensión inicial, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadida a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión es menor del 50 % en peso de dicha suspensión inicial.

18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la concentración en fase líquida de los compuestos catalizadores totales y/o los compuestos aromáticos totales en dicho líquido limpiador es menor del 50 %, en peso, de la concentración en fase líquida del mismo compuesto o compuestos en la fase líquida de dicha suspensión inicial.

19. El procedimiento de la reivindicación 17, donde la cantidad de dicho líquido limpiador añadida a dicha suspensión inicial antes de introducir dicha suspensión inicial en dicha zona de digestión es menor del 20 % en peso de dicha suspensión inicial.

20. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además enfriar una suspensión de producto de oxidación producida por una etapa de reacción de oxidación a al menos 40 °C por debajo de la temperatura máxima reinante en dicha etapa de reacción de oxidación, donde dicha etapa de reacción de oxidación es dicha oxidación y/o dicha digestión oxidativa, que comprende además, opcionalmente, añadir un líquido limpiador a dicha suspensión de producto de oxidación, donde la masa de dicho líquido limpiador añadido a dicha suspensión de producto de oxidación es menor del 50 % en peso de la masa de dicha suspensión de producto de oxidación antes de la adición de dicho líquido limpiador.

21. El procedimiento de la reivindicación 20, donde dicho enfriamiento incluye reducir la temperatura de dicha suspensión de producto de oxidación a una temperatura de menos de 145 °C.

22. El procedimiento de la reivindicación 20, donde al menos un 30 % en peso del cobalto y/o ácido benzoico presentes en dicha suspensión de producto de oxidación, cuando se produce a partir de dicha etapa de reacción de oxidación, se retiene en dicha suspensión de producto de oxidación cuando se somete a dicho enfriamiento.

23. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además deshidratar una suspensión secundaria producida por dicha zona de digestión produciendo así una torta húmeda inicial y un líquido retirado.

24. El procedimiento de la reivindicación 23, que comprende además usar al menos una porción de dicho líquido retirado como alimentación de purificación de disolvente a una etapa de purificación de disolvente, donde dicha etapa de purificación de disolvente retira al menos una porción de al menos una impureza de dicha alimentación de purificación de disolvente.

25. El procedimiento de la reivindicación 24, donde dicha alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración en fase líquida+sólida total de ácido para-toluico (PTAC) de menos de 30 ppmp, donde dicha alimentación de purificación de disolvente tiene una concentración en fase líquida+sólida de 4-CBA de menos de 50 ppmp.

26. El procedimiento de la reivindicación 25, donde dicha alimentación de purificación de disolvente comprende sólidos precipitados que consisten esencialmente en ácido tereftálico, donde dichos sólidos precipitados tienen una concentración de PTAC de menos de 1.000 ppmp y una concentración de 4-CBA de menos de 1.200 ppmp.

27. El procedimiento de la reivindicación 24, donde se usa menos del 20 % en peso de dicho líquido inicial como dicha alimentación de purificación de disolvente.

28. El procedimiento de la reivindicación 24, donde dicho disolvente reciclado es un producto purificado de dicha etapa de purificación de disolvente.

29. El procedimiento de la reivindicación 23, que comprende además lavar dicha torta húmeda inicial con un líquido de lavado produciendo así una torta húmeda lavada.

30. El procedimiento de la reivindicación 29, donde la masa de IPA en dicha torta húmeda lavada dividida entre la masa de IPA en dicha suspensión inicial es de al menos 0,05 y/o la masa de 4,4'-DCB en dicha torta húmeda lavada dividida entre la masa de 4,4'-DCB en dicha suspensión inicial es de al menos 0,10.

31. El procedimiento de la reivindicación 29, que comprende además secar al menos una porción de dicha torta húmeda lavada produciendo así un producto de ácido tereftálico (TPA) sólido seco, donde dicho producto de TPA sólido seco tiene una b^* de menos de 3,5 unidades, una transmitancia porcentual de al menos un 70 % a una longitud de onda de luz de 340 nm, un tamaño medio de partícula de al menos de 30 micrómetros, un tamaño mediano de partícula en el intervalo de 25 a 200 micrómetros, una $D(v,0,1)$ en el intervalo de 5 a 65 micrómetros, una $D(v,0,9)$ en el intervalo de 40 a 500 micrómetros y una dispersión relativa en el intervalo de 0,6 a 5,0.

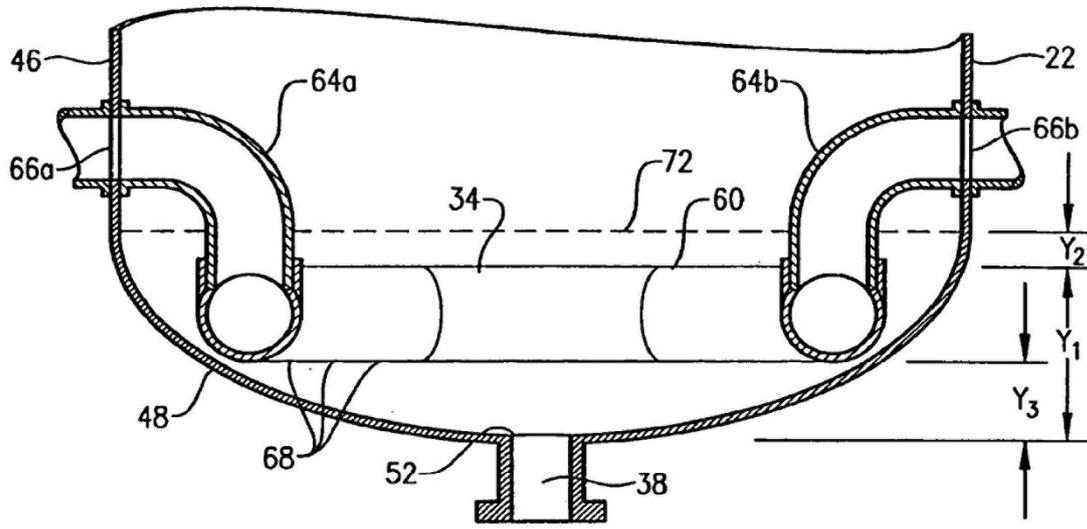


FIG. 2

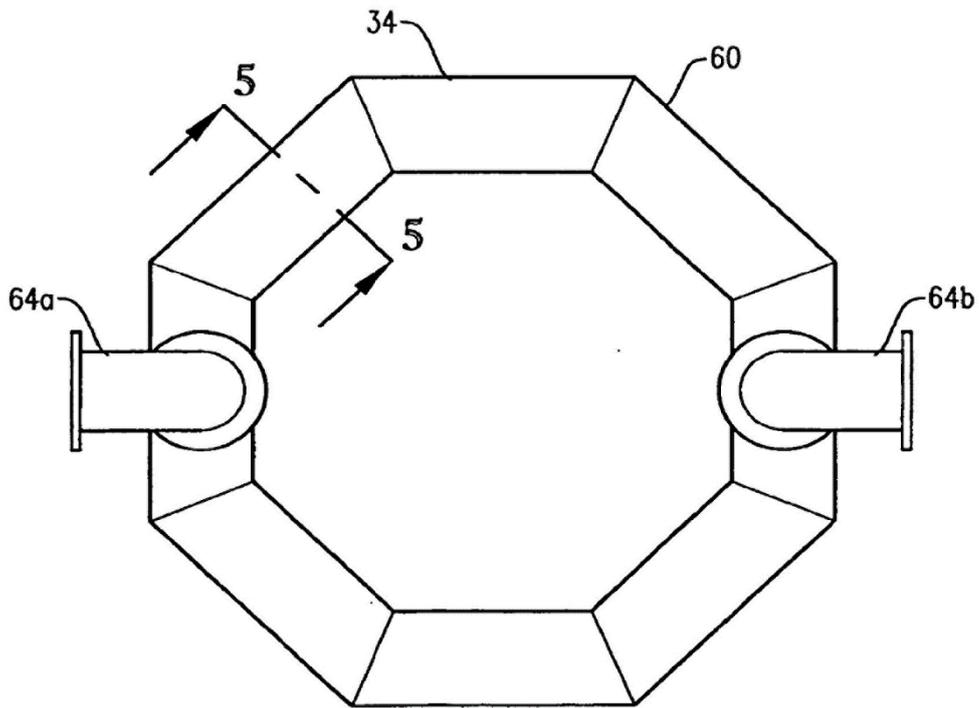


FIG. 3

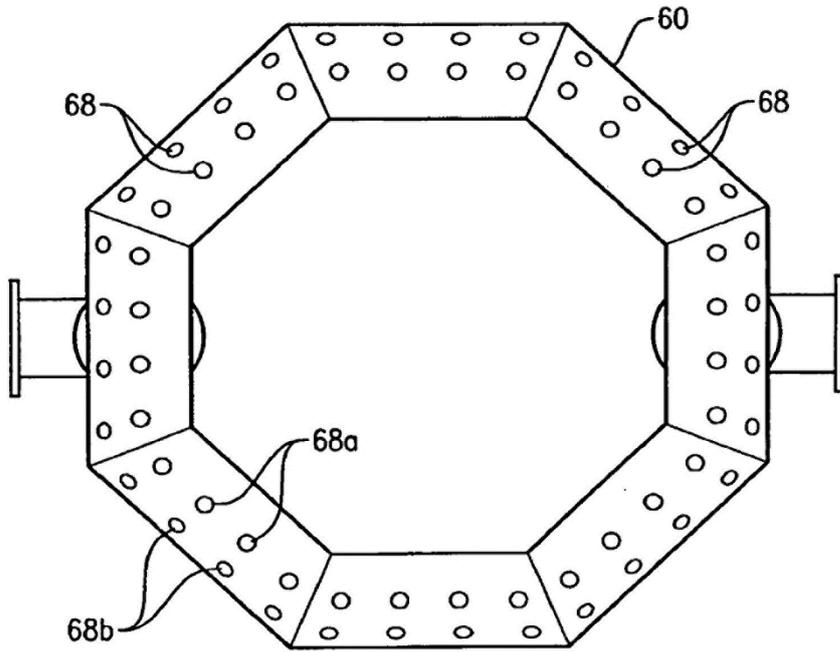


FIG. 4

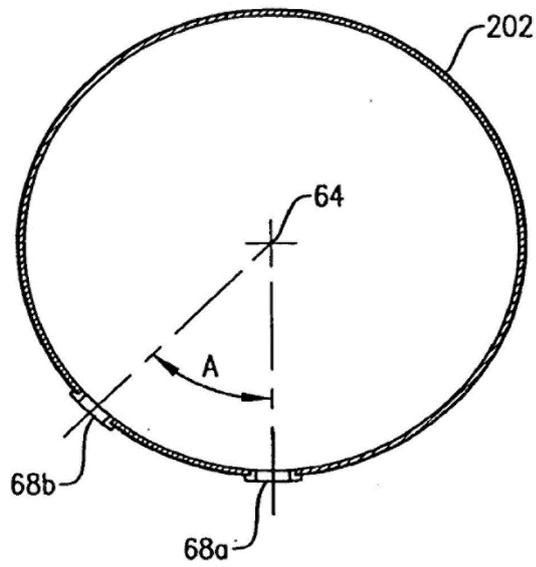


FIG. 5

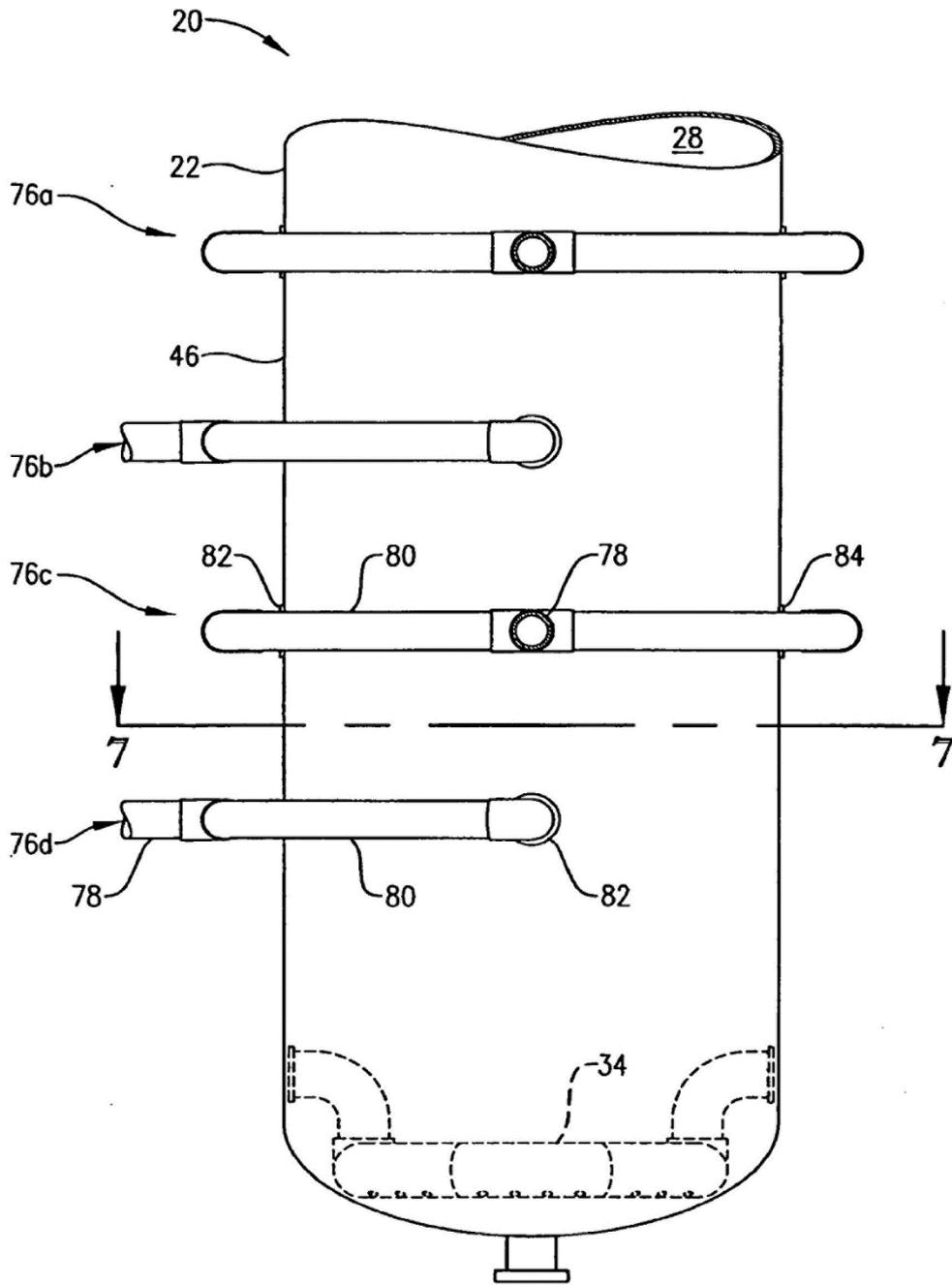


FIG. 6

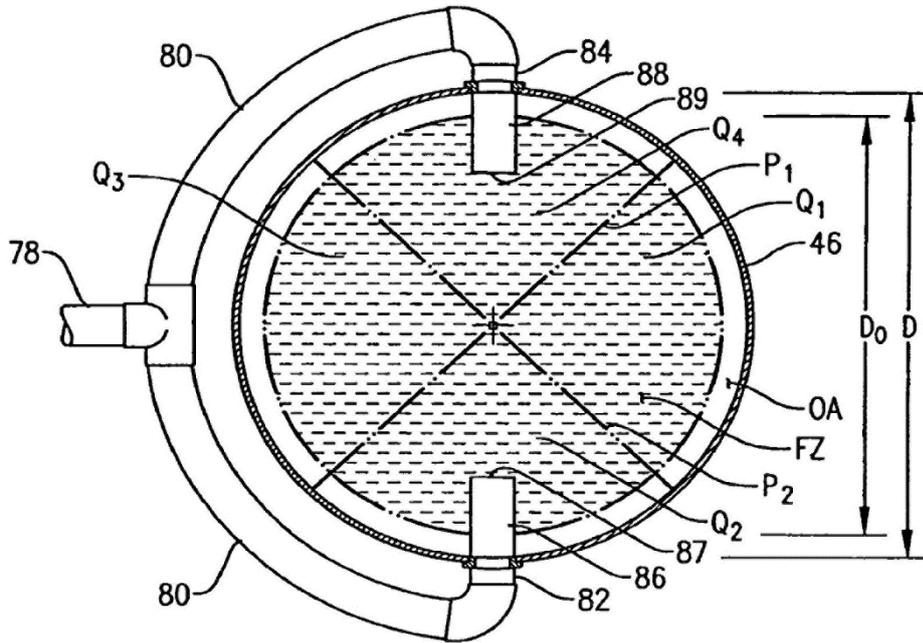


FIG. 7

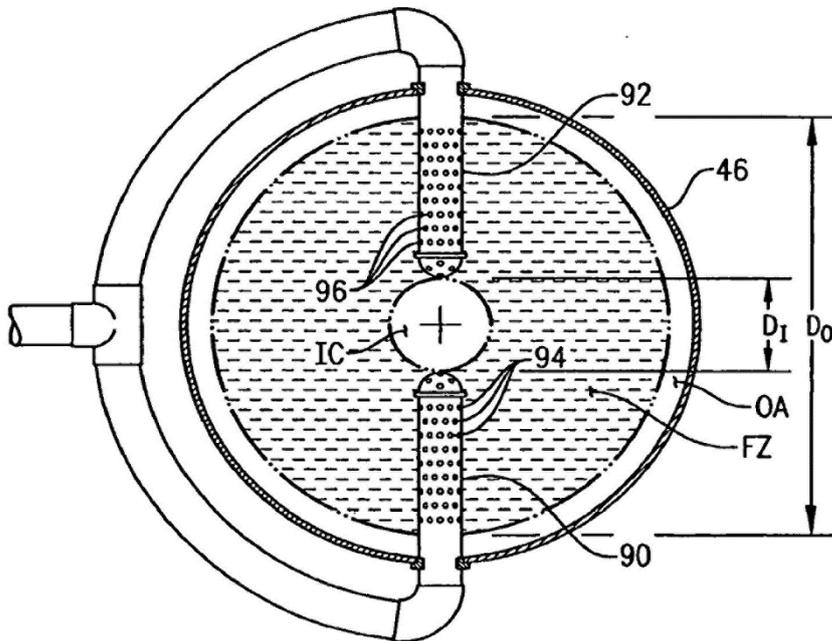


FIG. 8

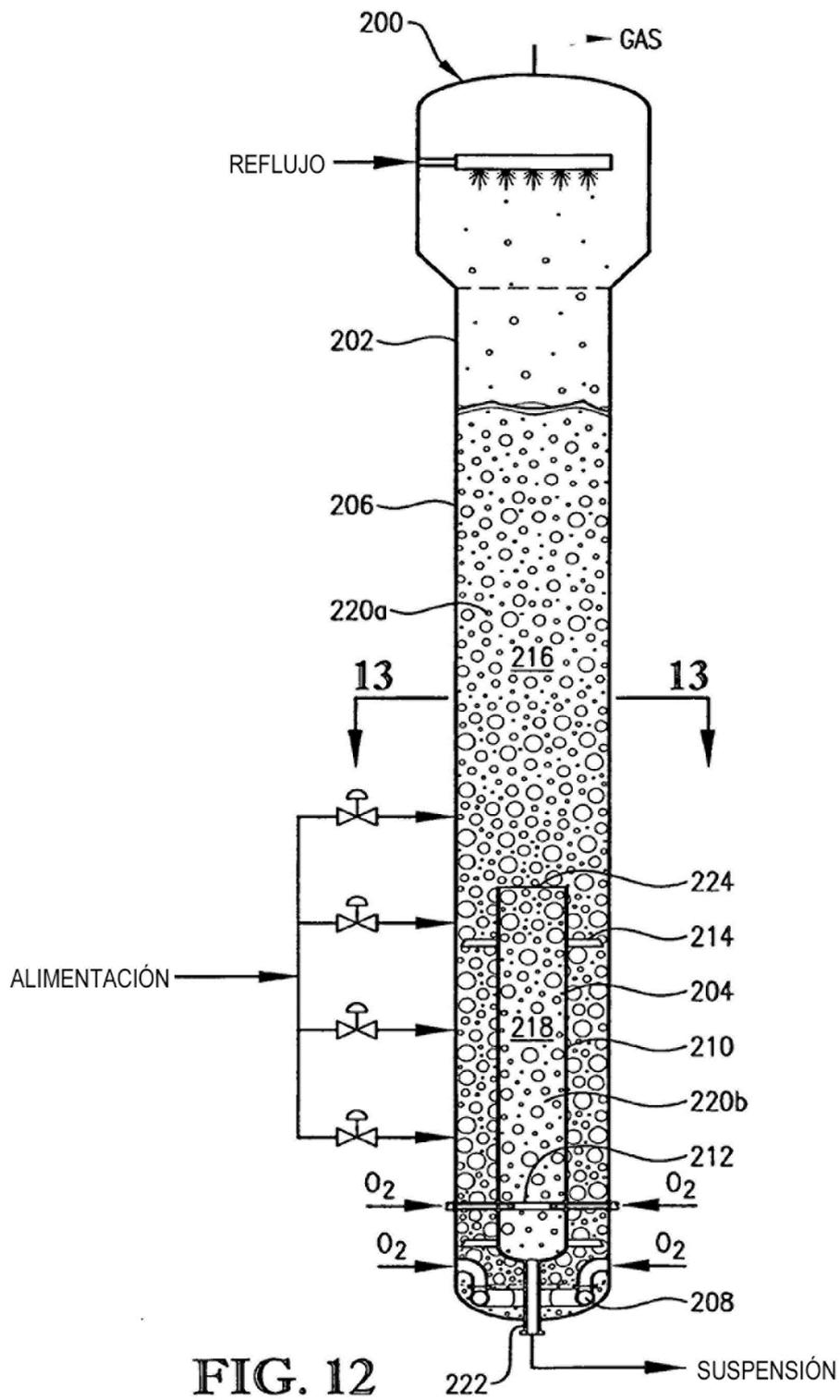


FIG. 12

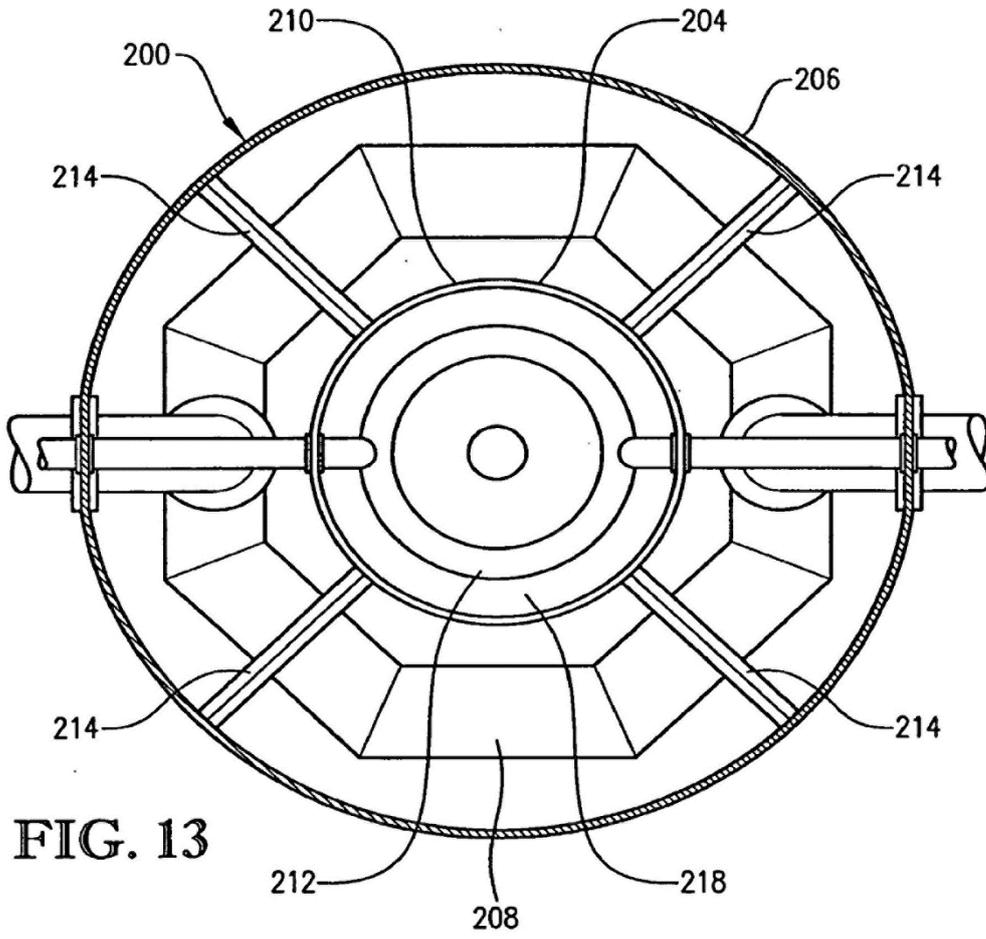


FIG. 13

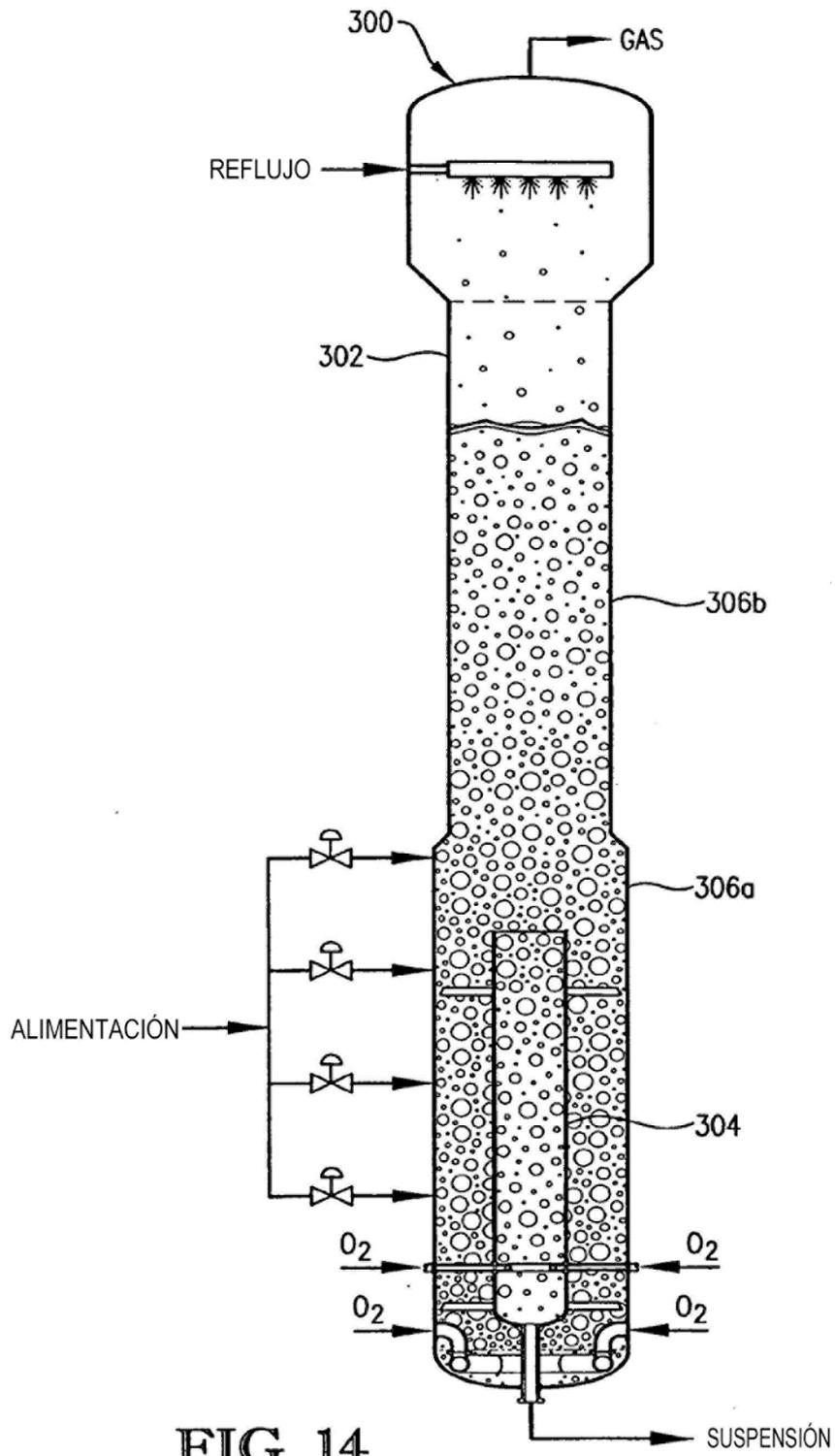


FIG. 14

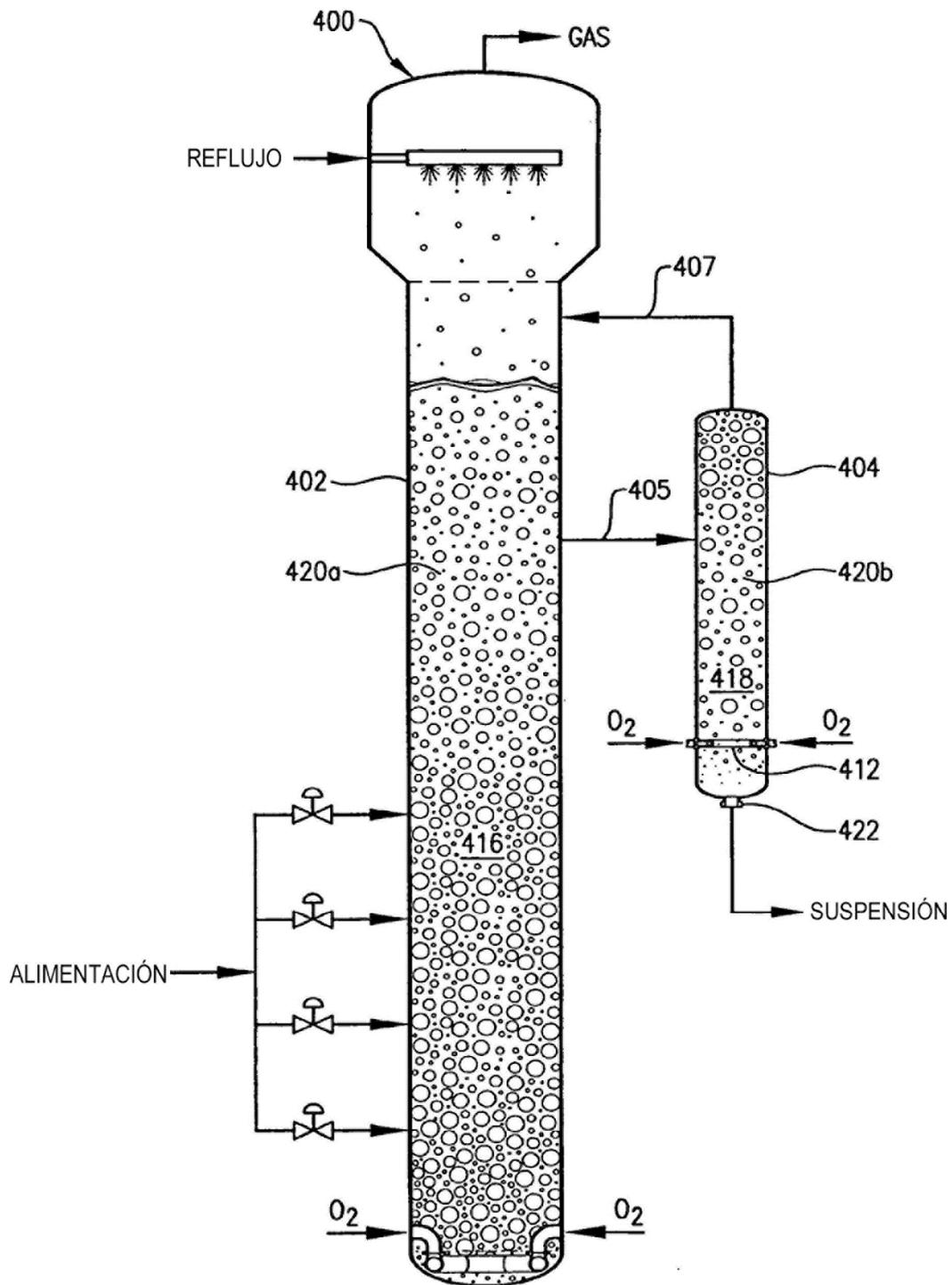


FIG. 15

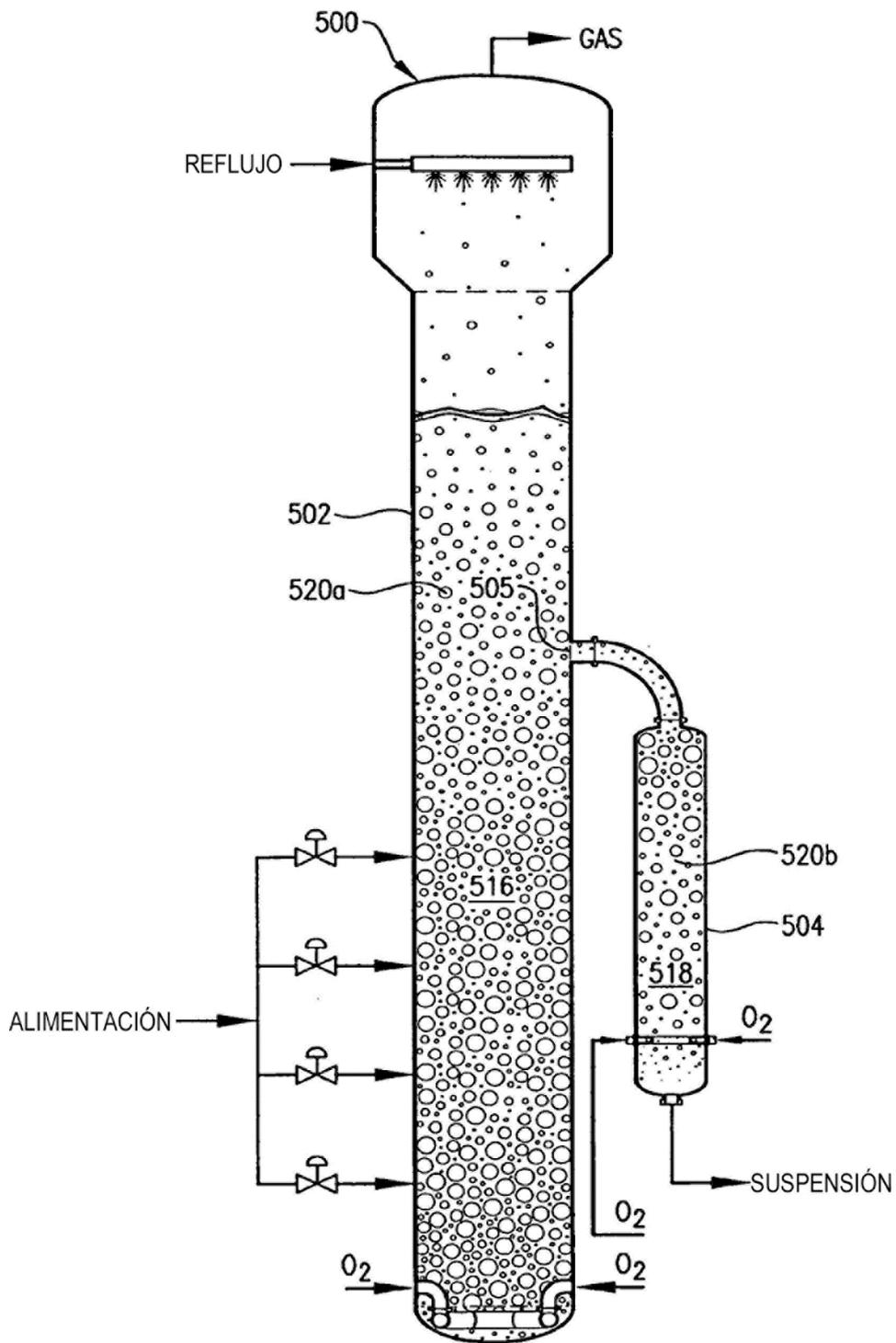


FIG. 16

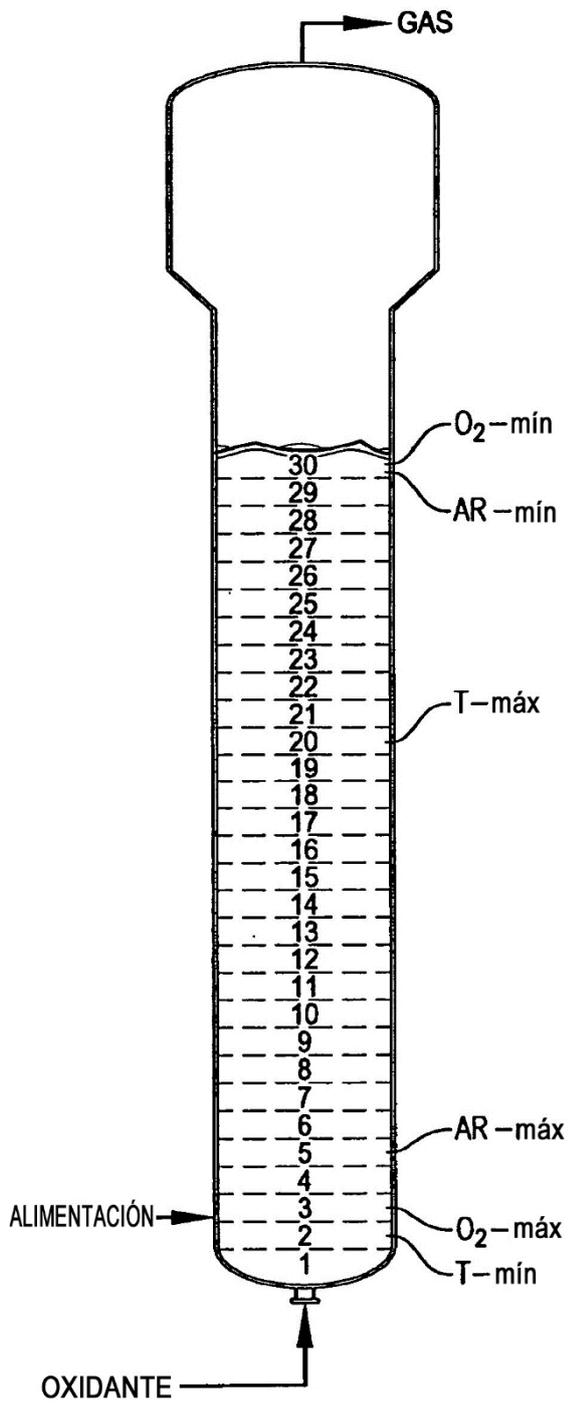


FIG. 17

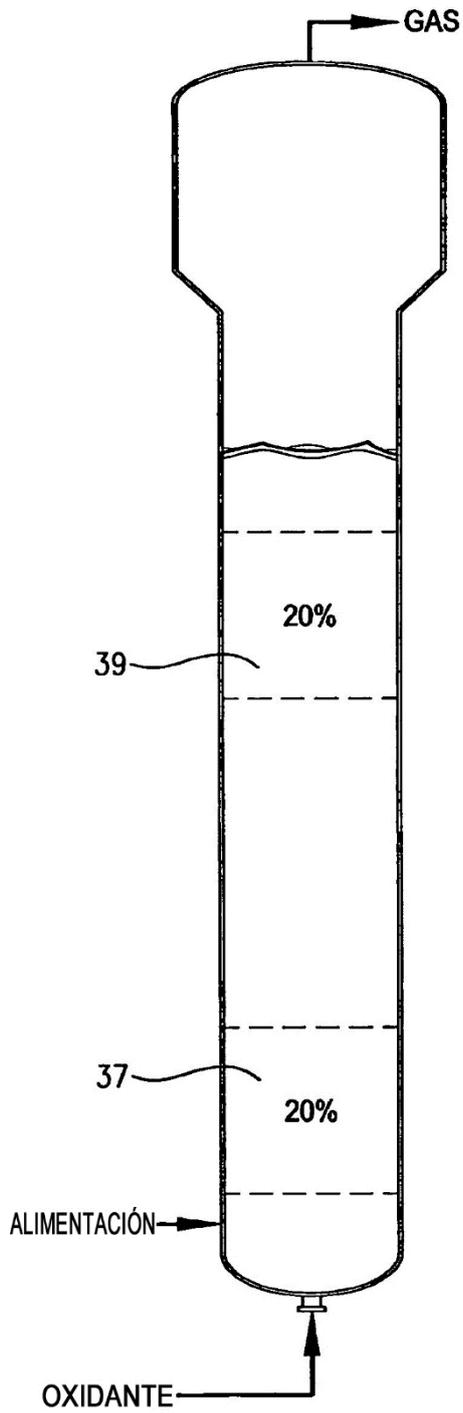


FIG. 18

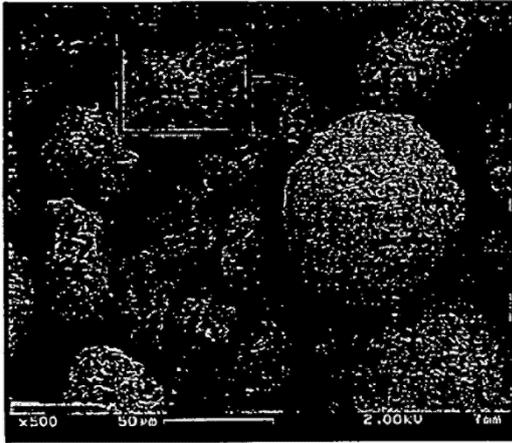


FIG. 19A

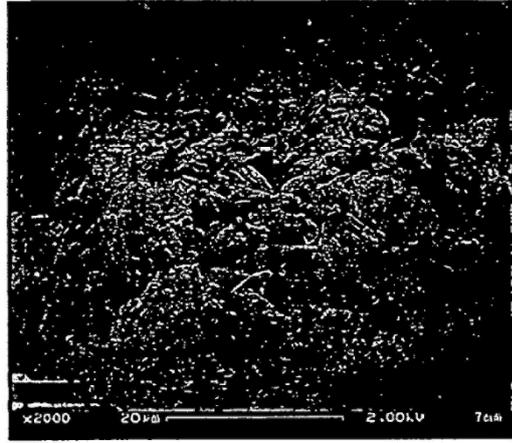


FIG. 19B

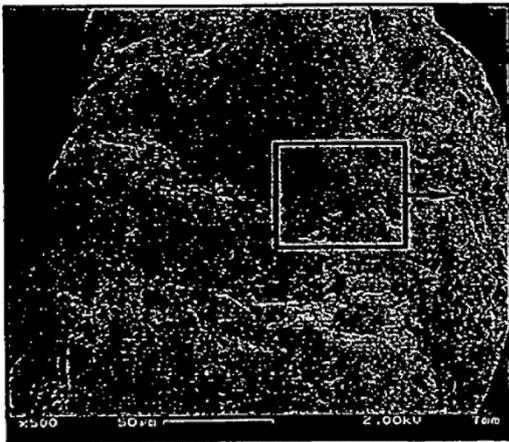


FIG. 20A

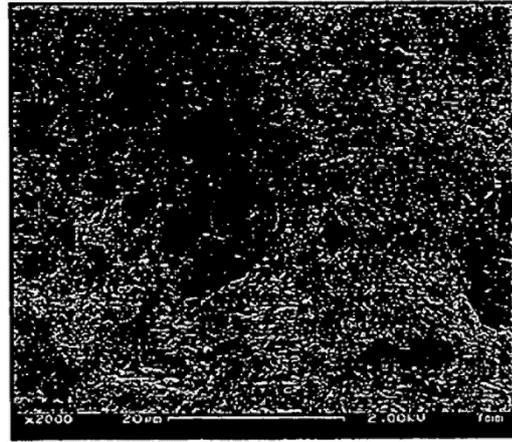
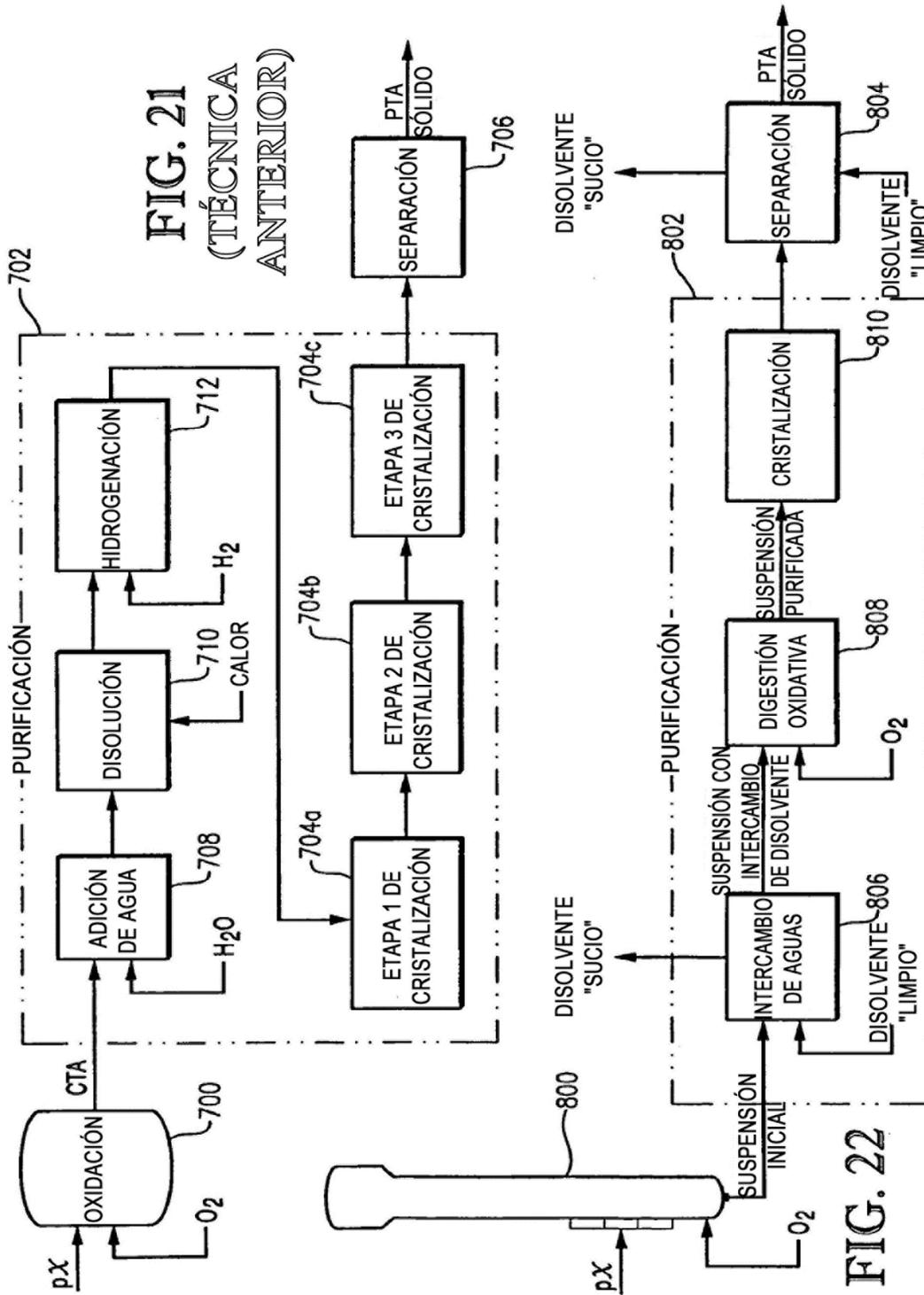


FIG. 20B



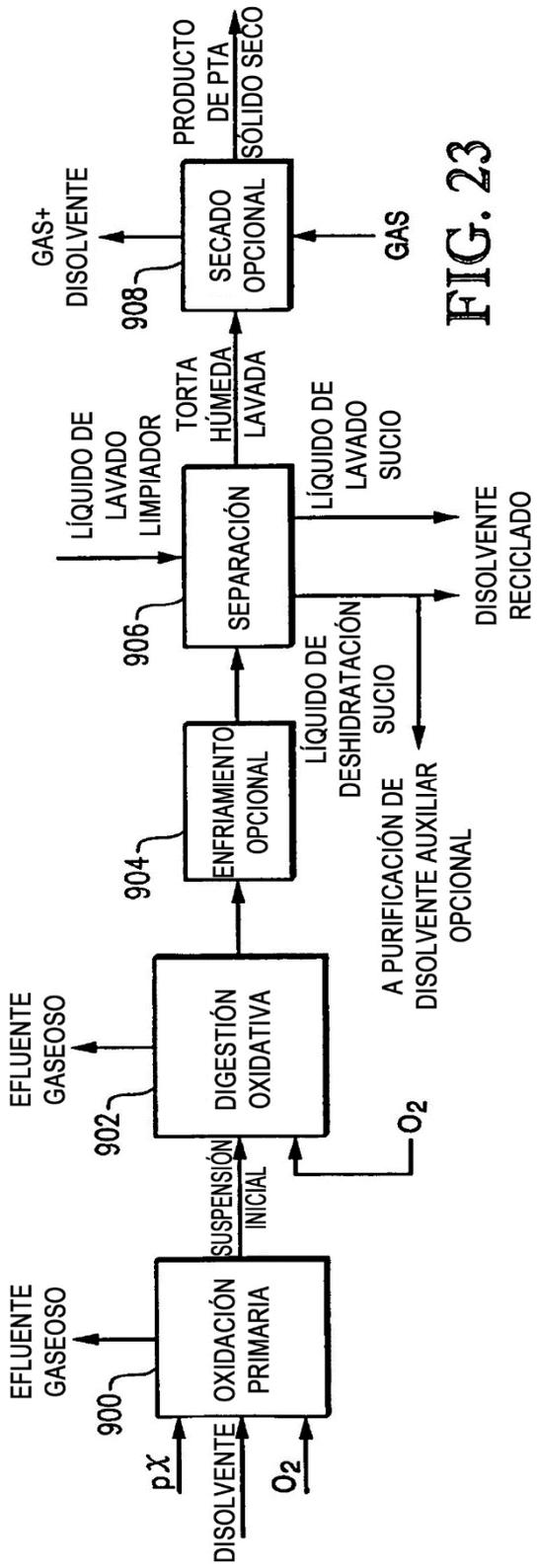


FIG. 23

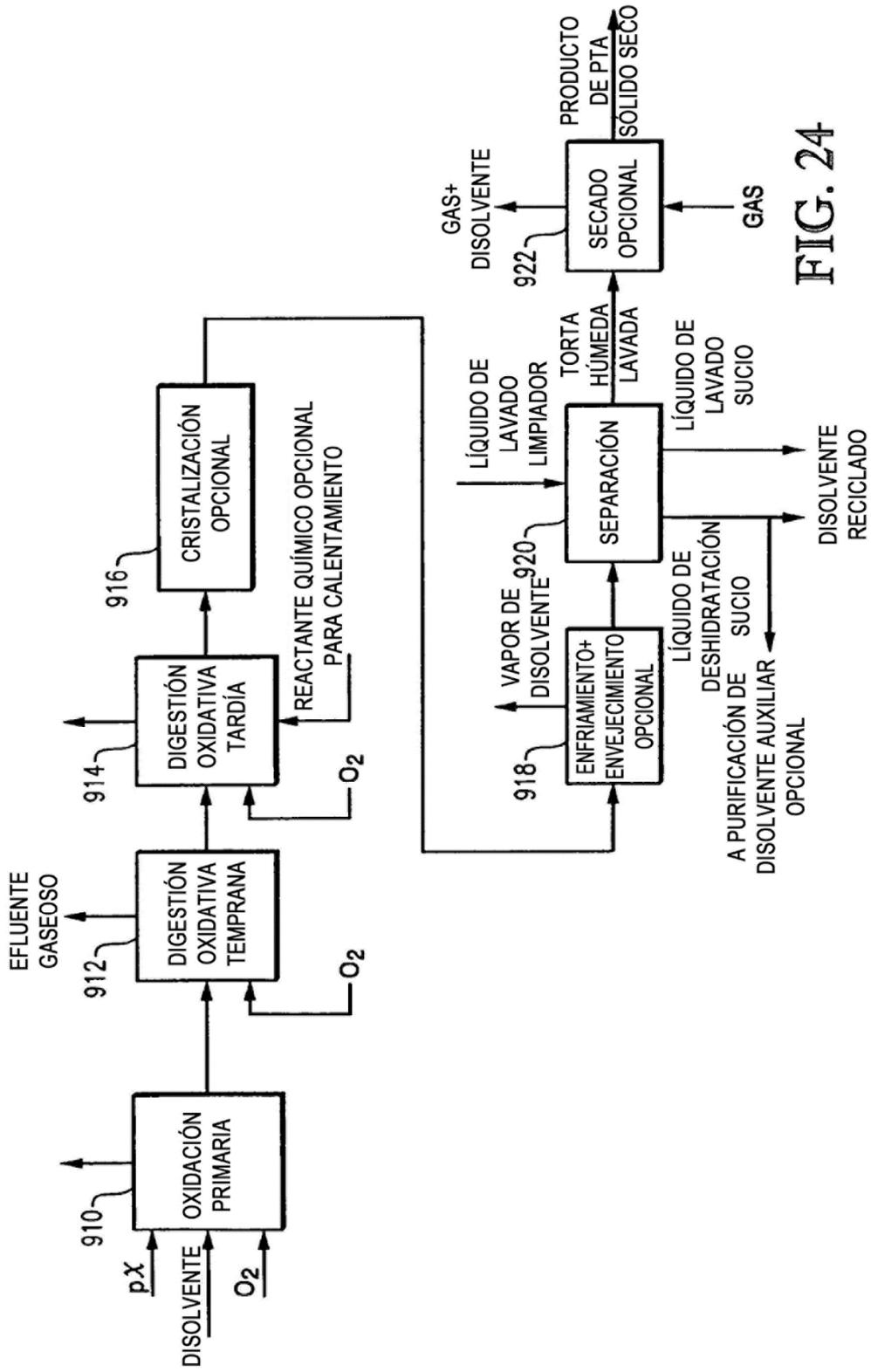


FIG. 24

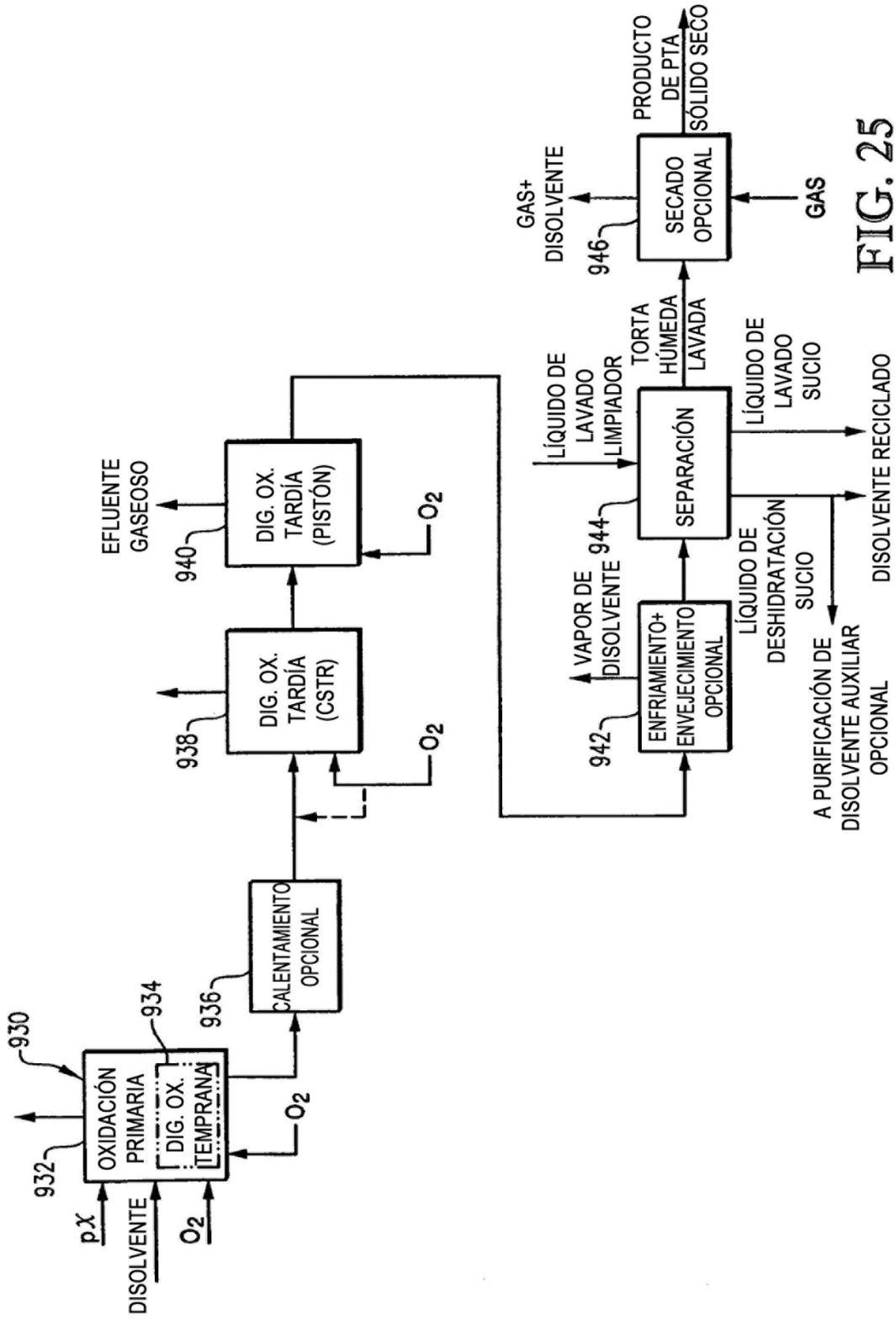


FIG. 25

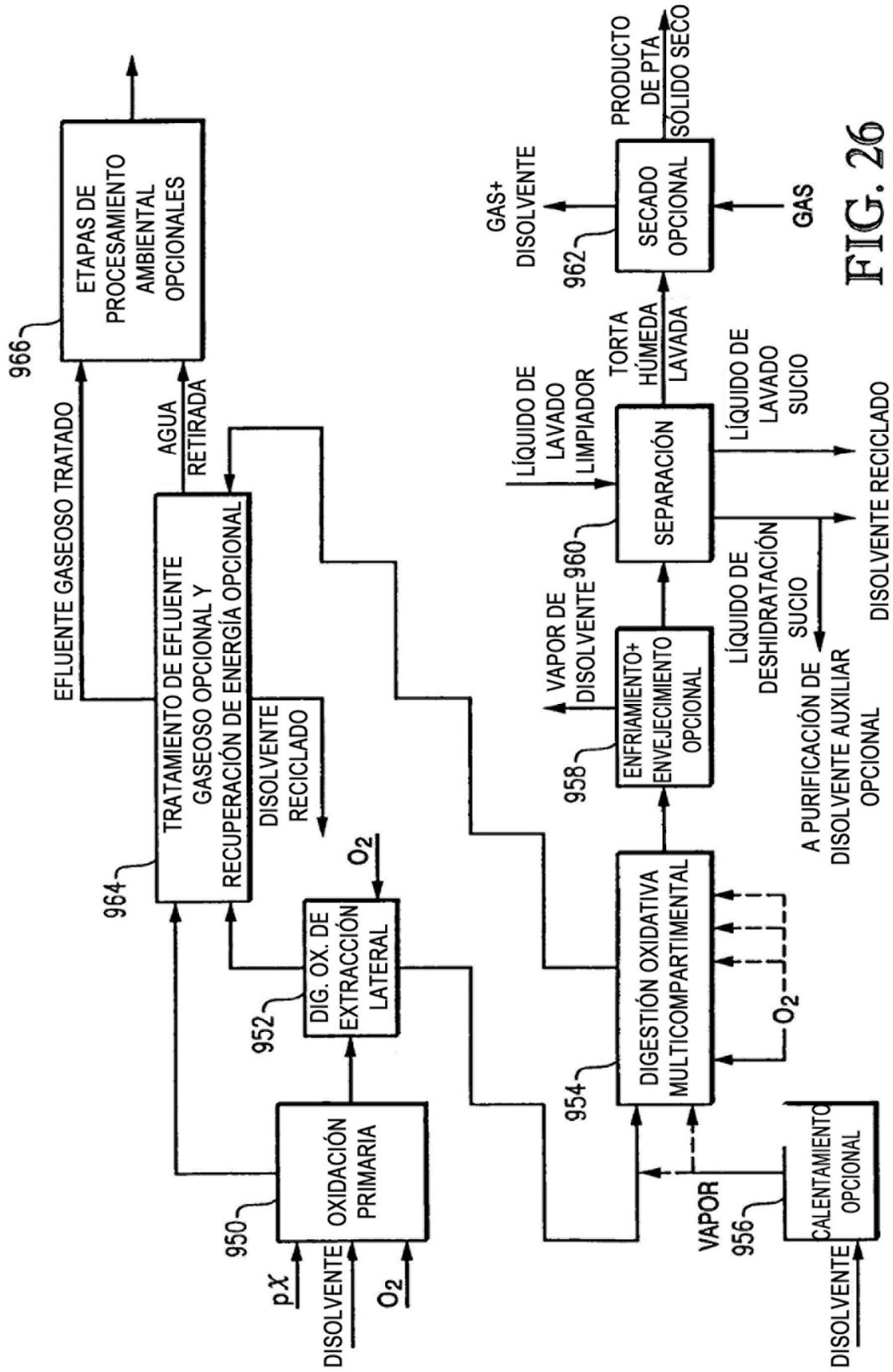


FIG. 26



FIG. 27

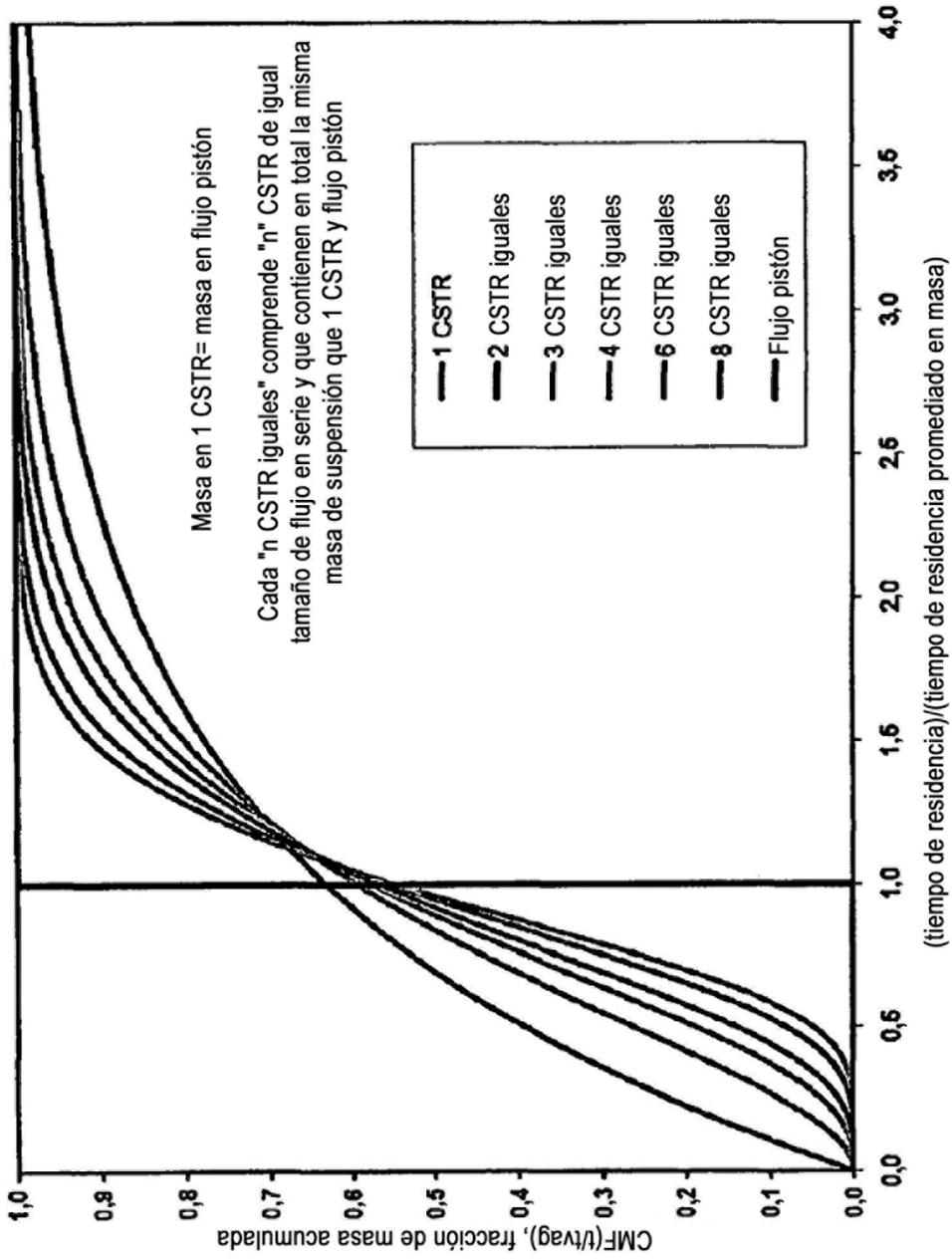


FIG. 28

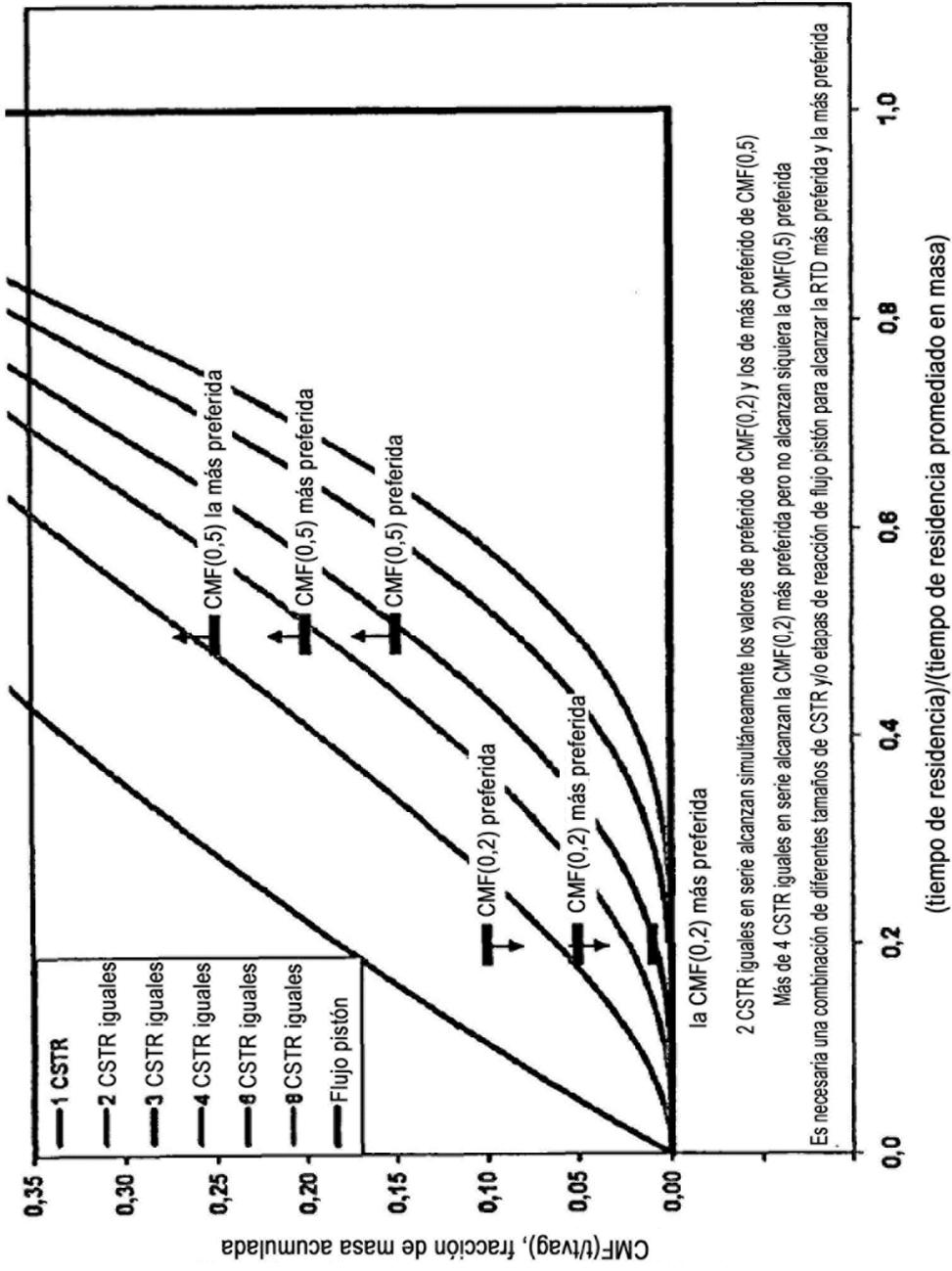


FIG. 29

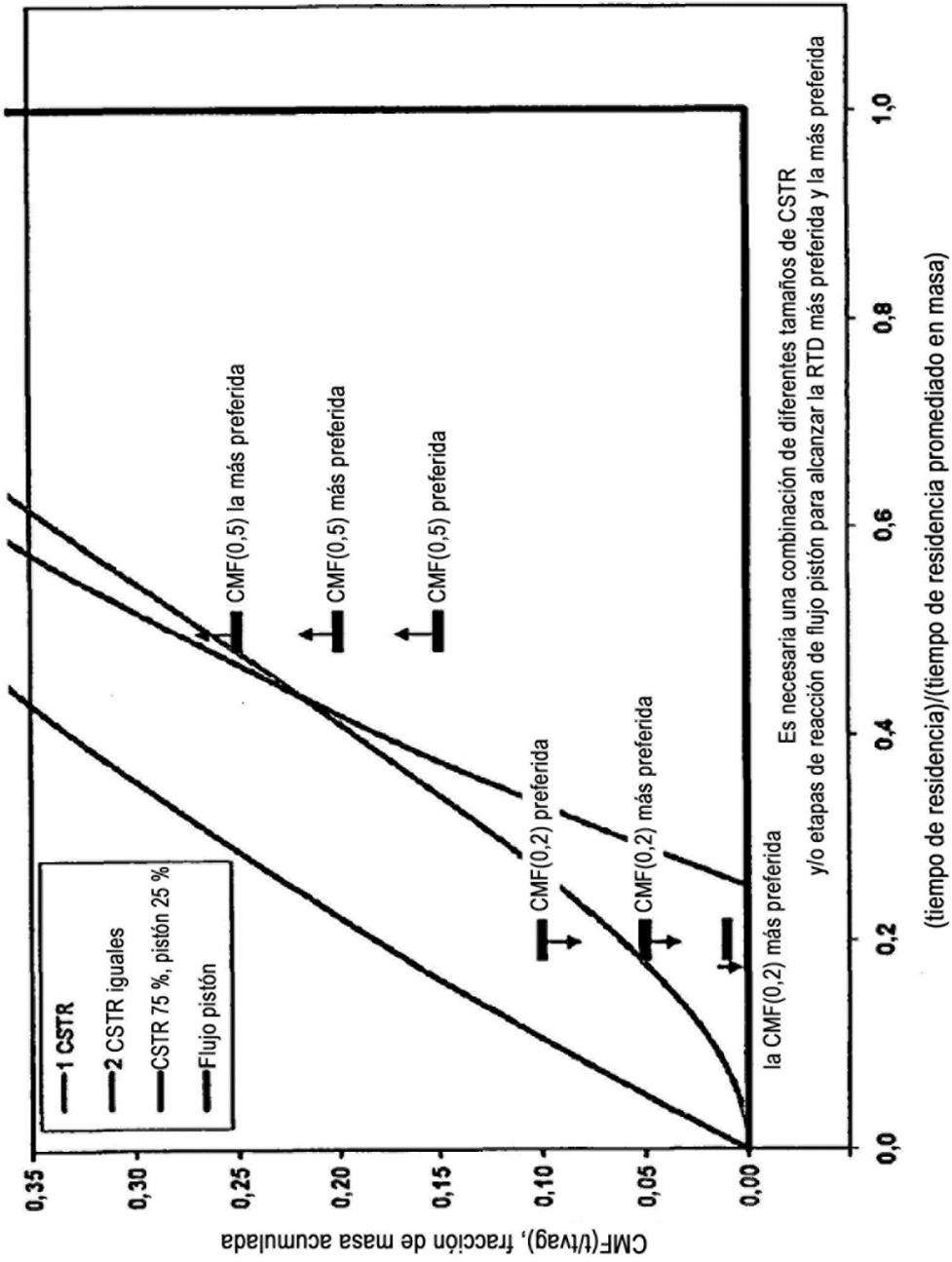


FIG. 30