

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 493**

51 Int. Cl.:

B01J 10/00 (2006.01)

B01J 8/22 (2006.01)

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2006 E 11165657 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2363204**

54 Título: **Sistema de oxidación con reactor secundario interno**

30 Prioridad:

04.01.2006 US 756137 P
01.03.2006 US 365350

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

28.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WONDERS, ALAN, GEORGE;
WOODRUFF, THOMAS, EARL;
SHEPPARD, RONALD, BUFORD y
STRASSER, WAYNE, SCOTT

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 784 493 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistema de oxidación con reactor secundario interno

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un sistema de reactor mejorado que proporciona un procedimiento de oxidación más efectivo y económico.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las reacciones de oxidación se emplean en una variedad de procedimientos comerciales existentes. Por ejemplo, la oxidación en fase líquida se usa actualmente para la oxidación de aldehídos a ácidos (p. ej., propionaldehído a ácido propiónico), la oxidación de ciclohexano a ácido adipico, y la oxidación de compuestos aromáticos de alquilo a alcoholes, ácidos o diácidos. Un procedimiento de oxidación comercial particularmente significativo de la última categoría (oxidación de compuestos aromáticos de alquilo) es la oxidación parcial catalítica en fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico. El ácido tereftálico es un compuesto importante con una variedad de aplicaciones. El uso principal del ácido tereftálico es como materia prima en la producción de tereftalato de polietileno (PET). El PET es un plástico muy conocido, usado en grandes cantidades en todo el mundo para fabricar productos tales como botellas, fibras y envases.

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

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

La agitación del medio de reacción sometido a oxidación en fase líquida se proporciona frecuentemente mediante agitación mecánica en recipientes tales como, por ejemplo, reactores continuos de tanque agitado (RCTA). Aunque los RCTA pueden proporcionar un mezclado exhaustivo del medio de reacción, los RCTA presentan una serie de inconvenientes. Por ejemplo, los RCTA tienen un coste de capital relativamente alto debido a su necesidad de motores costosos, cojinetes y ejes motrices sellados para fluidos y/o mecanismos de agitación complejos. Además, los componentes mecánicos rotatorios y/o oscilantes de los RCTA convencionales requieren un mantenimiento regular. El tiempo de funcionamiento y parada asociado a tal mantenimiento se suma al coste de funcionamiento de los RCTA. Sin embargo, incluso con un mantenimiento regular, los sistemas de agitación mecánica empleados en los RCTA son propensos a averías mecánicas y pueden necesitar su sustitución en periodos de tiempo relativamente cortos.

Los reactores de columna de burbujeo proporcionan una alternativa atractiva a los RCTA y otros reactores de oxidación agitados mecánicamente. Los reactores de columna de burbujeo proporcionan agitación del medio de reacción sin necesitar un equipo mecánico costoso y poco fiable. Los reactores de columna de burbujeo habitualmente incluyen una zona de reacción vertical alargada donde está contenido el medio de reacción. La agitación del medio de reacción en la zona de reacción es proporcionada principalmente por la flotabilidad natural de las burbujas de gas que ascienden a través de la fase líquida del medio de reacción. Esta agitación por flotabilidad natural proporcionada en los reactores de columna de burbujeo reduce los costes de capital y mantenimiento con respecto a los reactores agitados mecánicamente. Además, la ausencia sustancial de partes mecánicas móviles asociada a los reactores de columna de burbujeo proporciona un sistema de oxidación que es menos propenso a averías mecánicas que los reactores agitados mecánicamente.

Cuando la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno se lleva a cabo en un reactor de oxidación convencional (RCTA o columna de burbujeo), el producto retirado del reactor es habitualmente una suspensión que comprende ácido tereftálico bruto (CTA) y un licor madre. El CTA contiene niveles relativamente altos de impurezas (p. ej., 4-carboxibenzaldehído, ácido para-toluico, fluorenonas y otros cuerpos coloreados) que lo hacen inadecuado como materia prima para la producción de PET. Por tanto, el CTA producido en reactores de oxidación convencionales se somete habitualmente a un procedimiento de purificación que convierte el CTA en ácido tereftálico purificado (PTA) adecuado para fabricar PET.

Un procedimiento de purificación típico para convertir CTA a PTA incluye las siguientes etapas: (1) sustituir el licor madre de la suspensión que contiene CTA con agua, (2) calentar la suspensión de CTA/agua para disolver el CTA en agua, (3) hidrogenar catalíticamente la solución de CTA/agua para convertir las impurezas en compuestos más deseables y/o fácilmente separables, (4) precipitar el PTA resultante de la solución hidrogenada por medio de múltiples etapas de cristalización, y (5) separar el PTA cristalizado de los líquidos restantes. Aunque efectivo, este tipo de procedimiento de purificación convencional puede ser muy costoso. Los factores individuales que contribuyen al alto coste de los procedimientos de purificación de CTA convencionales incluyen, por ejemplo, la energía térmica necesaria para favorecer la disolución del CTA en agua, el catalizador necesario para la hidrogenación, la corriente de hidrógeno necesaria para la hidrogenación, la pérdida de rendimiento provocada por la hidrogenación de un poco de ácido tereftálico, y los múltiples recipientes necesarios para la cristalización multietapa. Por tanto, sería deseable proporcionar un sistema de oxidación capaz de producir un producto de CTA que se pudiera purificar sin necesitar su disolución en agua favorecida térmicamente, hidrogenación y/o cristalización multietapa.

El documento GB 1301291 A describe un procedimiento donde oxígeno o un gas que contiene oxígeno se hace reaccionar con una mezcla líquida de p-xileno y éster metílico de ácido p-toluico en presencia de un catalizador de sal de metal pesado para producir éster dimetílico de ácido tereftálico. La reacción se lleva a cabo en dos zonas, el líquido atraviesa ambas zonas en serie, una porción importante del gas fluye simultáneamente en la primera zona y el resto en sentido contrario al líquido en la segunda.

La publicación internacional WO 2004/058377 A describe un aparato para su uso en la producción de partículas por medio de precipitación o cristalización y procedimientos para formar los cristales/precipitados u otras partículas.

El documento US 3 873 275 A describe un aparato y procedimiento de cristalización donde tanto el tamaño como la cantidad de partículas de cristal retiradas a través de un circuito de eliminación de finos de un cuerpo de suspensión, donde al menos una porción del cual se mantiene en condiciones de sobresaturación, se regulan independientemente para proporcionar cristales de producto de uniformidad de tamaño sustancialmente mejorada.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

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

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un reactor de columna de burbujeo. El reactor de columna de burbujeo incluye un recipiente de reacción externo y un recipiente de reacción interno. El recipiente de reacción interno está dispuesto al menos parcialmente en el recipiente de reacción externo. La primera zona de reacción está definida dentro del recipiente de reacción externo y fuera del recipiente de reacción interno, y la segunda zona de reacción está definida dentro del recipiente de reacción interno. El recipiente de reacción interno define una o más aberturas directas que proporcionan comunicación fluida directa entre la primera y la segunda zona de reacción. El recipiente de reacción interno tiene una altura máxima (H_i) y menos de aproximadamente un 50 por ciento del área abierta total definida por las aberturas directas está separada más de aproximadamente $0,5 H_i$ desde la parte superior del recipiente de reacción interno, como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

La invención se ejemplifica en las figuras 12 a 14.

Todas las realizaciones que no se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas no forman parte de la invención y sirven únicamente para una mejor comprensión de la invención.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Las realizaciones preferidas de la invención se describen en detalle a continuación con referencia a las figuras de los dibujos adjuntos, donde;

la figura 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 reflujos en el reactor, la presencia de un medio de reacción multifásico en el reactor y la retirada de un gas y una suspensión desde la parte superior y la parte inferior del reactor, respectivamente;

5 la figura 2 es una vista lateral en sección transversal ampliada de la parte inferior del reactor de columna de burbujeo tomada a lo largo de la línea 2-2 en la figura 3, que ilustra en particular la ubicación y la configuración de un burbujeador de oxidante usado para introducir la corriente de oxidante en el reactor;

10 la figura 3 es una vista superior del burbujeador de oxidante de la figura 2, que ilustra en particular que no hay aberturas de descarga de oxidante en la parte superior del burbujeador de oxidante;

la figura 4 es una vista inferior del burbujeador de oxidante de la figura 2, que ilustra en particular la configuración de las aberturas de descarga de oxidante en la parte inferior del burbujeador de oxidante;

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

la figura 6 es una vista lateral ampliada de la porción inferior del reactor de columna de burbujeo, que ilustra en particular un sistema para introducir la corriente de alimentación en el reactor en múltiples ubicaciones separadas verticalmente;

20 la figura 7 es una vista superior en sección transversal tomada a lo largo de la línea 7-7 en la figura 6, que ilustra en particular cómo el sistema de introducción de alimentación mostrado en la figura 6 distribuye la corriente de alimentación hacia una zona de alimentación radial (FZ) preferida y más de un cuadrante azimutal (Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4);

la figura 8 es una vista superior en sección transversal similar a la figura 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;

25 la figura 9 es una vista isométrica de un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en la zona de reacción en múltiples ubicaciones separadas verticalmente sin requerir múltiples penetraciones del recipiente, que ilustra en particular que el sistema de distribución de alimentación puede estar apoyado al menos parcialmente sobre el burbujeador de oxidante;

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

30 la figura 11 es una vista superior en sección transversal tomada a lo largo de la línea 11-11 en la figura 10 y que ilustra además el sistema de distribución de alimentación de penetración única apoyado sobre el burbujeador de oxidante;

la figura 12 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con recipientes de reacción internos y externos;

35 la figura 13 es una vista en sección transversal ampliada del reactor de columna de burbujeo de la figura 12 tomada a lo largo de la línea 13-13, que ilustra en particular la orientación relativa de los recipientes de reacción internos y externos;

la figura 14 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo alternativo equipado con recipientes de reacción internos y externos, que ilustra en particular que el recipiente de reacción externo tiene un diámetro escalonado;

40 la figura 15 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo equipado con un reactor de oxidación secundario externo que recibe una suspensión de una extracción lateral en el reactor de oxidación primario;

la figura 16 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo 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 primario;

45 la figura 17a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una estructura interna para mejorar la hidrodinámica del reactor;

la figura 17b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 17a tomada a lo largo de la línea 17b-17b en la figura 17a;

50 la figura 18a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una primera estructura interna alternativa para mejorar la hidrodinámica del reactor;

la figura 18b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 18a tomada a lo largo de la línea 18b-18b en la figura 18a;

55 la figura 19a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una segunda estructura interna alternativa para mejorar la hidrodinámica del reactor;

la figura 19b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 19a tomada a lo largo de la línea 19b-19b en la figura 19a;

60 la figura 20a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una tercera estructura interna alternativa para mejorar la hidrodinámica del reactor;

la figura 20b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 20a tomada a lo largo de la línea 20b-20b en la figura 20a;

- la figura 21a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una cuarta estructura interna alternativa para mejorar la hidrodinámica del reactor;
la figura 21b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 21a tomada a lo largo de la línea 21b-21b en la figura 21a;
- 5 la figura 22a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una quinta estructura interna alternativa para mejorar la hidrodinámica del reactor;
la figura 22b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 22a tomada a lo largo de la línea 22b-22b en la figura 22a;
- 10 la figura 23a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una sexta estructura interna alternativa para mejorar la hidrodinámica del reactor;
la figura 23b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 23a tomada a lo largo de la línea 23b-23b en la figura 23a;
- la figura 24a es una vista lateral esquemática de un reactor de columna de burbujeo equipado con una séptima estructura interna alternativa para mejorar la hidrodinámica del reactor;
- 15 la figura 24b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 24a tomada a lo largo de la línea 24b-24b en la figura 24a;
- la figura 25a es una vista esquemática de un reactor de columna de burbujeo de diámetro escalonado equipado con una estructura interna que mejora la hidrodinámica;
- 20 la figura 25b es una vista en sección transversal del reactor de la figura 25a tomada a lo largo de la línea 25b-25b en la figura 25a;
- la figura 26 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo que contiene un medio de reacción multifásico, que ilustra en particular el medio de reacción que se distribuye teóricamente en 30 cortes horizontales de igual volumen con el fin de cuantificar ciertos gradientes en el medio de reacción:
- 25 la figura 27 es una vista lateral de un reactor de columna de burbujeo que contiene un medio de reacción multifásico, que ilustra en particular primeros y segundos volúmenes continuos del 20 por ciento discretos del medio de reacción que tienen sustancialmente diferentes concentraciones de oxígeno y/o velocidades de consumo de oxígeno; y
- las figuras 28A y 28B 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;
- 30 las figuras 29A y 29B 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 la invención de las figuras 28A y 28B;
- la figura 30 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento de la técnica anterior para fabricar ácido tereftálico purificado (PTA); y
- 35 la figura 31 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado de un procedimiento para fabricar PTA.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 40 Una realización de la presente invención se refiere a la oxidación parcial en fase líquida de un compuesto oxidable. Tal oxidación se lleva a cabo preferentemente en la fase líquida de un medio de reacción multifásico contenido en uno o más reactores agitados. Los reactores agitados adecuados incluyen, por ejemplo, reactores agitados por burbujas (p. ej., reactores de columna de burbujeo) y reactores agitados mecánicamente (p. ej., reactores continuos de tanque agitado), y reactores agitados por flujo (p. ej., reactores de chorro). En una realización de la invención, se lleva a cabo
- 45 la oxidación en fase líquida usando al menos un reactor de columna de burbujeo.

Tal como se usa en esta invención, la expresión "reactor de columna de burbujeo" debe denotar un reactor para facilitar las reacciones químicas en un medio de reacción multifásico, donde la agitación del medio de reacción se proporciona principalmente mediante el movimiento ascendente de burbujas de gas a través del medio de reacción. Tal como se

50 usa en esta invención, el término "agitación" debe denotar el trabajo disipado al medio de reacción que provoca flujo y/o mezcla de fluidos. Tal como se usa en esta invención, los términos "mayoría", "principalmente" y "predominantemente" deben significar más del 50 por ciento. Tal como se usa en esta invención, la expresión "agitación mecánica" debe denotar agitación del medio de reacción provocada por movimiento físico de uno o más

55 elementos rígidos o flexibles contra, o dentro de, el medio de reacción. Por ejemplo, la agitación mecánica puede proporcionarse mediante rotación, oscilación y/o vibración de agitadores, paletas, vibradores o diafragmas acústicos internos situados en el medio de reacción. Tal como se usa en esta invención, la expresión "agitación por flujo" debe denotar la agitación del medio de reacción provocada mediante inyección y/o recirculación a alta velocidad de uno o más fluidos en el medio de reacción. Por ejemplo, la agitación por flujo se puede proporcionar mediante toberas, eyectores y/o eductores.

- 60 En una realización preferida de la presente invención, menos de aproximadamente el 40 por ciento de la agitación del medio de reacción en el reactor de columna de burbujeo durante la oxidación se proporciona mediante agitación

mecánica y/o por flujo, más preferentemente, menos del 20 por ciento de la agitación se proporciona mediante agitación mecánica y/o por flujo y, lo más preferentemente, menos del 5 por ciento de la agitación se proporciona mediante agitación mecánica y/o por flujo. Preferentemente, la cantidad de agitación mecánica y/o por flujo impartida al medio de reacción multifásico durante la oxidación es inferior a aproximadamente 3 kilovatios por metro cúbico del medio de reacción, más preferentemente, inferior a aproximadamente 2 kilovatios por metro cúbico, y, lo más preferentemente, inferior a 1 kilovatio por metro cúbico.

Con referencia ahora a la figura 1, se ilustra un reactor de columna de burbujeo 20 preferido que comprende una carcasa de recipiente 22 que tiene una sección de reacción 24 y una sección de desacoplamiento 26. La sección de reacción 24 define una zona de reacción 28, mientras que la sección de desacoplamiento 26 define una zona de desacoplamiento 30. 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 oxidante predominantemente en fase gaseosa en la zona de reacción 28 a través de un burbujeador de oxidante 34 ubicado 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 en conjunto un medio de reacción multifásico 36 dentro de la zona de reacción 28. El medio de reacción multifásico 36 comprende una fase líquida y una fase gaseosa. Más preferentemente, el medio de reacción multifásico 36 comprende un medio trifásico que tiene componentes en fase sólida, fase líquida y fase gaseosa. El componente en fase sólida del medio de reacción 36 se precipita preferentemente en la zona de reacción 28 como consecuencia de la reacción de oxidación llevada a cabo en la fase líquida del medio de reacción 36. El reactor de columna de burbujeo 20 incluye una salida de suspensión 38 situada cerca de la parte inferior de la zona de reacción 28 y una salida de gas 40 situada cerca de la parte superior de la zona de desacoplamiento 30. Un efluente de suspensión que comprende componentes en fase líquida y fase sólida del medio de reacción 36 se retira de la zona de reacción 28 por medio de la salida de suspensión 38, mientras que un efluente predominantemente gaseoso se retira de la zona de desacoplamiento 30 por medio de la salida de gas 40.

La corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujeo 20 a través de las entradas de alimentación 32a, b, c, d comprende preferentemente un compuesto oxidable, un disolvente y un sistema catalizador.

El compuesto oxidable presente en la corriente de alimentación en fase líquida comprende preferentemente al menos un grupo hidrocarbilo. Más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático. Aún más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático con al menos un grupo hidrocarbilo unido, o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido unido, o al menos un heteroátomo unido, o al menos una función ácido carboxílico (-COOH) unida. Incluso aún más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático con al menos un grupo hidrocarbilo unido, o al menos un grupo hidrocarbilo sustituido unido, cada grupo unido comprende de 1 a 5 átomos de carbono. Todavía aún más preferentemente, el compuesto oxidable es un compuesto aromático que tiene exactamente dos grupos unidos, cada grupo unido comprende exactamente un átomo de carbono y consiste en grupos metilo y/o grupos metilo sustituidos y/o como máximo un grupo ácido carboxílico. Incluso todavía más preferentemente, el compuesto oxidable es para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, meta-tolualdehído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico y/o acetaldehído. Lo más preferentemente, el compuesto oxidable es para-xileno.

Un "grupo hidrocarbilo", tal como se define en esta invención, 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", tal como se define en esta invención, es al menos un átomo de carbono unido a al menos un heteroátomo y a al menos un átomo de hidrógeno.

"Heteroátomos", tal como se definen en esta invención, son todos los átomos distintos de los átomos de carbono e hidrógeno. Los compuestos aromáticos, tal como se definen en esta invención, comprenden un anillo aromático, que tiene preferentemente al menos 6 átomos de carbono, incluso más preferentemente 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 oxidable presente en la corriente de alimentación en fase líquida es un compuesto normalmente sólido (es decir, es un sólido a temperatura y presión estándares), se prefiere que el compuesto oxidable se disuelva sustancialmente en el disolvente cuando se introduce en la zona de reacción 28. Se prefiere que el punto de ebullición de un compuesto oxidable a presión atmosférica sea al menos aproximadamente 50 °C. Más preferentemente, el punto de ebullición del compuesto oxidable se encuentra 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 oxidable presente en la alimentación en fase líquida se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40 por ciento en peso, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 4 al 20 por ciento en peso y, lo más preferentemente, en el intervalo del 6 al 15 por ciento en peso.

Se observa ahora que el compuesto oxidable presente en la alimentación en fase líquida puede comprender una combinación de dos o más sustancias químicas oxidables diferentes. Estos dos o más materiales químicos diferentes

se pueden suministrar mezclados en la corriente de alimentación en fase líquida o se pueden suministrar por separado en múltiples corrientes de alimentación. Por ejemplo, un compuesto oxidable que comprende para-xileno, meta-xileno, para-tolualdehído, ácido para-toluico y acetaldehído se puede suministrar al reactor a través de una única entrada o de múltiples entradas separadas.

5

El disolvente presente en la corriente de alimentación en fase líquida comprende preferentemente un componente ácido y un componente de agua. El disolvente está presente en la corriente de alimentación en fase líquida preferentemente a una concentración en el intervalo de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 98 por ciento en peso, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 96 por ciento en peso y, lo más preferentemente, en el intervalo del 85 al 94 por ciento en peso. Preferentemente, el componente ácido del disolvente es principalmente un ácido monocarboxílico de bajo peso molecular orgánico que tiene 1-6 átomos de carbono, más preferentemente, 2 átomos de carbono. Más preferentemente, el componente ácido del disolvente es principalmente ácido acético. Preferentemente, el componente ácido constituye al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del disolvente, más preferentemente, al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso del disolvente y, lo más preferentemente, del 85 al 98 por ciento en peso del disolvente, siendo el resto principalmente agua. El disolvente introducido en el reactor de columna de burbujeo 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, compuestos poliaromáticos, y/o partículas en suspensión. Es preferible que la cantidad total de impurezas en el disolvente introducido en el reactor de columna de burbujeo 20 sea inferior a aproximadamente el 3 por ciento en peso.

El sistema catalizador presente en la corriente de alimentación en fase líquida es preferentemente un sistema catalizador en fase líquida homogéneo capaz de favorecer la oxidación (incluso la oxidación parcial) del compuesto oxidable. Más preferentemente, el sistema catalizador comprende al menos un metal de transición multivalente. Aún más preferentemente, el metal de transición multivalente comprende cobalto. Incluso más preferentemente, el sistema catalizador comprende cobalto y bromo. Lo más preferentemente, el sistema catalizador comprende cobalto, bromo y manganeso.

Cuando el cobalto está presente en el sistema catalizador, es preferible 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 6000 partes por millón en peso (ppmp), más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 4200 ppmp y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1200 a 3000 ppmp. Cuando el bromo está presente en el sistema catalizador, es preferible 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 5000 ppmp, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 4000 ppmp y, lo más preferentemente, en el intervalo de 900 a 3000 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 en una base promediada en el tiempo y promediada en volumen. Tal como se usa en esta invención, la expresión "promediada en el tiempo" debe denotar un promedio de al menos 10 mediciones tomadas por igual durante un periodo continuo de al menos 100 segundos. Tal como se usa en esta invención, la expresión "promediada en volumen" debe denotar una media de al menos 10 medidas tomadas con separación tridimensional uniforme a lo largo de un determinado volumen.

50

La relación en peso de cobalto a bromo (Co:Br) en el sistema catalizador introducido en la zona de reacción 28 está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 4:1, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,75:1 a 2:1. La relación en peso de cobalto a 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 columna de burbujeo 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, compuestos poliaromáticos, y/o partículas en suspensión. Cuando el reactor de columna de burbujeo 20 se emplea para la producción de ácido tereftálico, el meta-xileno y el

orto-xileno también se consideran impurezas. Es preferible que la cantidad total de impurezas en la corriente de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujeo 20 sea inferior a aproximadamente el 3 por ciento en peso.

- 5 Aunque la figura 1 ilustra una realización donde el compuesto oxidable, el disolvente y el sistema catalizador se mezclan conjuntamente y se introducen en el reactor de columna de burbujeo 20 como una única corriente de alimentación, en una realización alternativa de la presente invención, el compuesto oxidable, el disolvente y el catalizador pueden introducirse por separado en el reactor de columna de burbujeo 20. Por ejemplo, es posible alimentar una corriente de para-xileno puro en el reactor de columna de burbujeo 20 a través de una entrada
10 independiente de la una o más entradas de disolvente y catalizador.

La corriente de oxidante en fase predominantemente gaseosa introducida en el reactor de columna de burbujeo 20 a través del burbujeador de oxidante 34 comprende oxígeno molecular (O_2). Preferentemente, la corriente de oxidante comprende en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40 por ciento molar de oxígeno molecular,
15 más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30 por ciento molar de oxígeno molecular y, lo más preferentemente, en el intervalo del 18 al 24 por ciento molar de oxígeno molecular. Es preferible que el resto de la corriente de oxidante esté comprendida 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
20 aproximadamente el 21 por ciento molar de oxígeno molecular y aproximadamente del 78 a aproximadamente el 81 por ciento molar de nitrógeno. En una realización alternativa de la presente invención, la corriente de oxidante puede comprender oxígeno sustancialmente puro.

Con referencia de nuevo a la figura 1, el reactor de columna de burbujeo 20 está equipado preferentemente con un
25 distribuidor de reflujo 42 situado por encima de una superficie superior 44 del medio de reacción 36. El distribuidor de reflujo 42 es operable para introducir gotas de una corriente de reflujo predominantemente en fase líquida en la zona de desacoplamiento 30 por cualquier medio de formación de gotas conocido en la técnica. Más preferentemente, el distribuidor de reflujo 42 produce una pulverización de gotas dirigida en sentido descendente hacia la superficie superior 44 del medio de reacción 36. Preferentemente, esta pulverización descendente de gotas afecta a (es decir,
30 compromete e influye en) al menos aproximadamente el 50 por ciento del área transversal horizontal máxima de la zona de separación 30. Más preferentemente, la pulverización de gotas afecta a al menos aproximadamente el 75 por ciento del área transversal horizontal máxima de la zona de separación 30. Lo más preferentemente, la pulverización de gotas afecta a al menos aproximadamente el 90 por ciento del área transversal horizontal máxima de la zona de separación 30. Esta pulverización de reflujo líquido descendente puede ayudar a impedir la formación de espuma en,
35 o sobre, la superficie superior 44 del medio de reacción 36 y también puede ayudar a la separación de cualquier gota de líquido o suspensión arrastrada en el gas ascendente que fluye hacia la salida de gas 40. Además, el reflujo líquido puede servir para reducir la cantidad de partículas y compuestos potencialmente precipitantes (p. ej., ácido benzoico, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido tereftálico y sales de metales catalizadores disueltos) que salen en el efluente gaseoso retirado de la zona de separación 30 a través de la salida de gas 40. Además, la introducción de gotas de
40 reflujo en la zona de desacoplamiento 30 se puede usar, por una acción de destilación, para ajustar la composición del efluente gaseoso retirado a través de la salida de gas 40.

La corriente de reflujo líquido introducida en el reactor de columna de burbujeo 20 a través del distribuidor de reflujo 42 tiene preferentemente aproximadamente la misma composición que el componente de disolvente de la corriente
45 de alimentación en fase líquida introducida en el reactor de columna de burbujeo 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 1-6 átomos de carbono, más preferentemente, 2 átomos de carbono. Más preferentemente, el componente ácido de la corriente de reflujo es ácido acético. Preferentemente, el componente ácido constituye al
50 menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de reflujo, más preferentemente, al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso de la corriente de reflujo y, lo más preferentemente, del 85 al 98 por ciento en peso de la corriente de reflujo, siendo el resto agua. Debido a que típicamente la corriente de reflujo tiene 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
55 de reflujo como la porción de disolvente de la corriente de alimentación.

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujeo 20, es preferible que las corrientes de alimentación, de oxidante y de reflujo se introduzcan sustancialmente en continuo en la zona de reacción 28, mientras que las corrientes de gas y efluente de suspensión se retiran sustancialmente en continuo de la zona de reacción 28.
60 Tal como se usa en esta invención, la expresión "sustancialmente en continuo" debe significar durante un periodo de al menos 10 horas con interrupción inferior a 10 minutos. Durante la oxidación, es preferible que el compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) se introduzca sustancialmente en continuo en la zona de reacción 28 a una velocidad de al menos

aproximadamente 8000 kilogramos por hora, más preferentemente, a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 15 000 a aproximadamente 200 000 kilogramos por hora, aún más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 22 000 a aproximadamente 150 000 kilogramos por hora, y, lo más preferentemente, en el intervalo de 30 000 a 100 000 kilogramos por hora. Aunque generalmente es preferible que las velocidades de flujo de las corrientes de alimentación entrantes, de oxidante y de reflujo sean sustancialmente estacionarias, cabe señalar ahora que una realización de la presente invención contempla pulsar la corriente de alimentación entrante, de oxidante y/o de reflujo con el fin de mejorar el mezclado y la transferencia másica. Cuando las corrientes de alimentación entrantes, de oxidante y/o de reflujo se introducen de forma pulsada, es preferible que sus velocidades de flujo varíen entre aproximadamente el 0 y aproximadamente el 500 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en esta invención, más preferentemente, entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 200 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en esta invención y, lo más preferentemente, entre el 80 y el 120 por ciento de las velocidades de flujo en estado estacionario indicadas en esta invención.

La velocidad de reacción espacio-tiempo (RET) promedio en el reactor de oxidación de columna de burbujeo 20 se define como la masa del compuesto oxidable alimentada por unidad de volumen de medio de reacción 36 y unidad de tiempo (p. ej., kilogramos de para-xileno alimentados por metro cúbico y hora). En el uso convencional, la cantidad de compuesto oxidable no convertida a producto habitualmente se restaría de la cantidad de compuesto oxidable en la corriente de alimentación antes de calcular la RET. Sin embargo, las conversiones y los rendimientos son habitualmente altos para muchos de los compuestos oxidables preferidos en esta invención (p. ej., para-xileno), y es conveniente definir el término en esta invención tal como se ha indicado anteriormente. Por motivos de coste de capital e inventario operativo, entre otros, generalmente es preferible que la reacción se realice con una RET elevada. Sin embargo, realizar la reacción a RET cada vez más alta puede afectar a la calidad o al rendimiento de la oxidación parcial. El reactor de columna de burbujeo 20 es especialmente útil cuando la RET del compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) está en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico y hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico y hora, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico y hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico y hora, aún más preferentemente, de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico y hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico y hora y, lo más preferentemente, en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico y hora a 100 kilogramos por metro cúbico y hora.

La RET de oxígeno en el reactor de oxidación de columna de burbujeo 20 se define como el peso de oxígeno molecular consumido por unidad de volumen de medio de reacción 36 y unidad de tiempo (p. ej., kilogramos de oxígeno molecular consumido por metro cúbico y hora). Por motivos de coste de capital y consumo oxidativo de disolvente, entre otros, generalmente es preferible que la reacción se realice con una RET de oxígeno alta. Sin embargo, realizar la reacción con una RET de oxígeno cada vez más alta reduce a la larga la calidad o el rendimiento de la oxidación parcial. Sin ceñirnos a la teoría, parece que esto está posiblemente relacionado con la velocidad de transferencia de oxígeno molecular de la fase gaseosa al líquido en la superficie de la interfaz y, por tanto, al volumen de líquido. Una RET de oxígeno demasiado alta conduce posiblemente a un contenido de oxígeno disuelto demasiado bajo en la fase líquida en volumen del medio de reacción.

La RET de oxígeno promedio global se define en esta invención como el peso de todo el oxígeno consumido en la totalidad del volumen del medio de reacción 36 por unidad de tiempo (p. ej., kilogramos de oxígeno molecular consumidos por metro cúbico y hora). El reactor de columna de burbujeo 20 resulta especialmente útil cuando la RET de oxígeno promedio global se encuentra en el intervalo de aproximadamente 25 kilogramos por metro cúbico y hora a aproximadamente 400 kilogramos por metro cúbico y hora, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 30 kilogramos por metro cúbico y hora a aproximadamente 250 kilogramos por metro cúbico y hora, aún más preferentemente, de aproximadamente 35 kilogramos por metro cúbico y hora a aproximadamente 150 kilogramos por metro cúbico y hora y, lo más preferentemente, en el intervalo de 40 kilogramos por metro cúbico y hora a 100 kilogramos por metro cúbico y hora.

Durante la oxidación en el reactor de columna de burbujeo 20, es preferible que la relación de la velocidad de flujo másico del disolvente total (de las corrientes de alimentación y de reflujo) a la velocidad de flujo másico del compuesto oxidable que entra en la zona de reacción 28 se mantenga en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 40:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 7,5:1 a 25:1. Preferentemente, la relación de la velocidad de flujo másico de disolvente introducido como parte de la corriente de alimentación a la velocidad de flujo másico de disolvente introducido como parte de la corriente de reflujo se mantiene en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a ausencia total de flujo de la corriente de reflujo, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 4:1, aún más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1,25:1 a 1,5:1.

Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujeo 20, es preferible que la corriente de oxidante

- se introduzca en el reactor de columna de burbujeo 20 en una cantidad que proporcione oxígeno molecular algo por encima de la demanda estequiométrica de oxígeno. La cantidad de oxígeno molecular en exceso necesaria para alcanzar los mejores resultados con un compuesto oxidable concreto afecta a la economía global de la oxidación en fase líquida. Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujeo 20, es preferible que la relación de la velocidad de flujo másico de la corriente de oxidante a la velocidad de flujo másico del compuesto orgánico oxidable (p. ej., para-xileno) que entra en el reactor 20 se mantenga en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 2:1 a 6:1.
- 10 Con referencia de nuevo a la figura 1, las corrientes de alimentación, oxidante y reflujo introducidas en el reactor de columna de burbujeo 20 forman conjuntamente al menos una parte del medio de reacción multifásico 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 ha mencionado anteriormente, la oxidación del compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) tiene lugar predominantemente en la fase líquida del medio de reacción 36. Por tanto, la fase líquida del medio de reacción 36 comprende oxígeno disuelto y el compuesto oxidable. La naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación que tiene lugar en el reactor de columna de burbujeo 20 provoca que una parte del disolvente (p. ej., ácido acético y agua) introducido a través de las entradas de alimentación 32a, b, c, d hierva/se evapore. Por tanto, la fase gaseosa del medio de reacción 36 en el reactor 20 está formada principalmente por disolvente evaporado y una porción no disuelta y sin reaccionar de la corriente de oxidante.
- 15 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 no deseables en el reactor y el procedimiento de la invención descritos en esta invención. Por tanto, es preferible que el reactor de columna de burbujeo 20 no incluya sustancialmente superficies que entren en contacto con el medio de reacción 36 y muestren un flujo térmico 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.
- 20 La concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida del medio de reacción 36 es un equilibrio dinámico entre la velocidad de transferencia másica de la fase gaseosa y la velocidad de consumo de reactivo en la fase líquida (es decir, no se establece simplemente por la presión parcial de oxígeno molecular la fase gaseosa suministrada, aunque este es uno de los factores que intervienen en la velocidad de suministro de oxígeno disuelto y afecta a la concentración superior límite de oxígeno disuelto). La cantidad de oxígeno disuelto varía localmente, siendo superior cerca de las interfaces de las burbujas. En términos generales, la cantidad de oxígeno disuelto depende del equilibrio de los factores de suministro y demanda en diferentes regiones del medio de reacción 36. Temporalmente, la cantidad de oxígeno disuelto depende de la uniformidad de la mezcla de gas y líquido con respecto a las velocidades de consumo 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.
- 25 La reacción de oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor de columna de burbujeo 20 es preferentemente una reacción de precipitación que genera sólidos. Más preferentemente, la oxidación en fase líquida llevada a cabo en el reactor de columna de burbujeo 20 provoca que al menos aproximadamente el 10 por ciento en peso del compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) introducido en la zona de reacción 28 forme un compuesto sólido (p. ej., partículas de ácido tereftálico bruto) en el medio de reacción 36. Aún más preferentemente, la oxidación en fase líquida provoca que al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del compuesto oxidable forme un compuesto sólido en el medio de reacción 36. Lo más preferentemente, la oxidación en fase líquida provoca que al menos el 90 por ciento en peso del compuesto oxidable forme un compuesto sólido en el medio de reacción 36. Es preferible que la cantidad total de sólidos en el medio de reacción 36 sea superior a aproximadamente el 3 por ciento en peso sobre una base promediada en tiempo y promediada en volumen. Más preferentemente, la cantidad total de sólidos en el medio de reacción 36 se mantienen en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 40 por ciento en peso, aún más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 35 por ciento en peso y, lo más preferentemente, en el intervalo del 15 al 30 por ciento en peso. Es preferible que una parte sustancial del producto de oxidación (p. ej., ácido tereftálico) producido en el reactor de columna de burbujeo 20 esté presente en el medio de reacción 36 en forma de sólidos, en lugar de permanecer disuelto en la fase líquida del medio de reacción 36. La cantidad del producto de oxidación en fase sólida presente en el medio de reacción 36 es preferentemente de al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso del producto de oxidación total (fase sólida

y líquida) en el medio de reacción 36, más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción 36 y, lo más preferentemente, al menos el 95 por ciento en peso del producto de oxidación total en el medio de reacción 36. Los intervalos numéricos proporcionados anteriormente para la cantidad de sólidos en el medio de reacción 36 se aplican a un funcionamiento sustancialmente en estado estacionario de la columna de burbujeo 20 a lo largo de un periodo de tiempo sustancialmente continuo, no para un funcionamiento de puesta en marcha, parada o inferior al óptimo del reactor de columna de burbujeo 20. La cantidad de sólidos en el medio de reacción 36 se determina mediante un procedimiento gravimétrico. En este procedimiento gravimétrico, se retira una parte representativa de suspensión del medio de reacción y se pesa. En condiciones que mantienen de forma efectiva la distribución global sólido-líquido presente en el medio de reacción, el líquido libre se elimina de la parte de sólidos mediante sedimentación o filtrado, de forma efectiva, sin pérdida de sólidos precipitados y con menos de aproximadamente el 10 por ciento de la masa inicial de líquido restante con la parte de sólidos. El líquido restante en los sólidos se evapora hasta sequedad, de forma efectiva, sin sublimación de sólidos. La parte restante de sólidos se pesa. 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 columna de burbujeo 20 puede provocar incrustación (es decir, acumulación de sólidos) en 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, es preferible que el reactor de columna de burbujeo 20 no incluya sustancialmente estructuras internas de intercambio de calor, agitación o deflexión en la zona de reacción 28, ya que tales estructuras serían propensas a la incrustación. Si hay estructuras internas presentes en la zona de reacción 28, es deseable evitar estructuras internas que tengan superficies exteriores que incluyan una cantidad significativa de superficie plana orientada hacia arriba, ya que tales superficies planas orientadas hacia arriba serían muy propensas a la incrustación. Por tanto, si hay alguna estructura interna presente en la zona de reacción 28, es preferible que menos de aproximadamente el 20 por ciento de la superficie exterior expuesta orientada hacia arriba total 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 esta invención como que tienen una configuración "sin incrustación".

Con referencia de nuevo a la figura 1, la configuración física del reactor de columna de burbujeo 20 ayuda a proporcionar una oxidación optimizada del compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) con una generación mínima de impurezas. Es preferible que la sección de reacción alargada 24 de la carcasa del recipiente 22 incluya un cuerpo principal sustancialmente cilíndrico 46 y una cabeza inferior 48. El extremo superior de la zona de reacción 28 está definido por un plano horizontal 50 que se prolonga a lo largo de la parte superior del cuerpo principal cilíndrico 46. Un extremo inferior 52 de la zona de reacción 28 está definido por la superficie interna inferior de la cabeza inferior 48. Habitualmente, el extremo inferior 52 de la zona de reacción 28 está situado cerca de la abertura para la salida de suspensión 38. Por tanto, la zona de reacción alargada 28 definida en el reactor de columna de burbujeo 20 tiene una longitud máxima "L" medida desde el extremo superior 50 hasta el 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 habitualmente igual al diámetro interior 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 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 ha comentado anteriormente, la zona de reacción 28 del reactor de columna de burbujeo 20 recibe el medio de reacción multifásico 36. El medio de reacción 36 tiene un extremo inferior que coincide con el extremo inferior 52 de la zona de reacción 28 y un extremo superior situado en la superficie superior 44. La superficie superior 44 del medio de reacción 36 está definida a lo largo de un plano horizontal que corta la zona de reacción 28 en una posición vertical donde el contenido de la zona de reacción 28 experimenta una transición de un estado continuo en fase gaseosa a un estado continuo en fase líquida. La superficie superior 44 está colocada preferentemente en la ubicación 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 habitualmente igual al diámetro máximo "D" del cuerpo principal cilíndrico 46. Durante la oxidación en fase líquida en el reactor de columna de burbujeo 20, se prefiere que H se mantenga de

- aproximadamente el 60 a aproximadamente el 120 por ciento de L, más preferentemente, de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 110 por ciento de L y, lo más preferentemente, del 85 al 100 por ciento de L. En una realización preferida de la presente invención, el medio de reacción 36 tiene una relación de altura a anchura "H:W" mayor que aproximadamente 3:1. Más preferentemente, el medio de reacción 36 tiene una relación H:W en el intervalo de
- 5 aproximadamente 7:1 a aproximadamente 25:1. Aún más preferentemente, el medio de reacción 36 tiene una relación H:W en el intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 20:1. Lo más preferentemente, el medio de reacción 36 tiene una relación H:W en el intervalo de 9:1 a 15:1. En una realización, L=H y D=W de modo que las diversas dimensiones o relaciones proporcionadas en esta invención para L y D también se apliquen a H y W, y viceversa.
- 10 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. Como se comenta con más detalle más adelante, se ha descubierto que las relaciones L:D y H:W más altas, así como ciertas otras características comentadas más adelante, pueden fomentar gradientes verticales beneficiosos en las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) en el medio de reacción 36. Al contrario de lo se opina convencionalmente,
- 15 que favorecería un medio de reacción bien mezclado con concentraciones relativamente uniformes, se ha descubierto que la separación vertical en fases de las concentraciones de oxígeno y/o el compuesto oxidable facilita una reacción de oxidación más efectiva y económica. Minimizar las concentraciones de oxígeno y compuesto oxidable cerca de la parte superior del medio de reacción 36 puede ayudar a evitar pérdidas de oxígeno sin reaccionar y compuesto oxidable sin reaccionar a través de la salida de gas superior 40. Sin embargo, si las concentraciones de compuesto oxidable y oxígeno sin reaccionar son bajas en todo el medio de reacción 36, entonces la velocidad y/o la selectividad de la oxidación se reducen. Por tanto, es preferible que las concentraciones de oxígeno molecular y/o el compuesto oxidable sean significativamente más altas cerca de la parte inferior del medio de reacción 36 que cerca de la parte superior del medio de reacción 36.
- 20 Además, las relaciones L:D y H:W altas provocan que la presión en la parte inferior del medio de reacción 36 sea sustancialmente superior a la presión en la parte superior del medio de reacción 36. Este gradiente de presión vertical es consecuencia de la altura y 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 permite mayor solubilidad y transferencia másica del oxígeno de la que se conseguiría a temperaturas y presiones de cabeza comparables en reactores poco profundos.
- 30 Por tanto, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo a temperaturas inferiores a las necesarias en un recipiente menos profundo. Cuando el reactor de columna de burbujeo 20 se usa para la oxidación parcial de paraxileno a ácido tereftálico bruto (CTA), la capacidad de trabajar a temperaturas de reacción inferiores con velocidades de transferencia másica de oxígeno iguales o superiores tiene diversas ventajas. Por ejemplo, la oxidación a baja temperatura de paraxileno reduce la cantidad de disolvente quemado durante la reacción. Como se comenta en más detalle más adelante,
- 35 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.
- 40 Durante la oxidación en el reactor 20, se prefiere que la temperatura promediada en el tiempo y en volumen del medio de reacción 36 se mantenga en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C y, lo más preferentemente, en el intervalo de 150 a 170 °C. La presión de cabeza sobre el medio de reacción 36 se mantiene preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares (barg), más preferentemente, en el intervalo de
- 45 aproximadamente 2 a aproximadamente 12 barg y, lo más preferentemente, en el intervalo de 4 a 8 barg. Preferentemente, la diferencia de presión entre la parte superior del medio de reacción 36 y la parte inferior del medio de reacción 36 está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 bares, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3 bares y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1 a 2 bares. Aunque generalmente es preferible que la presión de cabeza por encima del medio de reacción 36 se mantenga
- 50 a un valor relativamente constante, una realización de la presente invención contempla pulsar la presión superior para facilitar un mezclado y/o transferencia másica mejores en el medio de reacción 36. Cuando se pulsa la presión de cabeza, es preferible que las presiones pulsadas oscilen entre aproximadamente el 60 y aproximadamente el 140 por ciento de la presión superior en estado estacionario indicada en esta invención, más preferentemente, entre aproximadamente el 85 y aproximadamente el 115 por ciento de la presión superior en estado estacionario indicada
- 55 en esta invención y, lo más preferentemente, entre el 95 y 105 por ciento de la presión superior en estado estacionario indicada en esta invención.

Una ventaja adicional de la relación L:D alta de la zona de reacción 28 es que puede contribuir a un aumento de la velocidad superficial promedio del medio de reacción 36. La expresión "velocidad superficial" y "velocidad de gases

60 superficial", tal como se usa en esta invención con referencia al medio de reacción (36), debe denotar la velocidad de flujo volumétrico de la fase gaseosa del medio de reacción (36) en una elevación en el reactor dividida por el área en sección transversal horizontal del reactor para esa elevación. El aumento de la velocidad superficial proporcionado

por la relación L:D alta de la zona de reacción 28 puede fomentar el mezclado local y aumentar la retención de gas del medio de reacción 36. Las velocidades superficiales del medio de reacción 36 promediadas en el tiempo a un cuarto de la altura, media altura y/o tres cuartos de la altura del medio de reacción 36 son preferentemente superiores a aproximadamente 0,3 metros por segundo, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,8 a 5 aproximadamente 5 metros por segundo, aún más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 4 metros por segundo y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1 a 3 metros por segundo.

Con referencia de nuevo a la figura 1, la sección de desacoplamiento 26 del reactor de columna de burbujeo 20 es simplemente una parte ensanchada de la carcasa del recipiente 22 situada inmediatamente encima de la sección de reacción 24. La sección de desacoplamiento 26 reduce la velocidad de la fase gaseosa que fluye en sentido ascendente en el reactor de columna de burbujeo 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 de la velocidad ascendente de la fase gaseosa ayuda a facilitar la retirada de líquidos y/o sólidos arrastrados en la fase gaseosa que fluye en sentido ascendente y reduce de ese modo la pérdida no deseable de ciertos componentes presentes en la fase líquida del medio de reacción 36.

La sección de desacoplamiento 26 incluye preferentemente una pared de transición generalmente frustocónica 54, una pared lateral amplia generalmente cilíndrica 56 y una cabeza 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 amplia 56. Es preferible que la pared de transición 54 se prolongue hacia arriba y hacia fuera desde su extremo inferior estrecho a un ángulo en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 grados de la vertical, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 grados de la vertical y, lo más preferentemente, en el intervalo de 15 a 45 grados de 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 porción superior de la sección de reacción 24 tiene un diámetro menor que el diámetro máximo global de la sección de reacción 24, entonces X puede ser realmente menor que D. En una realización preferida de la presente invención, la relación del diámetro de la pared lateral ancha 56 al 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. La cabeza superior 58 está acoplada a la parte superior de la pared lateral ancha 56. La cabeza superior 58 es preferentemente un miembro de cabeza generalmente elíptico que define una abertura central que permite que el gas escape de la zona de separación 30 a través de la salida de gas 40. Como alternativa, la cabeza superior 58 puede tener cualquier forma, incluso cónica. La zona de separación 30 tiene una altura máxima "Y" medida desde la parte superior 50 de la zona de reacción 28 hasta la parte más superior de la zona de separación 30. La relación entre la longitud de la zona de reacción 28 y la altura de la zona de desacoplamiento 30 "L:Y" está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 24:1, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 20:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 4:1 a 16:1.

Con referencia ahora a las figuras 1-5, se abordarán en mayor detalle la ubicación y la configuración del burbujeador de oxidante 34. Las figuras 2 y 3 muestran que el burbujeador 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 figura 2. Alternativamente, un conducto de entrada de oxidante puede entrar en el recipiente por debajo del elemento anular 60 o aproximadamente en el mismo plano horizontal que el elemento anular 60. Cada conducto de entrada de oxidante 64a, b incluye un primer extremo acoplado a una entrada de oxidante correspondiente 66a, b formada en la carcasa del recipiente 22 y un segundo extremo acoplado de manera 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, una pluralidad de secciones de tubo rectas, acopladas de forma rígida entre sí para formar un anillo poligonal tubular. Preferentemente, el miembro anular 60 está formado por al menos 3 secciones de tubo rectas, más preferentemente, de 6 a 10 secciones de tubo y, lo más preferentemente, 8 secciones de tubo. Por consiguiente, cuando el miembro anular 60 está formado por 8 secciones de tubo, tiene una configuración generalmente octogonal. Se prefiere que las secciones de tubo que conforman los conductos de entrada de oxidante 64a, b y el elemento anular 60 tengan un diámetro nominal mayor que aproximadamente 0,1 metros, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 metros y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,25 a 1 metros. Como tal vez se ilustre mejor en la figura 3, se prefiere no formar sustancialmente aberturas en la porción superior del anillo de burbujeador 60.

Como tal vez se ilustra mejor en las figuras 4 y 5, la parte inferior del anillo de burbujeador de oxidante 60 presenta una pluralidad de aberturas de oxidante 68. Las aberturas de oxidante 68 están preferentemente configuradas de tal forma que al menos aproximadamente el 1 por ciento del área abierta total definida por las aberturas de oxidante 68 esté situada por debajo de la línea central 64 (figura 5) del miembro anular 60, donde la línea central 64 está situada a la altitud del centroide volumétrico del miembro anular 60. Más preferentemente, al menos aproximadamente el 5

por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante 68 está situada por debajo de la línea central 64, estando al menos aproximadamente el 2 por ciento del área abierta total definida por las aberturas 68 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente a un máximo de aproximadamente 30 grados de la vertical. Aún más preferentemente, al menos aproximadamente el 20 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante 68 está situada por debajo de la línea central 64, estando al menos aproximadamente el 10 por ciento del área abierta total definida por las aberturas 68 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente a un máximo de 30 grados de la vertical. Lo más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante 68 está situada por debajo de la línea central 64, estando al menos aproximadamente el 40 por ciento del área abierta total definida por las aberturas 68 que descargan la corriente de oxidante en una dirección generalmente descendente a un máximo de 30 grados de la vertical. La fracción del área abierta total definida por todas las aberturas de oxidante 68 que están situadas por encima de la línea central 64 es preferentemente inferior a aproximadamente el 75 por ciento, más preferentemente, inferior a aproximadamente el 50 por ciento, aún más preferentemente, inferior a aproximadamente el 25 por ciento y, lo más preferentemente, inferior al 5 por ciento.

Tal como se ilustra en las figuras 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 en sentido descendente a un ángulo máximo de aproximadamente 30 grados de la vertical, más preferentemente, máximo de aproximadamente 15 grados de la vertical y, lo más preferentemente, máximo de 5 grados de la vertical. Con referencia ahora a la figura 5, las aberturas oblicuas 68b están configuradas para evacuar la corriente de oxidante generalmente hacia el exterior y hacia abajo en un ángulo "A" que está en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 grados desde la vertical, más preferentemente, el ángulo A está en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 grados desde la vertical y, lo más preferentemente, el ángulo A está en el intervalo de 40 a 50 grados desde la vertical.

Se prefiere que sustancialmente todas las aberturas de oxidante 68 tengan aproximadamente el mismo diámetro. El diámetro de las aberturas de oxidante 68 está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 milímetros, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 120 milímetros y, lo más preferentemente, en el intervalo de 8 a 60 milímetros. El número total de aberturas de oxidante 68 en el miembro anular 60 se selecciona para que cumpla los criterios de baja caída de presión detallados más adelante. 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 oxidante 68 está en el intervalo de 40 a 100.

Aunque las figuras 1-5 ilustran una configuración muy específica para el burbujeador de oxidante (34), a continuación, se observa que puede emplearse una diversidad de configuraciones de burbujeador de oxidante para conseguir las ventajas descritas en esta invención. Por ejemplo, un burbujeador de oxidante no debe tener necesariamente la configuración de elemento anular octogonal ilustrada en las figuras 1-5. Al contrario, es posible que un burbujeador 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 burbujeador de oxidante está configurado preferentemente para proporcionar la distribución azimutal y radial de oxígeno molecular descrita anteriormente.

Con independencia de la configuración específica del burbujeador de oxidante 34, se prefiere que el burbujeador 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 (de los) conducto(s) de flujo, a través de las aberturas de oxidante y 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 burbujeador de oxidante menos la presión estática promediada en el tiempo en la zona de reacción a la altitud donde se introduce una mitad de la corriente de oxidante por encima de esa posición vertical y se introduce una mitad de la corriente de oxidante por debajo de esa posición vertical. En una realización preferida de la presente invención, la caída de presión promediada en el tiempo asociada a la descarga de la corriente de oxidante desde el burbujeador de oxidante es inferior a aproximadamente 0,3 megapascales (MPa), más preferentemente, inferior a aproximadamente 0,2 MPa, aún más preferentemente, inferior a aproximadamente 0,1 MPa y, lo más preferentemente inferior, a 0,05 MPa.

Opcionalmente, puede proporcionarse una purga continua o intermitente al burbujeador de oxidante (34) con un líquido (por ejemplo, ácido acético, agua y/o para-xileno) para impedir que el burbujeador de oxidante se ensucie con sólidos. Cuando se emplea una purga con líquido de este tipo, es preferible que se pase una cantidad efectiva del líquido (es decir, no solo la cantidad menor de gotas de líquido que podrían estar presentes naturalmente en la corriente de oxidante) a través del burbujeador de oxidante y salga por las aberturas de oxidante durante al menos un periodo de

más de un minuto al día. Cuando se descarga un líquido de forma continua o periódica desde el burbujeador de oxidante 34, se prefiere que la relación entre la velocidad de flujo de masa promediada en el tiempo del líquido a través del burbujeador de oxidante y la velocidad de flujo de masa del oxígeno molecular a través del burbujeador de oxidante esté en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 30:1, o en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1 o incluso en el intervalo de 0,2:1 a 1:1.

En muchos reactores de columna de burbujeo convencionales que contienen un medio de reacción multifásico, sustancialmente todo el medio de reacción situado por debajo del burbujeador 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. Como se conoce en la técnica, "retención de gas" es simplemente la fracción de volumen de un medio multifásico que está en estado gaseoso. Las zonas de baja retención de gas de un medio pueden denominarse también zonas "no aireadas". En muchos reactores de columna de burbujeo de suspensión convencionales, una parte significativa del volumen total del medio de reacción está situada por debajo del burbujeador 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 burbujeo convencionales está no aireada.

Se ha descubierto que la minimización de la cantidad de zonas no aireadas en un medio de reacción sometido a oxidación en un reactor de columna de burbujeo puede minimizar la generación de ciertos tipos de impurezas no deseables. Las zonas no aireadas de un medio de reacción contienen relativamente pocas burbujas de oxidante. Este bajo volumen de burbujas de oxidante reduce la cantidad de oxígeno molecular disponible para disolución en la fase líquida del medio de reacción. Así, la fase líquida de 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 fomentar reacciones secundarias no deseables, 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 burbujeo configurado y accionado de tal manera que la fracción de volumen del medio de reacción con valores de retención de gas bajos se minimiza. Esta minimización de zonas no aireadas puede cuantificarse repartiendo teóricamente el volumen completo del medio de reacción en 2000 cortes discretos horizontales de volumen uniforme. A 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 e 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 dividido teóricamente en 2000 cortes horizontales discretos 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 para cuantificar la cantidad de zonas no aireadas, es preferible que el número de cortes horizontales que tienen una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen inferior a 0,1 sea inferior a 30, más preferentemente, inferior a 15, aún más preferentemente inferior a 6, incluso más preferentemente, inferior a 4 y, lo más preferentemente, inferior a 2. Es preferible que el número de corte horizontales que tienen una retención de gas inferior a 0,2 sea inferior a 80, más preferentemente, inferior a 40, aún más preferentemente, inferior a 20, incluso más preferentemente, inferior a 12 y, lo más preferentemente, inferior a 5. Es preferible que el número de cortes horizontales que tienen una retención de gas inferior a 0,3 sea inferior a 120, más preferentemente, inferior a 80, aún más preferentemente, inferior a 40, incluso más preferentemente, inferior a 20 y, lo más preferentemente, inferior a 15.

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

En la realización ilustrada en la figura 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 burbujeador de oxidante 34 es inferior a aproximadamente 0,25 H, 0,022 L y/o 0,25 D, de manera que sustancialmente la totalidad de la corriente de oxidante entra en la zona

- de reacción 28 en aproximadamente 0,25 H, 0,022 L y/o 0,25 D del extremo inferior 52 de la zona de reacción 28. Más preferentemente, Y_1 es inferior a aproximadamente 0,02 H, 0,018 L y/o 0,2 D. Lo más preferentemente, Y_1 es inferior a aproximadamente 0,015 H, 0,013 L y/o 0,15 D, pero superior a 0,005 H, 0,004 L y/o 0,06 D. La figura 2 ilustra una línea tangente 72 en la posición donde el borde inferior del cuerpo principal cilíndrico 46 de la carcasa de recipiente
- 5 22 se une con el borde superior de la cabeza inferior elíptica 48 de la carcasa de recipiente 22. Como alternativa, la cabeza inferior 48 puede ser de cualquier forma, incluso cónica, y la línea tangente se sigue definiendo como el borde inferior del cuerpo principal cilíndrico 46. La distancia vertical " Y_2 " entre la línea tangente 72 y la parte superior del burbujeador de oxidante 34 es preferentemente de al menos aproximadamente 0,0012 H, 0,001 L y/o 0,01 D; más preferentemente, de al menos aproximadamente 0,005 H, 0,004 L y/o 0,05 D; y, lo más preferentemente, de al menos
- 10 0,01 H, 0,008 L y/o 0,1 D. La distancia vertical " Y_3 " entre el extremo inferior 52 de la zona de reacción 28 y la salida de las aberturas inferiores de oxidante 70 del burbujeador de oxidante 34 es preferentemente inferior a aproximadamente 0,015 H, 0,013 L y/o 0,15 D; más preferentemente, inferior a aproximadamente 0,012 H, 0,01 L y/o 0,1 D; y, lo más preferentemente, inferior a 0,01 H, 0,008 L y/o 0,075 D, pero superior a 0,003 H, 0,002 L y/o 0,025 D.
- 15 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 la totalidad del medio de reacción 36. El medio de reacción 36 tiene preferentemente una retención de gas promediada en el tiempo y promediada en volumen de al menos aproximadamente 0,4, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,65 a 0,85.
- 20 Varios atributos físicos y operativos del reactor de columna de burbujeo 20 contribuyen a la alta retención de gas comentada anteriormente. Por ejemplo, para un tamaño de reactor y un flujo de corriente de oxidante dados, la relación L:D alta de la zona de reacción 28 produce un diámetro inferior que aumenta la velocidad superficial en el medio de reacción 36 que, a su vez, aumenta la retención de gas. Adicionalmente, se sabe que el diámetro real de una columna de burbujeo y la relación L:D influyen en la retención de gas promedio incluso para una velocidad superficial constante
- 25 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 del valor de retención de gas. Además, la presión de cabeza y la configuración mecánica del reactor de columna de burbujeo pueden afectar a la estabilidad operativa a las altas velocidades superficiales y valores de retención de gases descritos en esta invención.
- 30 Con respecto de nuevo a la figura 1, se ha descubierto que puede proporcionarse una mejor distribución del compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) en el medio de reacción 36 introduciendo la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción 28 en múltiples posiciones separadas 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 esta invención, la expresión "aberturas de alimentación" debe denotar aberturas donde se descarga la corriente de alimentación en fase líquida a la zona de
- 35 reacción 28 para su mezclado con el medio de reacción 36. Es preferible que al menos 2 de las aberturas de alimentación estén separadas verticalmente entre sí al menos aproximadamente 0,5 D, más preferentemente, al menos aproximadamente 1,5 D y, lo más preferentemente, al menos 3 D. Sin embargo, se prefiere que la abertura de alimentación más alta esté separada verticalmente de la abertura de oxidante más baja en no más de
- 40 aproximadamente 0,75 H, 0,65 L y/o 8 D; más preferentemente, no más de aproximadamente 0,5 H, 0,4 L y/o 5 D y, lo más preferentemente, no más de 0,4 H, 0,35 L y/o 4 D.

Aunque es deseable introducir la corriente de alimentación en fase líquida en múltiples posiciones verticales, se ha descubierto también que se proporciona una mejor distribución del compuesto oxidable en el medio de reacción 36 si

45 la mayoría de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción 36 y/o la zona de reacción 28. Preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción 36 y/o la zona de reacción 28. Lo más preferentemente, al menos el 90 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en la mitad inferior del medio de reacción 36 y/o la zona de reacción 28. Además, es preferible que al menos

50 aproximadamente el 30 por ciento en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción 28 a un máximo de aproximadamente 1,5 D de la posición vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción 28. Esta posición vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante a la zona de reacción 28 está habitualmente en la parte inferior del burbujeador de oxidante; sin embargo, una realización preferida de la presente invención contempla una variedad de configuraciones alternativas para introducir la corriente

55 de oxidante en la zona de reacción 28. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la alimentación en fase líquida se introduce a un máximo de aproximadamente 2,5 D de la posición vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción 28. Preferentemente, al menos aproximadamente el 75 % en peso de la corriente de alimentación en fase líquida se introduce en aproximadamente 5 D de la ubicación vertical más baja donde la corriente de oxidante se introduce en la zona de reacción 28.

60 Cada abertura de alimentación define un área abierta a través de la que se descarga la alimentación. Es preferible que al menos aproximadamente el 30 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación

esté situada a un máximo de aproximadamente 1,5 D de la posición vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción 28. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está situada a un máximo de aproximadamente 2,5 D de la posición vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción 28. Preferentemente, al menos

5 aproximadamente el 75 por ciento del área abierta acumulada de todas las entradas de alimentación está situada a un máximo de aproximadamente 5 D de la posición vertical más baja donde se introduce la corriente de oxidante en la zona de reacción 28.

Con referencia de nuevo a la figura. 1, en una realización de la presente invención, las entradas de alimentación 32a, b, c, d son simplemente una serie de aberturas alineadas verticalmente a lo largo de un lado de la carcasa del recipiente 22. Estas aberturas de alimentación pueden tener diámetros sustancialmente similares de menos de aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. El reactor de columna de burbujeo 20 está preferentemente equipado con un sistema para controlar la velocidad de flujo de la corriente de alimentación en fase líquida que sale de cada abertura de alimentación. Tal sistema de control de flujo incluye preferentemente una válvula de control de flujo individual 74a, b, c, d para cada entrada de alimentación 32a, b, c, d respectiva. Además, se prefiere que un reactor de columna de burbujeo 20 esté equipado con un sistema de control de flujo que permite que al menos una parte de la corriente de alimentación en fase líquida se introduzca en la zona de reacción 28 a una velocidad superficial de entrada elevada de al menos aproximadamente 2 metros por segundo, más preferentemente, al menos

10 aproximadamente 5 metros por segundo, aún más preferentemente, al menos aproximadamente 6 metros por segundo y, lo más preferentemente, en el intervalo de 8 a 20 metros por segundo. Tal como se usa en esta invención, la expresión "velocidad superficial de entrada" denota la velocidad de flujo volumétrico promediada en el tiempo de la corriente de alimentación que sale de la abertura de alimentación dividida por el área de la abertura de alimentación. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la corriente de alimentación se introduce en

15 la zona de reacción 28 a una velocidad superficial de entrada elevada. Lo más preferentemente, sustancialmente toda la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción 28 a una velocidad superficial de entrada elevada.

Con referencia ahora a las figuras 6 y 7, se ilustra un sistema alternativo para introducir la corriente de alimentación en fase líquida en la zona de reacción 28. En esta realización, la corriente de alimentación se introduce en la zona de reacción 28 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 distribuidor 80 está provisto de al menos dos salidas 82, 84 acopladas a sus correspondientes conductos de introducción 86, 88, que se prolongan hasta la zona de reacción 28 de la carcasa del recipiente 22. Cada conducto de introducción 86, 88 presenta su correspondiente abertura de alimentación 87, 89

20 para descargar la corriente de alimentación en la zona de reacción 28. Las aberturas de alimentación 87, 89 tienen preferentemente diámetros sustancialmente inferiores a aproximadamente 7 centímetros, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 centímetros y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,4 a 2 centímetros. Se prefiere que las aberturas de alimentación 87, 89 de cada sistema de distribución de alimentación 76a, b, c, d sean diametralmente opuestas de manera que la corriente de alimentación en la zona de

25 reacción 28 se introduzca en direcciones opuestas. Además, es preferible que las aberturas de alimentación diametralmente opuestas 86, 88 de los sistemas de distribución de la alimentación adyacentes 76 estén orientadas a 90 grados de rotación entre sí. En funcionamiento, la corriente de alimentación en fase líquida se carga al conducto de alimentación principal 78 y, posteriormente, entra en el distribuidor 80. El colector 80 distribuye la corriente de alimentación de manera uniforme para la introducción simultánea en lados opuestos del reactor 20 a través de las

30 aberturas de alimentación 87, 89.

La figura 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 figura 7). Los tubos en bayoneta 90, 92 se proyectan en la zona de reacción 28 e incluyen una pluralidad de pequeñas aberturas de alimentación 94, 96 para 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.

Las figuras 9-11 ilustran un sistema de distribución de alimentación alternativo 100. El sistema de distribución de la alimentación 100 introduce la corriente de alimentación en fase líquida en una pluralidad de posiciones separadas verticalmente y separadas lateralmente sin necesidad de múltiples penetraciones de la pared lateral del reactor de columna de burbujeo 20. El sistema de introducción de la alimentación 100 generalmente incluye un único conducto de entrada 102, un colector 104, una pluralidad de tubos de distribución verticales 106, un mecanismo de sujeción lateral 108 y un mecanismo de sujeción vertical 110. El conducto de entrada 102 penetra la pared lateral del cuerpo principal 46 de la carcasa del recipiente 22. El conducto de entrada 102 está acoplado de manera fluida al colector 104. El colector 104 distribuye uniformemente la corriente de alimentación recibida del conducto de entrada 102 entre

los tubos de distribución verticales 106. Cada tubo de distribución 106 tiene una pluralidad de aberturas de alimentación separadas verticalmente 112a, b, c, d para descargar la corriente de alimentación en la zona de reacción 28. El mecanismo lateral de sujeción 108 está acoplado a cada tubo de distribución 106 e inhibe el movimiento lateral relativo de los tubos de distribución 106. El mecanismo de sujeción vertical 110 está preferentemente acoplado al mecanismo de sujeción lateral 108 y a la parte superior del burbujeador de oxidante 34. El mecanismo de sujeción vertical 110 inhibe sustancialmente el movimiento vertical de los tubos de distribución 106 en la zona de reacción 28. Es preferible que las aberturas de alimentación 112 tengan sustancialmente los mismos diámetros inferiores a aproximadamente 50 milímetros, más preferentemente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 milímetros y, lo más preferentemente, de 4 a 15 milímetros. La separación vertical de las aberturas de alimentación 112 del sistema de distribución de alimentación 100 ilustrado en las figuras 9-11 puede ser sustancialmente el mismo que el descrito anteriormente con referencia al sistema de distribución de alimentación de la figura 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 burbujeo pueden permitir una distribución azimutal irregular del compuesto oxidable en el medio de reacción, especialmente cuando el compuesto oxidable se introduce principalmente a lo largo de un lado del medio de reacción. Tal como se usa en esta invención, el término "azimutal" debe de notar un ángulo o separación entorno al eje vertical de elongación de la zona de reacción. Tal como se usa en esta invención, "vertical" debe significar a un máximo de 45° de la vertical. En una realización de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene el compuesto oxidable (p. ej., 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 impedir que haya regiones de concentraciones de compuesto oxidable excesivamente altas y excesivamente bajas en el medio de reacción. Los diversos sistemas de introducción de alimentación ilustrados en las figuras 6-11 son ejemplos de sistemas que proporcionan una separación azimutal apropiada de las aberturas de alimentación.

Con referencia de nuevo a la figura 7, para cuantificar la introducción separada azimutalmente de la corriente de alimentación en fase líquida en el medio de reacción, el medio de reacción puede repartirse teóricamente en cuatro cuadrantes azimutales 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. Es preferible que una parte sustancial del compuesto oxidable se descargue en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación situadas en al menos dos cuadrantes azimutales diferentes.

En una realización preferida de la presente invención, un máximo de aproximadamente el 80 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Más preferentemente, un máximo de aproximadamente el 60 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Lo más preferentemente, un máximo de aproximadamente el 40 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción a través de aberturas de alimentación que pueden estar situadas en un único cuadrante azimutal. Estos parámetros para la distribución azimutal del compuesto oxidable se miden cuando los cuadrantes azimutales están orientados azimutalmente de tal forma que la máxima cantidad posible de compuesto oxidable está siendo descargada 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 separadas azimutalmente entre sí 89 grados, a efectos de determinar la distribución azimutal en cuatro cuadrantes azimutales, el 100 por ciento de la corriente de alimentación se descarga en el medio de reacción en un único cuadrante azimutal, ya que los cuadrantes azimutales pueden estar orientados azimutalmente de tal forma que ambas aberturas de alimentación estén situadas en un único cuadrante azimutal.

Además de las ventajas asociadas con la separación azimutal adecuada de las aberturas de alimentación, se ha descubierto que también puede ser importante una separación radial adecuada de las aberturas de alimentación en un reactor de columna de burbujeo. Es preferible que una parte sustancial del compuesto oxidable introducido en el medio de reacción se descargue a través de aberturas de alimentación que estén separadas radialmente hacia el

interior de la pared lateral del recipiente. Por tanto, en una realización de la presente invención, una parte sustancial del compuesto oxidable entra en la zona de reacción a través de las aberturas de alimentación situadas en una "zona de alimentación radial preferida" que está separada hacia el interior de las paredes laterales verticales que definen la zona de reacción.

5

Con referencia de nuevo a la figura 7, la zona de alimentación radial preferida "FZ" puede adoptar la forma de un cilindro teórico recto centrado en la zona de reacción 28 y que tiene un diámetro externo " D_0 " de $0,9 D$, donde " D " es el diámetro de la zona de reacción 28. Por tanto, se define un anillo exterior "OA" que tiene un espesor de $0,05 D$ entre la zona de alimentación radial preferida (FZ) y el interior de la pared lateral que define la zona de reacción 28. Es preferible que se introduzca poco o nada del compuesto oxidable en la zona de reacción 28 a través de aberturas de alimentación situadas en este anillo exterior OA.

En otra realización, es preferible que se introduzca poco o nada del compuesto oxidable en el centro de la zona de reacción 28. Por tanto, como se ilustra en la figura 8, la zona de alimentación radial preferida FZ puede tomar la forma de un anillo vertical teórico centrado en la zona de reacción 28, que tiene un diámetro exterior D_0 de $0,9 D$ y que tiene un diámetro interior D_1 de $0,2 D$. Por tanto, en esta realización, se "recorta" un cilindro interior IC que tiene un diámetro de $0,2 D$ del centro de la zona de alimentación radial preferida FZ. Es preferible que se introduzca poco o nada del compuesto oxidable en la zona de reacción 28 a través de aberturas de alimentación situadas en este cilindro interior IC.

15
20

En una realización preferida de la presente invención, una parte sustancial del compuesto oxidable se introduce en el medio de reacción 36 a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida, independientemente de si la zona de alimentación radial preferida tiene la forma cilíndrica o anular descritas anteriormente. Más preferentemente, al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción 36 a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida. Aún más preferentemente, al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción 36 a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida. Lo más preferentemente, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del compuesto oxidable se descarga en el medio de reacción 36 a través de aberturas de alimentación situadas en la zona de alimentación radial preferida.

25
30

Aunque los cuadrantes azimutales teóricos y la zona de alimentación radial preferida teórica ilustrados en las figuras 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

Con referencia ahora a las figuras 12 y 13, se ilustra un reactor de columna de burbujeo 200 alternativo que tiene una configuración de reactor en reactor. El reactor de columna de burbujeo 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. Preferentemente, el reactor externo 202 incluye un recipiente de reacción externo 206 y un burbujeador de oxidante externo 208, mientras que el reactor interno 204 incluye un recipiente de reacción interno 210 y un burbujeador de oxidante interno 212.

40
45

Aunque las figuras 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 ubicado 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 de la presente invención, 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 interno 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.

55
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 representa 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 ubicado 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 preferentemente, en el intervalo de 3:1 a 30:1. Preferentemente, el diámetro horizontal máximo de la segunda zona de reacción 218 está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 metros, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 metros 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 esta invención 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 viceversa. Además, cualquier parámetro especificado en esta invención 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 viceversa.

Durante el funcionamiento del reactor de columna de burbujeo 200, se somete en primer lugar un medio de reacción multifásico 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 ubica en la primera zona de reacción 216, mientras que una segunda porción del medio de reacción 220b se ubica 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 columna de burbujeo 200 a través de la salida de suspensión 222 para procesamiento posterior

más adelante.

El reactor 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 5 aberturas de gas internas por el burbujeador de oxidante interno 212. Las descripciones del burbujeador de oxidante 34 de las figuras 1-5 se aplican también al burbujeador 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 ubicar el burbujeador 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 10 descritas en esta invención 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 separada al menos 0,05 H_i, 0,1 H_i o 0,25 H_i de la parte superior del 15 recipiente de reacción interno 210. Se prefiere también que al menos aproximadamente el 50, 75, 95 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas de gas internas esté separada menos de aproximadamente 0,5 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 separada al menos aproximadamente 1, 5 o 10 metros desde la parte superior del recipiente de reacción interno 210 20 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 comuniquen directamente con la segunda zona de reacción 218 y no se comuniquen directamente con la primera zona de reacción 216. Tal como se usa en esta invención, la expresión "área abierta" denota el área superficial mínima (plana o no plana) que cerraría una abertura.

25 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 externo 20 de las figuras 1-11. Sin embargo, es una diferencia entre el reactor externo 202 (figuras 12 y 13) y el reactor de columna de burbujeo 20 (figuras 1-11) que el reactor externo 202 no 30 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 posterior. En su lugar, el reactor de columna de burbujeo 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 columna de burbujeo 200. Tal como se menciona anteriormente, en la segunda zona de reacción 218 del reactor interno 204, el medio de reacción 220b se somete a oxidación adicional para ayudar a purificar 35 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 40 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 45 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 6000 50 ppmp y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1000 a 4000 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 1000, 250 o 50 ppmp.

El recipiente de reacción interno 210 está equipado con al menos una abertura directa que permite pasar directamente 55 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 ubicadas cerca de la parte superior del recipiente de reacción interno 210. Preferentemente, al menos aproximadamente el 50, 75, 90 o 100 % del área abierta total definida por todas las aberturas directas está separada 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 60 50, 25, 10 o 1 % del área abierta total definida por todas las aberturas directas en el recipiente de reacción interno 210 está separada 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 ubicada 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.

- 5 Durante el funcionamiento normal del reactor de columna de burbujeo 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.
- 10 Preferentemente, el recipiente de reacción interno 210 define al menos una abertura de descarga que permite que salga 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 columna de burbujeo 200 a través de la salida de suspensión 222. Preferentemente, la abertura de descarga se ubica 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
- 15 total definida por todas las aberturas de descarga en el recipiente de reacción interno 210 está ubicada 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 220b

20 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 entra en la segunda zona de reacción 218 está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9, más preferentemente, en

25 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 216 a medio de reacción 220b en la segunda zona de reacción 218 es mayor de aproximadamente 1:1, más preferentemente, en el intervalo

30 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 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

35 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 zona de reacción 216, a $\frac{1}{2}$ de altura de la primera zona de reacción

40 216, 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 retención de gas se mide a cualquier altura de la segunda zona de reacción 218, a $\frac{1}{4}$

45 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.

Preferentemente, la temperatura del medio de reacción 220 es aproximadamente la misma en la primera y la segunda zona de reacción 216 y 218. Preferentemente, dicha temperatura está en el intervalo de aproximadamente 125 a

50 aproximadamente 200 °C, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C y, lo más preferentemente, en el intervalo de 150 a 170 °C. Sin embargo, las diferencias de temperatura se forman preferentemente dentro de la primera zona de reacción 216 que son las mismas que las descritas en esta invención con referencia a la figura 28. Preferentemente, existen también diferencias de temperatura de la misma magnitud dentro de la segunda zona de reacción 218 y también entre la primera zona de reacción 216 y la segunda zona de

55 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 describe anteriormente, la retención de burbujas es preferentemente mayor en la primera zona de reacción 216 que en la segunda zona de reacción 218. Por tanto, a elevaciones por debajo de la abertura superior

60 224, 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.

En una realización de la presente invención, se introduce directamente una porción del compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) alimentado al reactor de columna de burbujeo 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 oxidable total alimentado al reactor de columna de burbujeo 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 oxidable introducida en la primera zona de reacción 216 a cantidad de compuesto oxidable introducida en la segunda zona de reacción 218 es de al menos aproximadamente 2:1, 4:1 u 8:1.

10

Aunque las figuras 12 y 13 representan una configuración donde se introduce una porción del oxígeno molecular total alimentado al reactor de columna de burbujeo 200 en la segunda zona de reacción 218 del reactor interno 204 a través del burbujeador de oxidante interno 212, se prefiere introducir la mayoría del oxígeno molecular total alimentado al reactor de columna de burbujeo 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 total alimentado al reactor de columna de burbujeo 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 oxidable (p. ej., para-xileno) a la 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 oxidable alimentada al reactor de columna de burbujeo 200.

15

20

25

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 oxidable (p. ej., para-xileno) alimentado al reactor de columna de burbujeo 200 se oxida preferentemente en la primera zona de reacción 216.

30

Preferentemente, se oxida en la primera zona de reacción 216 al menos aproximadamente un 80, 90 o 95 % en peso de todo el compuesto oxidable que es oxidado en el reactor de columna de burbujeo 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 completa de la primera zona de reacción 216.

35

Aunque el medio de reacción 220b en la segunda zona de reacción 218 puede tener la misma velocidad de gas superficial que el medio de reacción 220a en la primera zona de reacción 216, se prefiere que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción 220b en la segunda zona de reacción 218 sea menor que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción 220a en la primera zona de reacción 216. 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

40

reacción 220a en una primera zona de reacción 216 al medio de reacción 220b en la segunda 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.

45

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 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.

50

Esto es a pesar de que la segunda zona de reacción 218 es una columna de burbujeo 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

55

60

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 de la segunda zona de reacción 218 y/o es un valor medio de la altura completa de la segunda zona de reacción 218.

5

En una realización de la presente invención, el reactor de columna de burbujeo 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 ubicada 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 columna de burbujeo reactor en reactor 200 puede variar de muchas maneras sin apartarse del ámbito de la presente invención. 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 columna de burbujeo 200 sin combinarse con el 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 en suspensión puede salir del reactor de columna de burbujeo 200 a través de una salida lateral en una pared lateral bajo presión del reactor externo 202.

Con referencia ahora a la figura 14, se ilustra un reactor de columna de burbujeo 300 que tiene configuración de reactor en reactor y de diámetro escalonado. El reactor de columna de burbujeo 300 comprende un reactor externo 302 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 columna de burbujeo 300 de la figura 14 se configura y funciona preferentemente sustancialmente de la misma manera que el reactor de columna de burbujeo 200 de las figuras 12 y 13 descrito anteriormente.

Con referencia ahora a la figura 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 figuras 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 figuras 12 y 13. Sin embargo, la diferencia principal entre el sistema de reactor 400 de la figura 15 y el reactor de columna de burbujeo 200 de las figuras 12 y 13 es que el reactor de oxidación secundaria 404 del sistema reactor 400 se ubica fuera del reactor de oxidación primaria 402. En el sistema de reacción 400 de la figura 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 cabeza de la parte superior del reactor de oxidación secundaria 404 al reactor de oxidación primaria 402.

Durante el funcionamiento normal del sistema reactor 400, el medio de reacción 420 se somete en primer lugar a oxidación 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, 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 418. Los gases de cabeza 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.

El conducto de entrada 405 se puede fijar al reactor de oxidación primaria 402 a cualquier altura. Aunque no se muestra en la figura 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 zona de reacción secundaria 418. Por consiguiente, es preferible que el conducto de entrada 405 esté conectado por un extremo con el extremo superior del conducto de entrada 405 y/o volumen total de la zona de reacción primaria 416. Preferentemente, el otro extremo del conducto de entrada 405 está fijado al 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 en sentido descendente desde el reactor de oxidación primaria 402 hacia el reactor de oxidación secundaria 404. El conducto de salida 407 se puede fijar a 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 fija a la parte superior del reactor de oxidación secundaria 404. El conducto de salida 407 se fija preferentemente al reactor de oxidación primaria 402 por encima de la elevación de enlace del conducto de entrada 405. Más preferentemente, el conducto de salida 407 se fija al 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 en sentido ascendente desde el reactor de oxidación secundaria 404 hacia el reactor de oxidación primaria 402. Aunque no se muestra en la figura 15, el conducto de salida 407 se puede fijar también directamente al conducto de salida de gas que extrae el efluente gaseoso de la parte superior del reactor de oxidación primaria 402. La extensión superior de la zona de reacción secundaria 418 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 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 fijación 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 suspensión inferior 422 se fija a la parte inferior del reactor de oxidación secundaria 404 como se muestra en la figura 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.

Cualquier parámetro (p. ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificado en esta invención 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 viceversa. Cualquier parámetro especificado en esta invención del reactor de oxidación secundaria 404 y accesorios se considera también

que se aplica a la zona de reacción secundaria 418 definida por el reactor de oxidación secundaria 404, y viceversa.

Tal como se menciona anteriormente, se prefiere que el reactor de oxidación secundaria 404 esté ubicado fuera del reactor de oxidación primaria 402. Preferentemente, el reactor de oxidación secundaria 404 está ubicado a lo 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 separado horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción primaria 416 por al menos aproximadamente $0,5 D_p$, $0,75D_p$ o $1,0 D_p$ y por menos de aproximadamente $30 D_p$, $10D_p$ o $3 D_p$.

Con referencia ahora a la figura 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 (figura 16) son preferentemente sustancialmente iguales que la configuración del sistema reactor 400 (figura 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 del 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 el centro del área de la abertura ampliada 505 esté separado 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.

Con referencia ahora a las figuras 17-25, se ilustra un número de reactores de columna de burbujeo equipados con estructuras internas que tienen una variedad de configuraciones. Se ha descubierto que emplear una o más estructuras internas rodeadas por el medio de reacción sorprendentemente modifica la mezcla de extremo a extremo del medio de reacción. La estructura interna define una zona inactiva que tiene turbulencia reducida en comparación con la turbulencia del medio de reacción que rodea la zona inactiva.

Tal como se ilustra en las figuras 17-25, la estructura interna puede tomar una variedad de formas. En particular, la figura 17 ilustra un reactor de columna de burbujeo 600 que emplea una estructura interna generalmente cilíndrica 602 para definir la zona inactiva. La estructura interna 602 está sustancialmente centrada en la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo 600 y está separada verticalmente de los extremos superior e inferior de la zona de reacción principal. La figura 18 ilustra un reactor de columna de burbujeo 610 que emplea una estructura interna generalmente cilíndrica 612 que es similar a la estructura interna 602 de la figura 17. Sin embargo, la estructura interna 612 de la figura 18 no está centrada en la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo 610. Más bien, el centroide volumétrico de la zona inactiva definida por la estructura interna 612 está desplazado horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción principal. Además, la parte inferior de la estructura interna 612 está ubicada cerca de la línea tangente inferior del reactor de columna de burbujeo 610. La figura 19 ilustra un reactor de columna de burbujeo 620 que emplea una estructura interna generalmente cilíndrica 622 que es más alta que la estructura interna 602 y 612 de las figuras 17 y 18. Además, el centroide volumétrico de la zona inactiva definida por la estructura interna 622 está desplazado del centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo 620. La figura 20 ilustra un reactor de columna de burbujeo 630 que emplea una estructura interna que comprende una porción superior generalmente cilíndrica 632 y una porción inferior generalmente cilíndrica 634. La porción inferior 634 de la estructura interna tiene un diámetro más estrecho que la porción superior 632. La figura 21 ilustra un reactor de columna de burbujeo 640 que emplea una estructura interna que comprende una porción inferior generalmente cilíndrica 642 y una porción superior generalmente cilíndrica 644. La porción superior 644 de la estructura interna tiene un diámetro más estrecho que la porción inferior 642. La figura 22 ilustra un reactor de columna de burbujeo 650 que emplea las primeras, segundas y terceras estructuras internas separadas 652, 654 y 656. Las estructuras internas 652, 654 y 656 están separadas verticalmente entre sí. Los centroides volumétricos de las zonas inactivas definidas por las primeras y terceras estructuras internas 652 y 656 están alineados horizontalmente con el centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo 650. Sin embargo, el centroide volumétrico de la zona de reposo definida por la segunda estructura interna 654 está desplazado horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo 650. La figura 23 ilustra un reactor de columna de burbujeo 660 que emplea un par de primeras y segundas estructuras internas 662 y 664 una al lado de la otra. Los centroides volumétricos de las zonas de reposo definidas por las primeras y segundas estructuras internas 662 y 664 están separados horizontalmente entre sí y separados horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo 660.

- Además, las primeras y segundas estructuras internas 662 y 664 tienen una configuración de lado a lado de modo que al menos una porción de las primeras y segundas estructuras internas 662 y 664 compartan una elevación común. La figura 24 ilustra un reactor de columna de burbujeo 760 que emplea una estructura interna generalmente prismática 672. En particular, la estructura interna 672 tiene una sección transversal horizontal generalmente triangular. La figura 5 25 ilustra un reactor de columna de burbujeo 680 que emplea una estructura interna generalmente cilíndrica 682 que es similar a la estructura interna 602 de la figura 17. Sin embargo, el recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo 680 tiene un diámetro escalonado creado por una sección inferior estrecha 682 y una sección superior ancha 684.
- 10 Tal como se ilustra en las figuras 17-25, la estructura interna empleada de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener una variedad de formas y se puede disponer en una variedad de posiciones dentro de la zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo. Además, la estructura interna y la zona inactiva definida en la misma pueden estar formadas por una variedad de materiales diferentes. En una realización de la presente invención, la estructura interna está completamente cerrada, de modo que nada del medio de reacción circundante
15 entre en la estructura interna. Una estructura interna cerrada de este tipo puede ser hueca o sólida. En otra realización de la presente invención, la estructura interna incluye una o más aberturas que permiten que el medio de reacción entre en la zona inactiva definida por la estructura interna. Sin embargo, debido a que un propósito de la zona inactiva es crear una zona de turbulencia reducida en relación con la turbulencia del medio de reacción que lo rodea, se prefiere que la estructura interna no permita que una cantidad significativa del medio de reacción fluya rápidamente a través
20 del estructura interna.

La configuración específica y los parámetros operativos de un reactor de columna de burbujeo equipado con una o más estructuras internas se describirán ahora con mayor detalle. Preferentemente, la estructura interna está dispuesta completamente dentro del recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo; sin embargo, es posible
25 que al menos una porción de la estructura interna sobresalga fuera del recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo. Tal como se mencionó anteriormente, durante el funcionamiento del reactor de columna de burbujeo, la estructura interna define al menos una zona inactiva dentro del reactor de columna de burbujeo. La zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo y la zona inactiva tienen volúmenes distintos (es decir, no se superponen entre sí). La zona de reacción principal del reactor de columna de burbujeo está definida dentro del
30 recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo, pero fuera de la estructura interna.

Tal como se mencionó anteriormente, la zona inactiva definida por la estructura interna tiene un volumen que tiene turbulencia reducida en relación con la turbulencia del medio de reacción adyacente en la zona de reacción principal. Se prefiere que al menos aproximadamente un 90, 95, 98 o 99,9 por ciento del volumen de la zona inactiva se llene
35 con un material que no sea el medio de reacción y/o se llene con una porción del medio de reacción cuya turbulencia se ha reducido sustancialmente en comparación con el medio de reacción ubicado adyacente a la estructura interna. Si la zona inactiva incluye cualquier porción del medio de reacción, se prefiere que la porción del medio de reacción contenida en la zona inactiva tenga un tiempo de residencia promediado en masa en la zona inactiva de al menos aproximadamente 2, 8, 30 o 120 minutos. Si la zona inactiva incluye cualquier porción del medio de reacción, se
40 prefiere que la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona inactiva sea inferior a aproximadamente 0,2, 0,1, 0,5 o 0,01, donde la retención de gas se mide en cualquier elevación de la zona inactiva, a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona inactiva, a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona inactiva, a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona inactiva, y/o es un promedio sobre la altura total de la zona inactiva. Se prefiere que la retención de gas promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona de reacción esté el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,9, más
45 preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 y, lo más preferentemente, de 0,55 a 0,7, donde la retención de gas se mide a cualquier elevación de la zona de reacción, a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción, a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción, a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción y/o es una media de la altura completa de la zona de reacción. Si la zona inactiva incluye cualquier porción del medio de reacción, se prefiere que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona inactiva sea inferior a
50 aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1 o 0,05 metros por segundo, donde la velocidad de gas superficial se mide en cualquier elevación de la zona inactiva, a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona inactiva, a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona inactiva, a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona inactiva, y/o es un promedio sobre la altura total de la zona inactiva. Se prefiere que la velocidad de gas superficial promediada en el tiempo del medio de reacción en la zona de reacción sea al menos aproximadamente 0,2, 0,4, 0,8 o 1 metros por segundo, donde la velocidad de gas superficial se mide en cualquier elevación de la zona de reacción,
55 a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción, a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción, a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción, y/o es un promedio sobre la altura total de la zona de reacción. Si la zona inactiva incluye cualquier porción del medio de reacción, se prefiere que la velocidad superficial promediada en el tiempo de la fase líquida del medio de reacción en la zona inactiva sea inferior a aproximadamente 0,04, 0,01 o 0,004 metros por segundo, donde la velocidad de superficial de la fase líquida se mide en cualquier elevación de la zona inactiva, a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona inactiva, a $\frac{1}{2}$
60 de altura de la zona inactiva, a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona inactiva, y/o es un promedio sobre la altura total de la zona inactiva. Se prefiere que la velocidad superficial promediada en el tiempo de la fase líquida del medio de reacción en la zona de reacción sea inferior a aproximadamente 0,1, 0,04 o 0,01 metros por segundo, donde la velocidad superficial

de la fase líquida se mide en cualquier elevación de la zona de reacción, a $\frac{1}{4}$ de altura de la zona de reacción, a $\frac{1}{2}$ de altura de la zona de reacción, a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona de reacción, y/o es un promedio sobre la altura total de la zona de reacción. Cualquier parámetro (p. ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificado en esta invención para la estructura interna se considera que se aplica también a la zona de inactiva definida por la estructura interna, y viceversa.

Se prefiere que el tamaño de la zona inactiva definida por la estructura interna sea tal que la zona inactiva incluya en la misma al menos una ubicación que esté separada de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,05 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción o aproximadamente 0,2 metros, el que sea más grande.

10 Preferentemente, la zona inactiva incluye en la misma al menos una ubicación que está separada de la zona de reacción en al menos aproximadamente 0,4, 0,7 o 1,0 metros. Preferentemente, la zona inactiva incluye en la misma al menos una ubicación que está separada de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,1, 0,2 o 0,3 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción. La zona inactiva incluye preferentemente al menos dos ubicaciones que están separadas entre sí por una distancia vertical que es al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 o 4

15 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción. Preferentemente, estas dos ubicaciones separadas verticalmente en la zona inactiva también están separadas cada una de la zona de reacción al menos aproximadamente 0,05, 0,1, 0,2 o 0,3 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción. Preferentemente, estas dos ubicaciones separadas verticalmente en la zona inactiva están separadas verticalmente entre sí por al menos aproximadamente 1, 3, 10 o 20 metros y cada una también está separada de la zona de reacción por al menos

20 aproximadamente 0,1, 0,4, 0,7 o 1 metros. Preferentemente, el volumen de la zona inactiva está en el intervalo de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 50 por ciento del volumen de la zona de reacción principal, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 25 por ciento del volumen de la zona de reacción principal y, lo más preferentemente, en el intervalo de un 4 a un 15 por ciento del volumen de la zona de reacción principal.

25 El recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo comprende preferentemente una pared lateral externa vertical generalmente cilíndrica. Preferentemente, la estructura interna comprende una pared lateral interna vertical generalmente cilíndrica que está separada hacia dentro desde la pared lateral externa. Preferentemente, la estructura interna no forma parte de un intercambiador de calor. Por lo tanto, se prefiere que el flujo de calor

30 promediado en el tiempo a través de las paredes laterales internas verticales de la estructura interna sea inferior a aproximadamente 100, 15, 3 o 0,3 kilovatios por metro cuadrado. Un anillo relleno con el medio de reacción está definido preferentemente entre las paredes laterales internas y externas. La estructura interna está soportada verticalmente por el recipiente externo, preferentemente, mediante soportes verticales entre las porciones inferiores de la estructura interna y la porción inferior del recipiente de reacción externo. Además, la estructura interna está

35 soportada preferentemente por el recipiente de reacción externo a través de una pluralidad de miembros de soporte laterales sin incrustaciones que se extienden hacia adentro desde la pared lateral externa hacia la pared lateral interna. Preferentemente, el área de sección transversal horizontal de la zona inactiva a $\frac{1}{4}$ de altura, a $\frac{1}{2}$ de altura y/o a $\frac{3}{4}$ de altura de la zona inactiva es al menos aproximadamente un 2, 5 a un 75, o un 10 a un 30 por ciento del área de sección transversal horizontal del anillo en las elevaciones respectivas. Preferentemente, la altura máxima de la pared lateral

40 vertical interna está en el intervalo de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 90 por ciento de la altura máxima de la pared lateral vertical externa, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 80 por ciento de la altura máxima de la pared lateral vertical externa y, lo más preferentemente, en el intervalo de un 30 a un 70 por ciento de la altura máxima de la pared lateral vertical externa. Aunque se prefiere que la pared lateral interna tenga una configuración generalmente cilíndrica, es posible que una porción de la pared

45 lateral interna pueda ser cóncava con respecto a una porción adyacente de la zona inactiva. Cuando la pared lateral interna incluye una porción cóncava, se prefiere que esta porción cóncava forme menos de aproximadamente un 25, 10, 5, o un 0,1 por ciento del área superficial total hacia afuera presentada por la pared lateral interna. Preferentemente, la relación del área superficial total de la estructura interna que está en contacto directo con el medio de reacción con respecto al volumen total de la zona de reacción es menor que aproximadamente 1, 0,5, 0,3 o 0,15 metros cuadrados

50 por metro cúbico. Se prefiere que el centroide volumétrico de la zona inactiva se desplace horizontalmente del centroide volumétrico de la zona de reacción principal menos de aproximadamente 0,4, 0,2, 0,1, o 0,01 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal.

Cuando el reactor de columna de burbujeo incluye más de una estructura interna que define más de una zona inactiva,

55 se prefiere que las zonas inactivas estén alineadas verticalmente de modo que el centroide volumétrico de todas las zonas inactivas consideradas juntas se desplace horizontalmente desde el centroide volumétrico de la zona de reacción principal. Además, cuando se forma una pluralidad de zonas inactivas dentro de la zona de reacción principal, se prefiere que el número de zonas inactivas individuales que tienen un volumen mayor que un 0,2 por ciento del volumen

60 de la zona de reacción principal sea menor que aproximadamente 100, 10, 5 o 2.

El recipiente de reacción externo del reactor de columna de burbujeo preferentemente 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 estructura interna 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 preferentemente, en el intervalo de 3:1 a 30:1. Se prefiere que el diámetro horizontal máximo de la estructura interna esté 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 estructura interna 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 50 metros. Preferentemente, el diámetro horizontal máximo de la estructura interna está en el intervalo de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 80, más preferentemente, de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 60 y, lo más preferentemente, de un 20 a un 50 por ciento del diámetro horizontal máximo del recipiente de reacción externo. Preferentemente, la altura vertical máxima la estructura interna 602 está en el intervalo de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 100 por ciento de la altura vertical máxima del recipiente de reacción externo, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 90 por ciento de la altura vertical máxima del recipiente de reacción externo y, lo más preferentemente, en el intervalo de un 30 a un 80 por ciento de la altura vertical máxima del recipiente de reacción externo. Cualquier parámetro (p. ej., altura, anchura, área, volumen, colocación horizontal relativa y colocación vertical relativa) especificado en esta invención para el recipiente de reacción externo y accesorios se considera que se aplica también a la zona de reacción definida por el recipiente de reacción externo, y viceversa.

En una realización de la presente invención, la estructura interna aísla completamente la zona inactiva de la zona de reacción. En una realización alternativa, la estructura interna define una o más aberturas directas que permiten la comunicación fluida directa entre la zona inactiva y la zona de reacción. Cuando la estructura interna define tales aberturas directas, se prefiere que el diámetro máximo de las aberturas directas más pequeñas sea inferior a aproximadamente 0,3, 0,2, 0,1 o 0,05 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal. Cuando la estructura interna define tales aberturas directas, se prefiere que el diámetro máximo de las aberturas directas más grandes sea inferior a aproximadamente 0,4, 0,3, 0,2 o 0,1 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal. Cuando la estructura interna define tales aberturas directas, se prefiere que el área abierta acumulativa definida por todas las aberturas directas sea inferior a aproximadamente 0,4, 0,3 o 0,2 veces el área transversal horizontal máxima de la zona de reacción principal. La estructura interna tiene una altura máxima (H_i). Cuando la estructura interna define una o más aberturas directas, se prefiere que menos de aproximadamente un 50, 25 o un 10 por ciento del área abierta acumulativa definida por todas las aberturas directas esté separada más de aproximadamente $0,5 H_i$, $0,25 H_i$ o $0,1 H_i$ desde la parte superior de la estructura interna. Cuando el reactor de columna de burbujeo emplea una pluralidad de estructuras internas para formar una pluralidad de zonas inactivas distintas, es posible que dos o más de las zonas inactivas incluyan aberturas y/o conductos de interconexión que permitan la comunicación fluida entre zonas inactivas. Preferentemente, el diámetro máximo de la más pequeña de cada una de estas aberturas y/o conductos de interconexión es menor que aproximadamente 0,3, 0,2, 0,1 o 0,05 veces el diámetro horizontal máximo de la zona de reacción principal.

Como se menciona anteriormente, ciertos rasgos físicos y operativos de los reactores de columna de burbujeo, descritos anteriormente con referencia a las figuras 1-25, proporcionan gradientes verticales de presión, temperatura y concentraciones de reactivo (es decir, oxígeno y compuesto oxidable) del medio de reacción procesado. Como se ha comentado anteriormente, estos gradientes verticales pueden proporcionar un proceso de oxidación más efectivo y económico que los procesos de oxidación convencionales, lo que favorece un medio de reacción bien mezclado de presión, temperatura y concentración de reactivo relativamente uniformes en el mismo. Los gradientes verticales de oxígeno, compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) y temperatura posibles empleando un sistema de oxidación de acuerdo con una realización de la presente invención se comentarán ahora con más detalle.

Con referencia ahora a la figura 26, para cuantificar los gradientes de concentración de reactivo existentes en el medio de reacción durante la oxidación en el reactor de columna de burbujeo, se puede distribuir teóricamente todo el volumen del medio de reacción en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen. La figura 26 ilustra el concepto de división del medio de reacción en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen. Con la excepción de los cortes horizontales más altos y más bajos, 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. 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 carcasa del recipiente. Una vez que el medio de reacción ha sido dividido teóricamente en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen, puede determinarse la concentración promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte horizontal. El corte horizontal individual que tiene la concentración máxima de los 30 cortes horizontales puede identificarse como "corte horizontal de C-máx". El corte

horizontal individual situado por encima del corte horizontal de C-máx y que tiene la concentración mínima de todos los cortes horizontales situados por encima del corte horizontal de C-máx puede identificarse como "corte horizontal de C-mín". A continuación, se puede calcular el gradiente de concentración vertical como la relación de la concentración en el corte horizontal de C-máx a la concentración en el corte horizontal de C-mín.

5

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de oxígeno, cuando el medio de reacción 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 ubicados 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 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 estén en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 25:1, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 4:1 a 10:1.

15

Normalmente, el corte horizontal O₂-máx estará situado cerca de la parte inferior del medio de reacción, mientras que el corte horizontal O₂-mín estará situado cerca de la parte superior del medio de reacción. 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, como se ilustra en la figura 26. 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 figura 26 ilustra el corte horizontal de O₂-máx como el tercer corte horizontal desde la parte inferior del reactor. Es preferible que la separación 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. Es preferible que la separación vertical entre los cortes horizontales de O₂-mín y O₂-máx sea de al menos aproximadamente 0,2 H, más preferentemente, al menos aproximadamente 0,4 H y, lo más preferentemente, al menos 0,6 H.

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 el 0,1 a aproximadamente el 3 por ciento molar, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 2 por ciento molar y, lo más preferentemente, en el intervalo del 0,5 al 1,5 por ciento molar. La concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen del corte horizontal de O₂-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 20 por ciento molar, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 por ciento molar y, lo más preferentemente, en el intervalo del 6 al 12 por ciento molar. 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 por ciento molar, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 por ciento molar y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1,5 a 5 por ciento molar.

40

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

45

Con respecto a la cuantificación del gradiente de concentración de compuesto oxidable (p. ej., para-xileno), cuando el medio de reacción se distribuye teóricamente en 30 cortes horizontales discretos de igual volumen, se identifica un corte horizontal de OC-máx que tiene la concentración de compuesto oxidable máxima de los 30 cortes horizontales y se identifica un corte horizontal de OC-mín que tiene la concentración de compuesto oxidable mínima de los cortes horizontales ubicados por encima del corte horizontal de OC-máx. Las concentraciones de compuesto oxidable de los cortes horizontales se miden en la fase líquida en base a la fracción másica promediada en el tiempo y promediada en volumen. Es preferible que la relación de la concentración de compuesto oxidable del corte horizontal de OC-máx a la concentración de compuesto oxidable del corte horizontal de OC-mín sea superior a aproximadamente 5:1, más preferentemente, superior a aproximadamente 10:1, aún más preferentemente, superior a aproximadamente 20:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 40:1 a 1000:1.

55

Normalmente, el corte horizontal OC-máx estará situado cerca de la parte inferior del medio de reacción, mientras que el corte horizontal OC-mín estará situado cerca de la parte superior del medio de reacción. Preferentemente, el corte horizontal de OC-mín es uno de los 5 cortes horizontales superiores de los 30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal de OC-mín es el superior de los 30 cortes horizontales discretos, como se ilustra en la figura 26. Preferentemente, el corte horizontal de OC-máx es uno de los 10 cortes horizontales inferiores de los

60

30 cortes horizontales discretos. Lo más preferentemente, el corte horizontal de OC-máx es uno de los 5 cortes horizontales inferiores de los 30 cortes horizontales discretos. Por ejemplo, la figura 26 ilustra el corte horizontal OC-máx como el quinto corte horizontal de la parte inferior del reactor. Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales de OC-mín y OC-máx sea de al menos aproximadamente 2 W, donde "W" es la anchura máxima del medio de reacción primario. Más preferentemente, la separación vertical entre los cortes horizontales de OC-mín y OC-máx es de al menos aproximadamente 4 W y lo más preferentemente al menos 6 W. Dada una altura "H" del medio de reacción, se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales de OC-mín y OC-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.

10

La concentración de compuesto oxidable (p. ej., para-xileno) promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del corte horizontal de OC-mín es preferentemente inferior a aproximadamente 5000 ppmp, más preferentemente, inferior a aproximadamente 2000 ppmp, aún más preferentemente, inferior a aproximadamente 400 ppmp y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1 ppmp a 100 ppmp. La concentración de compuesto oxidable promediada en el tiempo y promediada en volumen en la fase líquida del corte horizontal de OC-máx está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 ppmp a aproximadamente 10 000 ppmp, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 200 ppmp a aproximadamente 5000 ppmp y, lo más preferentemente, en el intervalo de 500 ppmp a 3000 ppmp.

15

20 Aunque se prefiere que el reactor de columna de burbujeo proporcione gradientes verticales en la concentración del compuesto oxidable, se prefiere también minimizar el porcentaje en volumen del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 1000 ppmp. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 1.000 ppmp es menor que aproximadamente el 9 %, más preferentemente menor que aproximadamente el 6 % y lo más preferentemente menor que el 3 %. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 2500 ppmp es menor que aproximadamente el 1,5, más preferentemente, menor que aproximadamente el 1 % y, lo más preferentemente, menor que el 0,5 %. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 10 000 ppmp es menor que aproximadamente el 0,3 %, más preferentemente, menor que aproximadamente el 0,1 % y, lo más preferentemente, menor que el 0,03 %. Preferentemente, el porcentaje en volumen promediado en el tiempo del medio de reacción que tiene una concentración de compuesto oxidable en la fase líquida por encima de 25 000 ppmp es menor que aproximadamente el 0,03 %, más preferentemente, menor que aproximadamente el 0,015 % y, lo más preferentemente, menor que el 0,007 %. Los inventores señalan que no es necesario que el volumen del medio de reacción que tiene los niveles elevados de compuesto oxidable esté situado en un único volumen contiguo. En muchas ocasiones, los patrones de flujo caóticos en un recipiente de reacción de columna de burbujeo producen simultáneamente dos o más porciones continuas aunque segregadas del medio de reacción que tienen los niveles elevados de compuesto oxidable. Cada vez que se usan en el promediado temporal, todos los volúmenes continuos pero segregados de este tipo mayores que el 0,0001 por ciento en volumen del medio de reacción total se añaden conjuntamente para determinar el volumen total que tiene los niveles de concentración de compuesto oxidable elevados en la fase líquida.

25

30

35

40

Además de los gradientes de concentración de oxígeno y compuesto oxidable, comentados anteriormente, se prefiere que exista un gradiente de temperatura en el medio de reacción. Con referencia de nuevo a la figura 26, este gradiente de temperatura puede cuantificarse de una forma similar a los gradientes de concentración dividiendo teóricamente el medio de reacción en 30 cortes discretos horizontales de igual volumen y midiendo la temperatura promediada en el tiempo y promediada en volumen de cada corte. El corte horizontal con la menor temperatura de los 15 cortes horizontales inferiores puede identificarse entonces como el corte horizontal de T-mín, y el corte horizontal situado 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 de T-máx está en el intervalo de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 12 °C superior a la temperatura del corte horizontal de T-mín. Lo más preferentemente, la temperatura del corte horizontal de T-máx está en el intervalo de 2 a 8 °C superior a la temperatura del corte horizontal de T-mín. La temperatura del corte horizontal de 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 o, lo más preferentemente, en el intervalo de 150 a 170 °C.

45

50

55

Normalmente, el corte horizontal de T-máx estará ubicado cerca del centro del medio de reacción, mientras que el corte horizontal de T-mín estará ubicado cerca de la parte inferior del medio de reacción. 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

60

inferiores. Por ejemplo, la figura 26 ilustra el corte horizontal T-mín como el segundo corte horizontal de 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 figura 26 ilustra el corte horizontal T-máx como el

5 vigésimo corte horizontal de la parte inferior del reactor (es decir, uno de los 10 cortes horizontales medios). Se prefiere que la separación vertical entre los cortes horizontales de T-mín y T-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 la separación vertical entre los cortes horizontales de T-mín y T-máx sea de al menos aproximadamente 0,2 H, más preferentemente, al menos aproximadamente 0,4 H y, lo más preferentemente, al menos 0,6 H.

10

Como se indica anteriormente, cuando existe un gradiente vertical de temperatura en el medio de reacción, puede ser ventajoso extraer el medio de reacción en una ubicación elevada donde la temperatura del medio de reacción sea máxima, especialmente cuando el producto extraído se somete a procesamiento adicional posterior a altas temperaturas. Así, cuando el medio de reacción 36 se retira de la zona de reacción a través de una o más salidas elevadas, tal como se ilustra en las figuras 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 ubicada 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.

15

20 Cabe señalar ahora que muchas de las características de la invención descritas en esta invención pueden emplearse en sistemas de múltiples reactores de oxidación, no solo en sistemas que emplean un único reactor de oxidación. Además, ciertas características de la invención descritas en esta invención pueden emplearse en reactores de oxidación agitados mecánicamente y/o agitados por flujo, no solo en reactores agitados por burbujas (es decir, reactores de columna de burbujeo). Por ejemplo, los inventores han descubierto ciertas ventajas asociadas a

25 graduar/variación la concentración de oxígeno y/o la velocidad de consumo de oxígeno en el medio de reacción. Las ventajas logradas por la graduación de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción pueden lograrse tanto si el volumen total del medio de reacción está contenido en un único recipiente como si lo está en múltiples recipientes. Además, las ventajas logradas por la graduación de la concentración/consumo de oxígeno en el medio de reacción pueden lograrse tanto si el uno o más recipientes de reacción se agitan mecánicamente como si se agitan

30 por flujo y/o se agitan por burbujas.

25

30

Una forma de cuantificar el grado de graduación de la concentración y/o la velocidad de consumo de oxígeno en un medio de reacción es comparar dos o más volúmenes continuos del 20 por ciento distintos del medio de reacción. No es necesario definir estos volúmenes continuos del 20 por ciento de ninguna forma en particular. Sin embargo, cada

35 volumen continuo del 20 por ciento debe estar formado por un volumen contiguo del medio de reacción (es decir, cada volumen es "continuo"), y los volúmenes continuos del 20 por ciento no deben superponerse entre sí (es decir, los volúmenes son "distintos"). Estos volúmenes continuos del 20 por ciento distintos se pueden ubicar en el mismo reactor (figura 29) o en múltiples reactores. Con referencia ahora a la figura 27, se ilustra un reactor de columna de burbujeo que contiene un medio de reacción que incluye un primer volumen continuo del 20 por ciento distinto 37 y un segundo

40 volumen continuo del 20 por ciento distinto 39.

35

40

La graduación de la disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse con respecto al volumen continuo del 20 por ciento del medio de reacción que tiene la fracción molar de oxígeno más abundante en la fase gaseosa y con respecto al volumen continuo del 20 por ciento del medio de reacción que tiene la fracción molar de

45 oxígeno más agotada en la fase gaseosa. En la fase gaseosa del volumen continuo y distinto del 20 por ciento del medio de reacción que contiene la mayor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 18 por ciento molar, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 3,5 a aproximadamente el 14 por ciento molar y, lo más preferentemente, en el intervalo del 4 al

50 10 por ciento molar. En la fase gaseosa del volumen continuo y distinto del 20 por ciento del medio de reacción que contiene la menor concentración de oxígeno en la fase gaseosa, la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, está preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 5 por ciento molar, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente el 0,6 a aproximadamente el 4 por ciento molar y, lo más preferentemente, en el intervalo del 0,9 al 3 por ciento molar.

55 Asimismo, la relación de la concentración de oxígeno promediada en el tiempo y promediada en volumen, en base húmeda, en el volumen continuo del 20 por ciento más abundante del medio de reacción y en el volumen continuo del 20 por ciento más agotado del medio de reacción está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 3:1 a 9:1.

45

50

55

60

La graduación de la velocidad de consumo de oxígeno en el medio de reacción puede cuantificarse en términos de una RET de oxígeno, como se ha descrito inicialmente antes. La RET de oxígeno se describió anteriormente en un

sentido global (es decir, desde la perspectiva de la RET de oxígeno promedio de todo el medio de reacción); sin embargo, la RET de oxígeno también puede considerarse en un sentido local (es decir, una parte del medio de reacción) con el fin de cuantificar la graduación de la velocidad de consumo de oxígeno en todo el medio de reacción.

5 Los inventores han descubierto que es muy útil provocar que la RET de oxígeno varíe en todo el medio de reacción de forma generalmente armónica con los gradientes deseables descritos en esta invención relativos a la presión en el medio de reacción y a la fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción. Por tanto, es preferible que la relación de RET de oxígeno de un primer volumen continuo y distinto del 20 por ciento del medio de reacción a la RET de oxígeno de un segundo volumen continuo y distinto del 20 por ciento del medio de reacción esté
10 en el intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 12:1 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 3:1 a 9:1. En una realización, el "primer volumen continuo y distinto del 20 por ciento" está ubicado más cerca que el "segundo volumen continuo y distinto del 20 por ciento" de la ubicación donde se introduce inicialmente el oxígeno molecular en el medio de reacción. Estos gradientes de RET de oxígeno grandes son deseables si el medio de reacción de la oxidación parcial está contenido en un reactor de oxidación de columna de burbujeo o en cualquier otro tipo de recipiente de reacción donde se creen gradientes de presión y/o de fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción (p. ej., en un recipiente agitado mecánicamente que tenga múltiples zonas de agitación dispuestas verticalmente conseguidas usando múltiples impulsores que tengan un flujo radial fuerte, posiblemente aumentado por ensamblajes de deflectores generalmente horizontales, elevándose el flujo de oxidante generalmente en sentido
20 ascendente desde una alimentación cercana a la parte inferior del recipiente de reacción, a pesar de que puede producirse una retromezcla de flujo de oxidante considerable dentro de cada zona de agitación dispuesta verticalmente y de que puede producirse algo de retromezcla de flujo de oxidante entre zonas de agitación dispuestas verticalmente adyacentes). Es decir, cuando existe un gradiente de la presión y/o fracción molar de oxígeno molecular en la fase gaseosa del medio de reacción, los inventores han descubierto que es deseable crear un gradiente similar en la
25 demanda química de oxígeno disuelto por medios descritos en esta invención.

Otro medio preferido para provocar que varíe la RET de oxígeno local es controlar las posiciones de alimentación del compuesto oxidable y controlar el mezclado de la fase líquida del medio de reacción para controlar los gradientes de concentración de compuesto oxidable de acuerdo con otras descripciones de la presente invención. Otro medio útil
30 para provocar que varíe la RET de oxígeno local incluye provocar una variación en la actividad de reacción provocando una variación de temperatura local y cambiando la mezcla local de los componentes catalizadores y disolventes (p. ej., introduciendo un gas adicional para provocar enfriamiento evaporativo en una porción concreta del medio de reacción y añadiendo una corriente de disolvente que contenga una mayor cantidad de agua para reducir la actividad en una porción concreta del medio de reacción).

35 Cuando el reactor de oxidación tiene una configuración de reactor en reactor, como se describe anteriormente con respecto a las figuras 12-14, se prefiere aplicar los gradientes de concentración, gradientes de temperatura y gradientes de RET de oxígeno descritos en esta invención con referencia a las figuras 26 y 27 a la porción del medio de reacción ubicada dentro del reactor externo y fuera del reactor interno (p. ej., medio de reacción 220a en la figura
40 12).

Con referencia de nuevo a las figuras 1-27, la oxidación se lleva a cabo preferentemente en el reactor de columna de burbujeo en condiciones que son marcadamente diferentes, de acuerdo con las realizaciones preferidas descritas en esta invención, que los reactores de oxidación convencionales. Cuando se usa un reactor de columna de burbujeo
45 para llevar a cabo la oxidación parcial de la fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico bruto (CTA) de acuerdo con realizaciones preferidas descritas en esta invención, 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 dentro del medio de reacción y las temperaturas de oxidación relativamente bajas preferidas contribuyen a la formación de partículas de CTA que tienen propiedades únicas y ventajosas.

50 Las figuras 28A y 28B ilustran partículas de CTA de base producidas de acuerdo con una realización de la presente invención. La figura 28A muestra las partículas de CTA de base con un aumento de 500 veces, mientras que la figura 28B aumenta una de las partículas de CTA de base y muestra esa partícula con un aumento de 2000 veces. Como quizá se ilustra mejor en la figura 28B, cada partícula de CTA de base está formada habitualmente por un gran número
55 de subpartículas de CTA pequeñas aglomeradas, otorgándole de ese modo a la partícula de CTA de base una superficie relativamente grande, alta porosidad, baja densidad y buena capacidad de disolución. A menos que se especifique lo contrario, las diversas propiedades del CTA de la invención, descritas más adelante, se miden usando una muestra representativa del CTA, donde la muestra representativa pesa al menos 1 gramo y/o está formada por al menos 10 000 partículas de CTA individuales. Las partículas de CTA de base habitualmente tienen un tamaño medio
60 de partícula 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 habitualmente tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo

de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 micrómetros y, lo más preferentemente, en el intervalo de 2 a 5 micrómetros. La superficie relativamente grande de las partículas de CTA de base ilustradas en las figuras 28A y 28 B puede cuantificarse usando un procedimiento de medición de superficie de acuerdo con el modelo de Braunauer, Emmett y Teller (BET). Preferentemente, las partículas de CTA de base tienen una superficie BET promedio de al menos aproximadamente 0,6 metros cuadrados por gramo (m²/g). Más preferentemente, las partículas de CTA de base tienen un área superficial de BET promedio en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4 m²/g. Lo más preferentemente, las partículas de CTA de base tienen un área superficial de BET promedio en el intervalo de 0,9 a 2 m²/g. Las propiedades físicas (por ejemplo, tamaño de partícula, área superficial BET, porosidad y capacidad de disolución) de las partículas de CTA de base formadas por el proceso de oxidación optimizado de una realización preferida de la presente invención permiten la purificación de las partículas de CTA mediante procedimientos más efectivos y/o económicos, tal como se describe en más detalle más adelante con respecto a la figura 31.

Los valores de tamaño promedio de partícula proporcionados anteriormente se determinaron usando microscopía de luz polarizada y análisis de imágenes. El equipo empleado en el análisis de tamaño de partícula incluía un microscopio óptico Nikon E800 con un objetivo 4x Plan Flour NA 0.13, una cámara digital Spot RT™ y un ordenador personal que ejecuta el software de análisis de imagen 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) 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 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 promedio en número de los diámetros de una partícula medidos a intervalos de 2 grados y que pasan a través del centroide la partícula. La etapa 7 de "realizar la caracterización estadística en la hoja de cálculo" comprende calcular el tamaño de partícula ponderado en volumen como se indica a continuación. Se calcula el volumen de cada una de las n partículas en una muestra como si fueran esféricas usando $\pi/6 * d_i^3$; multiplicando el volumen de cada partícula por su diámetro para encontrar $\pi/6 * d_i^4$; sumando para todas las partículas de la muestra los valores de $\pi/6 * d_i^4$; sumando los volúmenes de todas las partículas de la muestra y calculando el diámetro de partícula ponderado en volumen como la suma en las n partículas de la muestra de $(\pi/6 * d_i^4)$ dividida entre la suma en las n partículas de la muestra de $(\pi/6 * d_i^3)$. Tal como se usa en esta invención, "tamaño promedio de partícula" se refiere al tamaño medio de partícula ponderado en volumen determinado de acuerdo con el procedimiento de ensayo antes descrito; y también se denomina 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 encontrar los tamaños de partícula para los que diversas fracciones del volumen total de muestra son más pequeñas. Por ejemplo, D(v;0,1) es el tamaño de partícula para el que el 10 por ciento del volumen total de muestra es más pequeño y el 90 por ciento es más grande; D(v;0,5) es el tamaño de partícula para el que la mitad del volumen de muestra es más grande y la mitad del volumen de muestra es más pequeño; D(v;0,9) es el tamaño de partícula para el que el 90 por ciento del volumen total de muestra es más pequeño; etc. Además, la etapa 7 comprende el cálculo del valor de D(v,0.9) menos D(v,0.1), que en esta invención 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 esta invención se define como la "dispersión relativa del tamaño de partícula".

Asimismo, es preferible que el valor D(v;0,1) de las partículas de CTA como se ha medido 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, lo más preferentemente, en el intervalo de 25 a 45 micrómetros. Es preferible que el valor D(v;0,5) de las partículas de CTA como se ha medido 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 valor D(v;0,9) de las partículas de CTA como se ha medido 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.

5

Los valores de superficie BET proporcionados anteriormente se midieron en un Micromeritics ASAP2000 (comercializado por Micromeritics Instrument Corporation of Norcross, GA). En la primera etapa del procedimiento de medición, se pesaron de 2 a 4 gramos de muestra de las partículas y se secaron al vacío a 50 °C. La muestra se colocó a continuación en el colector de gases 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 $P/P_0 = 0,01-0,20$, donde P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de vapor del nitrógeno líquido a 77 K. Se representó entonces la isoterma resultante de acuerdo con la siguiente ecuación de BET:

15

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

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. A continuación, se convirtió V_m en un área superficial usando el área de sección transversal del nitrógeno a 77 K mediante:

20

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

25

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

30

Como se ha mencionado anteriormente, el CTA formado de acuerdo con una realización de la presente invención muestra propiedades de disolución superiores frente al CTA convencional fabricado mediante otros procedimientos. Esta velocidad de disolución mejorada permite que el CTA de la invención se purifique mediante 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.

35

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 esta invención, un procedimiento de medición denominado el "ensayo de disolución cronometrada" se define como se indica a continuación. Se usa una presión ambiental de aproximadamente 0,1 megapascales a lo largo de todo el ensayo de disolución cronometrada. La temperatura ambiente usada a lo largo de todo el ensayo de disolución cronometrada es de aproximadamente 22 °C. Asimismo, los sólidos, el disolvente y todos los aparatos de disolución están totalmente equilibrados térmicamente a esta temperatura antes de empezar el ensayo y no hay calentamiento o enfriamiento apreciable del vaso de precipitados o su contenido durante el periodo de tiempo de disolución. Se coloca una parte de disolvente de tetrahidrofurano de grado analítico HPLC (pureza >99,9 por ciento), en lo sucesivo denominado THF, que mide 250 gramos en un vaso de precipitados de vidrio KIMAX alto de 400 mililitros (número de pieza Kimble® 14020, Kimble/Kontes, Vineland, NJ), que está sin aislar, liso y con forma generalmente cilíndrica. Se coloca una barra agitadora magnética revestida de teflón (número de pieza VWR 58948-230, de aproximadamente 2,54 cm de longitud y 0,95 cm de diámetro, sección transversal octagonal, VWR International, West Chester, PA 19380) en el vaso de precipitados, donde de forma natural se deposita en el fondo. La muestra se agita usando un agitador magnético Variomag® Multipoint 15 (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemania) a una velocidad de 800 revoluciones por minuto. La agitación empieza como máximo 5 minutos antes de la adición de sólidos y continua 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 balanza dosificadora de muestras antiadherente. En un momento de partida designado como $t = 0$, se vierten los sólidos pesados de una vez en el THF agitado y se enciende un temporizador simultáneamente. Si se hace correctamente, el THF humecta muy rápidamente los sólidos y forma una suspensión diluida y bien agitada en un máximo de 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 retira de la mezcla diluida 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 precipitados, se descargan aproximadamente 2 mililitros de muestra líquida transparente a través de un filtro de jeringa nuevo sin usar (25 mm de diámetro, 0,45 micrómetros, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) a un vial de vidrio de muestras nuevo y etiquetado. La duración correcta de cada llenado de jeringa, colocación de filtro y descarga a un vial de muestra es inferior a

50

55

aproximadamente 5 segundos, y este intervalo se inicia y finaliza apropiadamente en un máximo de aproximadamente 3 segundos antes y después de cada tiempo de muestreo. En un máximo de cinco minutos de cada llenado, los viales de muestra se cierran y tapan y se mantienen a temperatura aproximadamente constante hasta realizar el análisis químico siguiente. Después de que se haya tomado la muestra final a un tiempo de 30 minutos después de $t = 0$, se analizan las dieciséis muestras para determinar la cantidad de TPA disuelto usando un procedimiento de HPLC-DAD generalmente como se describe en alguna otra parte de esta descripción. Sin embargo, en el presente ensayo, los patrones de calibración y los resultados registrados están basados en miligramos de TPA disuelto por gramo de disolvente THF (en lo sucesivo "ppm en THF"). Por ejemplo, si la totalidad de los 250 miligramos de sólidos fueran de TPA muy puro y si toda esta cantidad se disolviera completamente en los 250 gramos de disolvente THF antes de la toma de una muestra en particular, la concentración medida correctamente sería de aproximadamente 1000 ppm en THF.

Cuando el CTA de acuerdo con la presente invención se somete al ensayo de disolución cronometrada descrito anteriormente, es preferible que una muestra tomada un minuto después de $t = 0$ se disuelva hasta una concentración de al menos aproximadamente 500 ppm en THF, más preferentemente, hasta al menos 600 ppm en THF. Para una muestra tomada dos minutos después de $t = 0$, es preferible que el CTA de acuerdo con la actual invención se disuelva hasta una concentración de al menos aproximadamente 700 ppm en THF, más preferentemente, hasta 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 inventores han descubierto que un modelo de crecimiento exponencial negativo relativamente sencillo resulta útil para describir la dependencia temporal de todo el conjunto de datos de un ensayo de disolución cronometrada, a pesar de la complejidad de las muestras de partículas y el procedimiento de disolución. La forma de la ecuación, de aquí en adelante en esta invención, el "modelo de disolución con el tiempo", es la siguiente: $S = A + B * (1 - \exp(-C * t))$, donde

t = tiempo en unidades de minutos;

S = solubilidad, en unidades de ppm en THF, en el 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, dicho procedimiento se denomina comúnmente ajuste "con mínimos cuadrados". Un paquete de software preferido para ejecutar esta regresión de datos es el JMP Versión 5.1.2 (SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC 27513).

Cuando el CTA de acuerdo con la presente invención se somete a ensayo con el ensayo de disolución cronometrada y se adapta al modelo de disolución cronometrada descrito anteriormente, es preferible que el CTA tenga una constante de tiempo " C " superior a aproximadamente 0,5 minutos recíprocos, más preferentemente, superior a aproximadamente 0,6 minutos recíprocos y, lo más preferentemente, superior a 0,7 minutos recíprocos.

Las figuras 29A y 29B ilustran una partícula de CTA convencional fabricada mediante un proceso de oxidación a alta temperatura convencional en un reactor continuo de tanque agitado (RCTA). La figura 29A muestra la partícula de CTA convencional con un aumento de 500 veces, mientras que la figura 29B aumenta y muestra la partícula de CTA con un aumento de 2000 veces. Una comparación visual de las partículas de CTA de la invención ilustradas en las figuras 28A y 28B y la partícula de CTA convencional ilustrada en las figuras 29A y 29B muestra que la partícula de CTA convencional tiene una mayor densidad, menor superficie, menor porosidad y mayor tamaño de partícula que las partículas de CTA de la invención. De hecho, el CTA convencional representado en las figuras 29A y 29B tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 205 micrómetros y un área superficial de BET de aproximadamente 0,57 m²/g.

La figura 30 ilustra un procedimiento convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). En el procedimiento de PTA convencional, el para-xileno se oxida parcialmente en un reactor de oxidación a alta temperatura agitado mecánicamente 700. Se retira una suspensión que comprende CTA del reactor 700 y, a continuación se purifica en

un sistema de purificación 702. El producto de PTA del sistema de purificación 702 se introduce en un sistema de separación 706 para la separación y secado de las partículas de PTA. El sistema de purificación 702 representa una gran parte de los costes asociados a la producción de partículas de PTA 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 licor madre se desplaza con agua. Tras 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 completamente en el agua. Tras la disolución del CTA, la solución de CTA en agua se somete a hidrogenación en el sistema de hidrogenación 712. A continuación, el efluente hidrogenado procedente del sistema de hidrogenación 712 se somete a tres etapas de cristalización en los recipientes de cristalización 704a, b, c seguidas de separación del PTA en el sistema de separación 706.

La figura 31 ilustra un procedimiento mejorado para producir PTA que emplea un sistema de reactor de oxidación que comprende un reactor de oxidación primaria 800a y un reactor de oxidación secundaria 800b. En la configuración ilustrada en la figura 31, se produce una suspensión inicial a partir del reactor de oxidación primaria (800a) y somete después de ello a purificación en un sistema de purificación (802), del que forma parte el reactor de oxidación secundaria (800b). La suspensión inicial retirada del reactor de oxidación primaria 800a comprende preferentemente partículas de CTA sólidas y un licor madre líquido. Habitualmente, la suspensión inicial contiene en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de partículas de CTA sólido, siendo el resto licor madre líquido. Las partículas de CTA sólidas presentes en la suspensión inicial retirada del reactor de oxidación primaria 800a 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 1000 a 15 000 ppmp de 4-CBA.

El sistema de purificación 802 recibe la suspensión inicial retirada del reactor de oxidación primaria 800a y reduce la concentración de 4-CBA y otras impurezas presentes en el CTA. Se produce una suspensión más pura/purificada a partir del sistema de purificación 802 y se somete a separación y secado en un sistema de separación 804 para producir de ese modo partículas de ácido tereftálico sólidas más puras que comprenden 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 incluye un reactor de oxidación secundaria 800b, un sistema de intercambio de licor 806, un digestor 808 y un único cristizador 810. En el reactor de oxidación secundaria 800b, la suspensión inicial se somete a oxidación a una temperatura y presión que son aproximadamente iguales a la temperatura y presión en el reactor de oxidación primaria 800a. En el sistema de intercambio de licor 806, al menos aproximadamente el 50 por ciento del licor madre presente en la suspensión retirada del reactor de oxidación secundaria 800b se sustituye por un disolvente de sustitución fresco para proporcionar de ese modo una suspensión con intercambio de disolvente que comprende partículas de CTA y el disolvente de sustitución. La suspensión de intercambio de disolventes que sale del sistema de intercambio de licor 806 se introduce en el digestor 808. En el digestor 808, se realiza una reacción de oxidación adicional a temperaturas ligeramente más altas que las usadas en el reactor de oxidación primaria 800a.

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 primario 800a 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 inferior a muchos procedimientos similares de la técnica anterior. La oxidación adicional llevada a cabo en el digestor 808 preferentemente reduce la concentración de 4-CBA en el CTA en al menos 200 ppmp, más preferentemente, al menos aproximadamente 400 ppmp y, lo más preferentemente, en el intervalo de 600 a 6000 ppmp. Preferentemente, la temperatura de digestión en el digestor 808 es al menos aproximadamente 10 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor 800a, más preferentemente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor 800a y, lo más preferentemente, de 30 a 50 °C mayor que la temperatura de oxidación primaria en el reactor 800a. La temperatura de digestión 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 cristizador 810 antes de la separación en el sistema de separación 804. Las técnicas de oxidación/digestión secundaria adecuadas se comentan con más detalle en la solicitud de patente de EE.UU. n.º 2005/0065373, cuya descripción completa se incorpora expresamente en esta invención a modo de referencia.

El ácido tereftálico (p. ej., PTA) producido por el sistema ilustrado en la figura 31 está preferentemente formado por partículas de PTA que tienen un tamaño medio de partícula de al menos aproximadamente 40 micrómetros, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2000 micrómetros y, lo más

preferentemente, en el intervalo de 60 a 200 micrómetros Las partículas de PTA tienen preferentemente un área superficial de BET promedio inferior a aproximadamente 0,25 m²/g, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 m²/g y, lo más preferentemente, en el intervalo de 0,01 a 0,18 m²/g.

El PTA producido por el sistema ilustrado en la figura 31 es adecuado para su uso como materia prima en la preparación de PET. Normalmente, el PET se prepara a través de esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol, seguido por policondensación. Preferentemente, el ácido tereftálico producido por una realización de la presente invención se emplea como alimentación para el procedimiento de PET del reactor de tubo descrito en la solicitud de patente de EE. UU. n.º de serie 10/013.318, presentada el 7 de diciembre de 2001, cuya descripción completa se incorpora en esta invención a modo de referencia.

10

Las partículas de CTA con la morfología preferida descritas en esta invención son particularmente útiles en el procedimiento de digestión oxidativa antes descrito para la reducción del contenido de 4-CBA. Además, estas partículas de CTA preferidas proporcionan ventajas en un amplio abanico de otros procedimientos posteriores que implican la disolución y/o reacción química de las partículas. Estos procedimientos posteriores adicionales incluyen, pero no se limitan a, la reacción con al menos un compuesto que contiene hidroxilo para formar compuestos de éster, especialmente la reacción de CTA con metanol para formar tereftalato de dimetilo y ésteres de impurezas; la reacción con al menos un diol para formar compuestos de monómeros y/o polímeros de ésteres, especialmente la reacción de CTA con etilenglicol para formar tereftalato de polietileno (PET); y la disolución total o parcial en disolventes, que incluyen, pero no se limitan a, agua, ácido acético y N-metil-2-pirrolidona, que puede incluir su procesamiento posterior, lo que incluye, pero no se limita a, reprecipitación de un ácido tereftálico más puro y/o reducción química selectiva de grupos carbonilo distintos de los grupos de ácido carboxílico. Se incluye en particular la disolución sustancial de CTA en un disolvente que comprende agua en conjunción con hidrogenación parcial que reduce la cantidad de aldehídos, especialmente 4-CBA, fluorenonas, fenonas y/o antraquinonas.

15

20

25

30

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

Con respecto a la alimentación de disolvente, se sabe que oxida uno o más compuestos aromáticos oxidables para producir un ácido carboxílico aromático donde la corriente de disolvente introducida en el medio de reacción es una mezcla de ácido acético de pureza analítica y agua, como se emplea frecuentemente a escala de laboratorio y a escala piloto. Asimismo, se sabe que realiza la oxidación del compuesto aromático oxidable a ácido carboxílico aromático donde el disolvente que deja el medio de reacción se separa del ácido carboxílico aromático producido y, a continuación, se recicla de vuelta al medio de reacción como disolvente alimentado, principalmente por motivos de costes de fabricación. Este reciclaje de disolvente provoca que ciertas impurezas y subproductos se acumulen a lo largo del tiempo en el disolvente reciclado. Se conocen diversos medios en la técnica para ayudar a purificar el disolvente reciclado antes de su reintroducción en el medio de reacción. Generalmente, un grado de purificación del disolvente reciclado superior conduce a un coste de fabricación significativamente superior de lo que lo hace un grado de purificación inferior 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.

35

40

45

La "alimentación de disolvente reciclado" se define en esta invención como la alimentación de disolvente que era anteriormente parte de un medio de reacción sometido a oxidación en una zona/reactor de oxidación y extraído de la zona/reactor de oxidación como parte del producto líquido y/o en suspensión bruto. 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 aproximadamente el 20 % en peso de la alimentación de disolvente en el medio de reacción de la presente invención sea disolvente reciclado, más preferentemente, al menos aproximadamente el 40 % en peso, aún más preferentemente, al menos aproximadamente el 80 % en peso y, lo más preferentemente, al menos el 90 % en peso. Por razones de inventario de disolvente y de tiempo en la corriente en una unidad de fabricación, es preferible que porciones de disolvente reciclado pasen a través del medio de reacción al menos una vez por día de funcionamiento, más preferentemente, al menos una vez por día durante al menos siete días

50

55

60

consecutivos de funcionamiento y, lo más preferentemente, al menos una vez por día durante al menos 30 días consecutivos de funcionamiento.

Los inventores han descubierto que, por motivos de actividad de reacción y por la toma en consideración de las impurezas metálicas restantes en el producto de oxidación, las concentraciones de los metales multivalentes seleccionados dentro de la alimentación de disolvente reciclado están preferentemente en intervalos especificados 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 el disolvente reciclado es preferentemente inferior a 75 ppmp, más preferentemente, inferior a 20 ppmp y, lo más preferentemente, entre 0 y 4 ppmp. La concentración de cobre en el disolvente reciclado es preferentemente inferior a 20 ppmp, más preferentemente, inferior a 4 ppmp y, lo más preferentemente, entre 0 y 1 ppmp. Otras impurezas metálicas están habitualmente presentes en el disolvente reciclado, variando generalmente a niveles inferiores 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 presentarse como impurezas en cualquiera de las alimentaciones de proceso entrantes (p. ej., en el compuesto oxidable, disolvente, oxidante y compuestos catalizadores entrantes). Como alternativa, los metales pueden presentarse como productos de la corrosión de cualquiera de las unidades de procesamiento en contacto con el medio de reacción y/o en contacto con disolvente reciclado. Los medios para controlar los metales en los intervalos de concentración descritos 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 inoxidable incluidas las calidades conocidas como aceros inoxidable dúplex y aceros inoxidable ricos en molibdeno.

Los inventores han descubierto también intervalos preferidos para compuestos aromáticos seleccionados en el disolvente reciclado. Estos incluyen compuestos aromáticos tanto precipitados como disueltos en el disolvente reciclado.

Sorprendentemente, incluso el producto precipitado (p. ej., TPA) procedente de una oxidación parcial de para-xileno es un contaminante que se debe gestionar en el disolvente reciclado. Puesto que hay intervalos sorprendentemente preferidos para los niveles de sólidos dentro del medio de reacción, cualquier producto precipitado en la alimentación de disolvente se deduce directamente de la cantidad de compuesto oxidable que puede alimentarse de manera conjunta. Asimismo, se ha descubierto que la alimentación de sólidos de TPA precipitados en el disolvente reciclado a niveles elevados afecta negativamente a la naturaleza de las partículas formadas dentro de un medio de oxidación que se precipita, lo que lleva a una naturaleza no deseable en operaciones posteriores (p. ej., filtración de producto, lavado de disolvente, digestión oxidativa de producto bruto, disolución de producto bruto para su posterior procesamiento, etc.). Otra característica no deseable de los sólidos precipitados en la alimentación de disolvente reciclado es que estos contienen niveles muy altos de impurezas precipitadas, en comparación con las concentraciones de impurezas en el volumen de los sólidos en las suspensiones de TPA a partir de las que se obtiene gran 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-dicarbóxifluorenona altamente coloreada e indeseable a niveles mucho más altos en los sólidos presentes en el disolvente reciclado a 80 °C que en los sólidos de TPA separados del disolvente reciclado a 160 °C. De manera similar, se han observado concentraciones de ácido isoftálico a niveles mucho más altos en los sólidos presentes en el disolvente reciclado en comparación con los niveles observados en los sólidos de TPA del medio de reacción. El comportamiento exacto de las impurezas precipitadas específicas atrapadas en el disolvente reciclado cuando se reintroducen al medio de reacción parece variar. Esto depende quizá de la solubilidad relativa de la impureza dentro de la fase líquida del medio de reacción, quizá de cómo se estratifica la impureza precipitada dentro de los sólidos precipitados, y quizá de la velocidad local de precipitación del TPA donde el sólido se reintroduce primero en el medio de reacción. Por tanto, los inventores han encontrado útil controlar el nivel de ciertas impurezas en el disolvente reciclado, como se describe más adelante, sin importar si estas impurezas están presentes en el disolvente reciclado en forma disuelta o son partículas atrapadas en el mismo.

La cantidad de sólidos precipitados presente en el disolvente reciclado se determina por un procedimiento gravimétrico como sigue. Se retira una muestra representativa del suministro de disolvente al medio de reacción mientras el disolvente fluye en un conducto hacia el medio de reacción. Un tamaño de muestra útil es de aproximadamente 100 gramos capturados en un recipiente de vidrio que tenga aproximadamente 250 mililitros de volumen interno. Antes de ser liberado a presión atmosférica, pero mientras fluye 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 recipiente de vidrio. Después de que la muestra es capturada a presión atmosférica, el recipiente de vidrio se cierra de manera hermética inmediatamente. A continuación, se deja enfriar la muestra a aproximadamente 20 °C mientras está rodeada por aire a aproximadamente 20 °C y sin convección forzada. Tras alcanzar aproximadamente 20 °C, se mantiene la muestra en estas condiciones durante aproximadamente 2 horas. A continuación, el recipiente cerrado herméticamente se agita enérgicamente hasta que se obtiene una distribución de sólidos visiblemente uniforme. Inmediatamente después de esto, se añade una barra agitadora magnética al recipiente de la muestra y se rota a velocidad suficiente para mantener la distribución de sólidos eficazmente uniforme. Se retira una alícuota de 10 mililitros de líquido mezclado con sólidos suspendidos con una pipeta y se pesa. A continuación, el volumen de la fase líquida de esta alícuota se separa mediante filtración por vacío, todavía a aproximadamente 20 °C y sin pérdida efectiva de sólidos. A continuación, se secan los sólidos húmedos filtrados a partir de esta alícuota, sin sublimación efectiva de sólidos, y estos sólidos secos se pesan. La relación del peso de los sólidos secos al peso de la alícuota original de la suspensión es la fracción de sólidos, expresada habitualmente en forma de porcentaje y denominada en esta invención la cantidad de "sólidos precipitados a 20 °C", en la alimentación de disolvente.

Los inventores han descubierto que los compuestos aromáticos disueltos en la fase líquida del medio de reacción y que comprenden ácidos carboxílicos aromáticos carentes de grupos hidrocarbilo no aromáticos (p. ej., ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido ftálico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo) son componentes sorprendentemente perniciosos. Aunque estos compuestos están muy reducidos en la actividad química del medio de reacción que nos ocupa en comparación con los compuestos oxidables que tienen grupos hidrocarbilo no aromáticos, los inventores han descubierto que, aun así, estos compuestos experimentan 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 a ácido tereftálico (TPA), los inventores han descubierto que la impureza no deseable y altamente coloreada 2,7-dicarboxifluorena (2,7-DCF) es virtualmente indetectable en el medio de reacción y el tubo de descarga del producto cuando los compuestos aromáticos meta-sustituídos están a niveles muy bajos en el medio de reacción. Los inventores han descubierto que cuando la impureza de ácido isoftálico está presente a niveles crecientes en la alimentación de disolvente, la formación de 2,7-DCF aumenta casi en proporción directa. Los inventores también han descubierto que cuando la impureza meta-xileno está presente en la alimentación de para-xileno, la formación de 2,7-DCF aumenta nuevamente casi en proporción directa. Asimismo, incluso si la alimentación de disolvente y la alimentación de compuesto oxidable están desprovistas de compuestos aromáticos meta-sustituídos, los inventores 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, debido a su solubilidad en el disolvente que comprende ácido acético y agua superior al TPA, acumularse a lo largo del tiempo en las unidades comerciales que emplean disolvente reciclado. Por tanto, la cantidad de ácido isoftálico dentro de la alimentación de disolvente, la cantidad de meta-xileno dentro de la alimentación de compuesto oxidable y la velocidad de autocreación de ácido isoftálico dentro del medio de reacción se consideran todas 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, como se describe más adelante. Además, los inventores han descubierto que hay otros problemas a considerar cuando se establecen los intervalos apropiados para las especies aromáticas meta-sustituídas en la oxidación parcial de para-xileno a TPA. Otras impurezas muy coloreadas y no deseables, tales como 2,6-dicarboxifluorena (2,6-DCF), parecen estar muy relacionadas con especies aromáticas para-sustituídas disueltas, que están siempre presentes con la alimentación de para-xileno para una 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 producen.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que la formación de ácido trimelítico aumenta cuando los niveles de ácido isoftálico y ácido ftálico ascienden en el medio de reacción. El ácido trimelítico es un ácido carboxílico trifuncional que conduce a la ramificación de las cadenas poliméricas durante la producción de PET a partir de TPA. En muchas aplicaciones del PET, los niveles de ramificación se deben controlar a niveles bajos y, por tanto, el ácido trimelítico se debe controlar a niveles bajos en el TPA purificado. Además de conducir a ácido trimelítico, la presencia de especies meta-sustituídas y orto-sustituídas en el medio de reacción también puede dar lugar a otros ácidos tricarbóxicos (p. ej., 1,3,5-tricarboxibenceno). Asimismo, la presencia

incrementada de ácidos tricarbóxicos en el medio de reacción aumenta la cantidad de formación de ácido tetracarboxílico (p. ej., 1,2,4,5-tetracarboxibenceno). El control de la producción sumada de todos los ácidos carboxílicos aromáticos que tienen dos grupos ácido carboxílico es un factor en el establecimiento de los niveles preferidos de especies meta-sustituidas y orto-sustituidas en la alimentación de disolvente reciclado, en la alimentación
5 de compuesto oxidable y en el medio de reacción de acuerdo con la presente invención.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores 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
10 carbono y dióxido de carbono. Esta mayor producción de óxidos de carbono representa una pérdida de rendimiento tanto de oxidante como de compuesto oxidable, este último porque muchos de los ácidos carboxílicos aromáticos coproducidos, que por una parte pueden ser vistos como impurezas, por otra parte también tienen valor comercial. Por tanto, la eliminación apropiada de ácidos carboxílicos relativamente solubles que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos del disolvente reciclado tiene un valor económico en la prevención de pérdidas de rendimiento de
15 compuesto oxidable y oxidante, además de que suprime la generación de impurezas nada deseables tales como diversas fluorenonas y ácido trimelítico.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que la formación de 2,5,4'-tricarboxibifenilo es aparentemente inevitable. El 2,5,4'-tricarboxibifenilo es un ácido tricarbóxico
20 aromático formado por el acoplamiento de dos anillos aromáticos, quizá por el acoplamiento de una especie aromática para-sustituida disuelta con un radical arilo, quizá un radical arilo formado por descarboxilación o descarbonilación de una especie aromática para-sustituida. Afortunadamente, el 2,5,4'-tricarboxibifenilo se produce habitualmente a niveles inferiores al ácido trimelítico y normalmente no conduce a dificultades significativamente mayores en la ramificación de moléculas de polímero durante la producción de PET. Sin embargo, los inventores han descubierto que niveles de
25 2,5,4'-tricarboxibifenilo elevados en un medio de reacción que comprende la oxidación de compuestos aromáticos de alquilo de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención conduce a niveles mayores de 2,6-DCF muy coloreada y no deseable. El aumento de 2,6-DCF posiblemente se produce a partir del 2,5,4'-tricarboxibifenilo mediante cierre de anillo con pérdida de una molécula de agua, aunque el mecanismo de reacción exacto no se conoce con certeza. Si se deja que el 2,5,4'-tricarboxibifenilo, que es más soluble en disolvente que comprende ácido acético
30 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 a TPA, los inventores han descubierto que los ácidos carboxílicos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico) conducen
35 generalmente a una ligera supresión de la actividad química del medio de reacción cuando está presente en la fase líquida en una concentración suficiente.

Por ejemplo, en la oxidación parcial en fase líquida de para-xileno a TPA, los inventores han descubierto que muy a menudo la precipitación no es ideal (es decir, no está en equilibrio) con respecto a las concentraciones relativas de
40 diferentes especies químicas en la fase sólida y en la fase líquida. Quizá, esto se debe a que la velocidad de precipitación es muy rápida a las tasas de reacción espacio-tiempo preferidas en esta invención, lo que conduce a coprecipitación no ideal de impurezas, o incluso 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
45 generación en el medio de reacción.

Por ejemplo, los inventores han descubierto que los compuestos de benzofenona (p. ej., 4,4'-dicarboxibenzofenona y 2,5,4'-tricarboxibenzofenona) producidos durante la oxidación parcial de para-xileno tienen efectos no deseables en un medio de reacción de PET incluso aunque los compuestos de benzofenona no sean tan coloreados en el TPA
50 como los son las fluorenonas y antraquinonas. Por consiguiente, es deseable limitar la presencia de benzofenonas y precursores selectos en el disolvente reciclado y en la alimentación de compuesto oxidable. Asimismo, los inventores han descubierto que la presencia de niveles elevados de ácido benzoico, ya se admitido en el disolvente reciclado o formado en el medio de reacción, conduce a velocidades de producción de 4,4'-dicarboxibenzofenona elevadas.

55 En resumen, los inventores han descubierto y cuantificado suficientemente un sorprendente abanico de reacciones de los compuestos aromáticos que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos que están presentes en la fase líquida de la oxidación parcial de para-xileno a TPA. Recapitulando solo el simple caso del ácido benzoico, los inventores han descubierto que el aumento de los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción de ciertas realizaciones de la presente invención conduce a una producción considerablemente mayor de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico muy
60 coloreado y no deseable, a niveles considerablemente mayores de 4,4'-dicarboxibifenilo, a niveles mayores de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a una supresión leve de la actividad química de la oxidación de para-xileno prevista y a niveles mayores de óxidos de carbono y a las consiguientes pérdidas de rendimiento. Los inventores han descubierto que el

aumento de los niveles de ácido benzoico en el medio de reacción también conduce al aumento de producción de ácido isoftálico y ácido ftálico, cuyos niveles se controlan de forma deseable en intervalos bajos de acuerdo con aspectos similares de la actual invención. El número y la importancia de las reacciones que implican al ácido benzoico son quizá incluso más sorprendentes desde que algunos inventores recientes contemplan usar ácido benzoico en lugar de ácido acético como un componente primario del disolvente (véase, p. ej., la patente de EE. UU. n.º 6.562.997). Además, los presentes inventores han observado que el ácido benzoico se autogenera durante la oxidación de para-xileno en tasas que son bastante importantes en lo que respecta a su formación de impurezas, tales como tolueno y etilbenceno, encontradas habitualmente en la alimentación de compuesto oxidable que comprende para-xileno de pureza comercial.

10

Por otra parte, los inventores han descubierto poco valor en la regulación adicional de la composición de disolvente reciclado en lo que respecta a la presencia de compuestos aromáticos oxidables y en lo que respecta a productos de reacción intermedios aromáticos que retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos y también son relativamente solubles en el disolvente reciclado. En general, estos compuestos se alimentan a, o se crean en, el medio de reacción en tasas sustancialmente mayores que su presencia en el disolvente reciclado; y la velocidad de consumo de estos compuestos en el medio de reacción es lo suficientemente grande, reteniendo uno o más grupos hidrocarbilo no aromáticos, para limitar su acumulación en el disolvente reciclado. Por ejemplo, durante la oxidación parcial de para-xileno en un medio de reacción multifásico, el para-xileno se evapora hasta una magnitud limitada junto con grandes cantidades de disolvente. Cuando este disolvente evaporado sale del reactor como parte del gas expulsado y se condensa para su recuperación como disolvente reciclado, una parte sustancial del para-xileno evaporado se condensa también en el mismo. No es necesario limitar la concentración de este para-xileno en el 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 de ácido para-toluico disuelto similar a la presente en el punto de eliminación del medio de reacción. Aunque puede ser importante limitar la concentración permanente de ácido para-toluico en la fase líquida del medio de reacción, véase más adelante, no es necesario regular independientemente el ácido para-toluico en esta parte de disolvente reciclado debido a su relativamente buena solubilidad y a su baja velocidad de flujo másico con respecto a la creación de ácido para-toluico en el medio de reacción. De forma similar, los inventores han descubierto pocas razones para limitar las concentraciones en el disolvente reciclado de compuestos aromáticos con sustituyentes metilo (p. ej., ácidos toluicos), aldehídos aromáticos (p. ej., tereftaldehído), de compuestos aromáticos con sustituyentes hidroximetilo (p. ej., ácido 4-hidroximetilbenzoico) y de compuestos aromáticos bromados que retienen al menos un grupo hidrocarbilo no aromático (p. ej., ácido alfa-bromo-para-toluico) por debajo de las encontradas inherentemente en la fase líquida que sale del medio de reacción presente en la oxidación parcial de xileno de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención. Sorprendentemente, los inventores también han descubierto que tampoco es necesario regular la concentración en el disolvente de fenoles seleccionados producidos intrínsecamente durante la oxidación parcial de xileno, porque estos compuestos se crean y destruyen en el medio de reacción en tasas mucho mayores que su presencia en el disolvente reciclado. Por ejemplo, los inventores han descubierto que el ácido 4-hidroxibenzoico tiene efectos relativamente pequeños sobre la actividad química en las realizaciones preferidas de la presente invención cuando se coalimenta en tasas de más de 2 gramos de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 kilogramo de para-xileno, muy superiores a la presencia natural en el disolvente reciclado, a pesar de que otros lo han notificado como un tóxico significativo en un medio de reacción similar (véase, p. ej., W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) p. 81).

Por tanto, como se ha descrito ahora, hay numerosas reacciones y numerosas consideraciones en el establecimiento de los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la alimentación de disolvente. Estos descubrimientos se plantean en términos de la composición promedio en peso agregada de todas las alimentaciones de disolvente alimentadas al medio de reacción durante el curso de un periodo de tiempo establecido, preferentemente un día, más preferentemente una hora, y lo más preferentemente un minuto. Por ejemplo, si una alimentación de disolvente circula sustancialmente de forma continua con una composición de 40 ppmp de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 7 kilogramos por minuto, una segunda alimentación de disolvente circula sustancialmente de forma continua con una composición de 2000 ppmp de ácido isoftálico a una velocidad de flujo de 10 kilogramos por minuto, y no existen otras corrientes de disolventes de alimentación que entren en el medio de reacción, y después la composición media en peso agregada de la alimentación de disolvente se calcula como $(40 * 7 + 2,000 * 10)/(7 + 10) = 1193$ ppmp de ácido isoftálico. Cabe señalar que el peso de cualquier alimentación de compuesto oxidable o de cualquier alimentación de oxidante que estén quizá mezcladas con la alimentación de disolvente antes de entrar al medio de reacción no se considera en el cálculo de la composición promedio en peso agregada de la alimentación de disolvente.

La Tabla 1, a continuación, enumera los valores preferidos para ciertos componentes en la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción. Los componentes de la alimentación de disolvente enumerados en la Tabla 1 son los siguientes: 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totales que incluyen otras fluorenonas no enumeradas individualmente (fluorenonas totales), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB),

2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibencilo (4,4'-DCBZ), 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4'-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP), ácido tereftálico (TPA), sólidos precipitados a 20 °C y ácidos carboxílicos aromáticos totales que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos. La Tabla 1, a continuación, 5 proporciona las cantidades preferidas de estas impurezas en CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención.

TABLA 1 - Componentes de la alimentación de disolvente introducida en el medio de reacción

Identificación del componente	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
4-CBA	<1.200	30-600	60-300
4,4'-DCS	<3	<2	<1
2,6-DCA	<6	0,1-3	0,2-1
2,6-DCF	<20	0,1-10	0,5-5
2,7-DCF	<10	0,1-5	0,5-2
3,5-DCF	<10	<5	<2
9F-2CA	<10	0,1-5	0,5-2
9F-4CA	<5	<3	<1
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
Total aromáticos	<18.000	300-9.000	450-3.000
Ácidos carboxílicos			
Carencia de no aromáticos			
Hidrocarbilo			
Grupos			

10

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

15

Cuando se usa bromo en el medio de reacción, se sabe que un gran número de formas iónicas y orgánicas del bromo existen en un equilibrio dinámico. Estas diversas formas de bromo tienen características de estabilidad diferentes una

- vez que dejan el medio de reacción y pasan a través de las diversas operaciones unitarias correspondientes al disolvente reciclado. Por ejemplo, el ácido alfa-bromo-para-toluico puede persistir como tal en algunas condiciones o puede hidrolizarse rápidamente en otras condiciones para formar ácido 4-hidroximetilbenzoico y bromuro de hidrógeno. En la presente invención, es preferible que al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso, más preferentemente, 5 que al menos aproximadamente el 60 por ciento en peso y, lo más preferentemente, que al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso de la masa total de bromo presente en la alimentación de disolvente agregada al medio de reacción esté en una o más de las formas químicas siguientes: bromo iónico, ácido alfa-bromo-para-toluico y ácido bromoacético.
- 10 Aunque la importancia y el valor de controlar la pureza promedio en peso agregada de la alimentación de disolvente dentro de lo descrito, los intervalos deseados de la presente invención no se han descubierto y/o descrito hasta ahora, los medios adecuados para controlar la pureza de alimentación de disolvente se pueden ensamblar a partir de varios procedimientos conocidos en la técnica. En primer lugar, cualquier disolvente evaporado del medio de reacción es típicamente de pureza adecuada siempre que el líquido o los sólidos del medio de reacción no sean arrastrados con el disolvente evaporado. La alimentación de gotas de disolvente de reflujo en el espacio de separación del gas 15 expulsado por encima del medio de reacción, como se ha descrito en esta invención, limita apropiadamente tal arrastre; y el disolvente reciclado de pureza adecuada en lo que respecta a compuestos aromáticos puede condensarse desde tal gas expulsado. Segundo, la purificación más difícil y costosa de la alimentación de disolvente reciclado se refiere habitualmente a disolvente tomado del medio de reacción en forma líquida y al disolvente que posteriormente entra 20 en contacto con las fases líquida y/o sólida del medio de reacción retirado del recipiente de reacción (p. ej., disolvente reciclado obtenido de un filtro donde se concentran y/o lavan sólidos, disolvente reciclado obtenido de una centrifugadora donde se concentran y/o lavan sólidos, disolvente reciclado tomado de una operación de cristalización, etc.). Sin embargo, también se conocen en la técnica medios para efectuar la purificación necesaria de estas corrientes de disolvente reciclado usando una o más descripciones anteriores. Con respecto al control de sólidos precipitados 25 en el disolvente reciclado para que estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control adecuados incluyen, pero no se limitan a, sedimentación gravimétrica, filtración mecánica usando tela filtrante en filtros de cinta rotatoria y filtros de tambor rotatorio, filtración mecánica usando medio de filtro estacionario dentro de los recipientes de presión, hidrociclones y centrifugas. Con respecto al control de las especies aromáticas disueltas en el disolvente reciclado para que estén dentro de los intervalos especificados, los medios de control incluyen, pero no se limitan a, 30 los descritos en la patente de EE. UU. n.º 4.939.297 y la solicitud de patente de EE. UU. n.º 2005-00382881. Sin embargo, ninguna de estas invenciones anteriores descubrió ni describió los niveles preferidos de pureza en la alimentación de disolvente agregada como se he descrito en esta invención. En su lugar, estas invenciones anteriores simplemente proporcionaron medios para purificar corrientes seleccionadas y parciales de disolvente reciclado sin deducir los valores óptimos de la composición de la alimentación de disolvente promedio en peso agregada al medio 35 de reacción de la presente invención.

De vuelta ahora a la pureza de la alimentación del compuesto oxidable, se sabe que están presentes y son tolerables a bajos niveles ciertos niveles de ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico en el TPA usado para la producción de polímero. Asimismo, se sabe que estas especies son relativamente más solubles en muchos disolventes y pueden 40 ser ventajosamente eliminadas del TPA purificado mediante procedimientos de cristalización. Sin embargo, a partir de una realización de la invención descrita en esta invención, se sabe ahora que el control del nivel de varias especies aromáticas relativamente solubles, que especialmente incluyen el ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico, en la fase líquida del medio de reacción es sorprendentemente importante para controlar el nivel de compuestos aromáticos policíclicos y coloreados creados en el medio de reacción, para controlar los compuestos con más de 2 funciones 45 ácido carboxílico por molécula, para controlar la actividad de reacción dentro del medio de reacción de la oxidación parcial y para controlar las pérdidas de rendimiento de oxidante y de compuesto aromático.

Se sabe en la técnica que el ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico se forman en el medio de reacción como se indica a continuación. La impureza de meta-xileno de la corriente se oxida con una buena conversión y rendimiento 50 a IPA. La impureza de orto-xileno de la corriente se oxida con una buena conversión y rendimiento a ácido ftálico. Las impurezas de etilbenceno y tolueno de la corriente se oxidan con una buena conversión y rendimiento a ácido benzoico. Sin embargo, los inventores han observado que también se forman cantidades significativas de ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido benzoico en el 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 posiblemente incluyen la 55 descarbonilación, descarboxilación, reorganización de estados de transición y adición de radicales metilo y carbonilo a anillos aromáticos.

En la determinación de los niveles de impurezas en la alimentación de compuesto oxidable preferidos, son relevantes muchos factores. Cualquier impureza en la alimentación es probable que suponga una pérdida de rendimiento directa 60 y un coste de purificación del producto si los requisitos de pureza del producto oxidado son lo suficientemente estrictos (p. ej., en un medio de reacción para oxidación parcial de para-xileno, el tolueno y etilbenceno encontrados habitualmente en el para-xileno de pureza comercial conducen a ácido benzoico, y este ácido benzoico se elimina en

gran medida de la mayor parte del TPA comercial). Cuando el producto de la oxidación parcial de una impureza de la alimentación participa en reacciones adicionales, otros factores distintos de la simple pérdida de rendimiento y la eliminación se vuelven apropiados al considerar en cuánto coste de purificación de la alimentación se va a incurrir (p. ej., en un medio de reacción para oxidación parcial de para-xileno, el etilbenceno conduce a ácido benzoico, y el ácido benzoico conduce posteriormente a ácido 9-fluorenona-2-carboxílico muy coloreado, a ácido isoftálico, a ácido ftálico y a más óxidos de carbono, entre otros). Cuando el medio de reacción autogenera cantidades adicionales de una impureza mediante mecanismos químicos no relacionados directamente con las impurezas de la alimentación, el análisis se vuelve aún más complejo (p. ej., en un medio de reacción para oxidación parcial de para-xileno, el ácido benzoico se autogenera también a partir del propio para-xileno). Además, el procesamiento posterior del producto de oxidación bruto puede afectar a las consideraciones de la pureza de alimentación preferida. Por ejemplo, el coste de eliminar hasta niveles adecuados una impureza directa (ácido benzoico) e impurezas posteriores (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, etc.) puede ser uno y único, pueden ser diferentes entre sí, y puede ser diferente de los requisitos de eliminación de una impureza muy poco relacionada (p. ej., el producto de la oxidación incompleta 4-CBA en la oxidación de para-xileno a TPA).

Se prefieren los siguientes intervalos de pureza de la alimentación descritos cuando el para-xileno se alimenta con disolvente y oxidante a un medio de reacción para oxidación parcial para producir TPA. Estos intervalos son más preferidos en el procedimiento de producción de TPA que tiene etapas de posoxidación para eliminar del medio de reacción impurezas distintas del oxidante y el disolvente (p. ej., metales catalizadores). Estos intervalos son aún más preferidos en procedimientos de producción de TPA que eliminan el 4-CBA adicional del CTA (p. ej., mediante conversión del CTA a tereftalato de dimetilo más ésteres de impurezas y separación posterior del éster metílico del 4-CBA mediante destilación, mediante procedimientos de digestión oxidativa para convertir el 4-CBA en TPA, mediante procedimientos de hidrogenación para convertir el 4-CBA en ácido para-toluico, que se separa, a continuación, mediante 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.

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

TABLA 2 - Componentes de la alimentación de para-xileno impura

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

Los expertos en la técnica reconocerán que las impurezas anteriores comprendidas en el para-xileno impuro pueden tener su mayor efecto sobre el medio de reacción después de que sus productos de la oxidación parcial se hayan acumulado en el disolvente reciclado. Por ejemplo, la alimentación de la cantidad superior del intervalo más preferido de meta-xileno, 400 ppmp, producirá inmediatamente aproximadamente 200 ppmp de ácido isoftálico en la fase líquida del medio de reacción cuando se trabaje con aproximadamente un 33 por ciento 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 1200 ppmp de ácido isoftálico en la fase líquida del medio de reacción. Por tanto, la acumulación de productos de la oxidación parcial a lo largo del tiempo en el disolvente reciclado es la que representa el impacto más probable de las impurezas de meta-xileno, orto-xileno, etilbenceno y tolueno en la alimentación de para-xileno impuro. 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.

- 5 Los medios para obtener para-xileno impuro de pureza preferida ya se conocen en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, destilación, procedimientos de cristalización parcial a temperaturas subambientales y procedimientos de tamizado molecular usando adsorción selectiva por tamaño de poro. Sin embargo, los intervalos preferidos de pureza especificados en esta invención son, en su límite superior, más exigentes y costosos que los practicados habitualmente por los proveedores comerciales de para-xileno y, sin embargo, en el límite inferior, los intervalos preferidos evitan la
- 10 purificación excesivamente costosa del para-xileno para su alimentación a un medio de reacción de oxidación parcial al descubrir y describir dónde se vuelven más importantes los efectos combinados de autogeneración de impurezas a partir del propio para-xileno y de reacciones de consumo de impurezas en el medio de reacción que las tasas de alimentación de impurezas en el para-xileno impuro.
- 15 Cuando la corriente de alimentación que contiene xileno contiene impurezas seleccionadas, tales como etilbenceno y/o tolueno, la oxidación de estas impurezas puede generar ácido benzoico. Tal como se usa en esta invención, la expresión "ácido benzoico generado a partir de impurezas" debe denotar el ácido benzoico derivado de cualquier fuente distinta del xileno durante la oxidación de xileno.
- 20 Tal como se ha descrito en esta invención, una parte del ácido benzoico producido durante la oxidación de xileno deriva del propio xileno. Esta producción de ácido benzoico a partir de xileno es claramente adicional a cualquier parte de la producción de ácido benzoico que pueda ser ácido benzoico generado a partir de impurezas. Sin ceñirnos a ninguna teoría, se cree que el ácido benzoico deriva del xileno del medio de reacción cuando diversos productos intermedios de la oxidación del xileno se descarbonilan (pérdida de monóxido de carbono) o descarboxilan (pérdida
- 25 de dióxido de carbono) espontáneamente para producir de ese modo radicales arilo. Estos radicales de arilo pueden, a continuación, sustraer un átomo de hidrógeno de una de las muchas fuentes disponibles en el medio de reacción y producir ácido benzoico autogenerado. Con independencia del mecanismo químico, la expresión "ácido benzoico autogenerado", tal como se usa en esta invención, debe denotar ácido benzoico derivado del xileno durante la oxidación de xileno.
- 30 Como también se describe en esta invención, cuando se oxida para-xileno para producir ácido tereftálico (TPA), la producción de ácido benzoico autogenerado provoca pérdida de rendimiento del para-xileno y pérdida de rendimiento del oxidante. Además, la presencia de ácido benzoico autogenerado en la fase líquida del medio de reacción se correlaciona con aumentos de muchas reacciones secundarias no deseables, que incluyen especialmente la
- 35 generación de compuestos muy 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
- 40 concernientes a otras cuestiones de selectividad de reacción y con el enfoque económico global.
- Los inventores han descubierto que la autogeneración de ácido benzoico puede controlarse a niveles bajos mediante la selección apropiada de, por ejemplo, la temperatura, distribución de xileno y disponibilidad de oxígeno en el medio de reacción durante la oxidación. Sin querer ceñirnos a ninguna teoría, las temperaturas inferiores y la mejor
- 45 disponibilidad de oxígeno parecen suprimir las tasas de descarbonilación y/o descarboxilación, lo que evita, por tanto, el aspecto de pérdida de rendimiento del ácido benzoico autogenerado. Una disponibilidad de oxígeno suficiente parece dirigir los radicales de arilo hacia otros productos más benignos, en particular, ácidos hidroxibenzoicos. La distribución del xileno en el medio de reacción también puede afectar al equilibrio entre la conversión de radicales de arilo a ácido benzoico o a ácidos hidroxibenzoicos. Independientemente de los mecanismos químicos, los inventores
- 50 han descubierto condiciones de reacción que, aunque lo suficientemente suaves como para reducir la producción de ácido benzoico, son lo suficientemente fuertes como para oxidar una fracción alta de la producción de ácido hidroxibenzoico a monóxido de carbono y/o dióxido de carbono, que son fácilmente eliminables del producto de oxidación.
- 55 En una realización preferida de la presente invención, el reactor de oxidación está configurado y funciona de tal forma que la formación de ácido benzoico autogenerado se minimiza y la oxidación de los ácidos hidroxicarboxílicos a monóxido de carbono y/o dióxido de carbono se maximiza. Cuando el reactor de oxidación se emplea para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, es preferible que el para-xileno constituya al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso del xileno total de la corriente de alimentación introducida en el reactor. Más preferentemente, el para-xileno
- 60 constituye al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso del xileno total de la corriente de alimentación. Aún más preferentemente, el para-xileno constituye al menos el 95 por ciento en peso del xileno total de la corriente de alimentación. Lo más preferentemente, el para-xileno constituye sustancialmente todo el xileno total en la corriente de

alimentación.

5 Cuando el reactor se emplea para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, es preferible que la tasa de producción de ácido tereftálico se maximice y la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado se minimice. Preferentemente, la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico a la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico autogenerado es al menos aproximadamente 500:1, más preferentemente, al menos aproximadamente 1000:1 y, lo más preferentemente, al menos 1500:1. 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 2000 ppmp, más preferentemente, por debajo de 1000 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.

15 Combinando el ácido benzoico autogenerado y el ácido benzoico generado a partir de impurezas, la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico a la tasa de producción (en peso) de ácido benzoico total (autogenerado y generado a partir de impurezas) es preferentemente de al menos aproximadamente 400:1, más preferentemente, al menos aproximadamente 700:1 y, lo más preferentemente, al menos 1100:1. Como se verá más adelante, la suma de la tasa de producción de ácido benzoico autogenerado más ácido benzoico generado a partir de impurezas se mide preferentemente cuando la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción es inferior a 500 ppmp, ya que estas concentraciones bajas suprimen hasta tasas adecuadamente bajas las reacciones que convierten el ácido benzoico en otros compuestos.

25 Tal como se ha descrito en esta invención, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento de la formación de muchos otros compuestos aromáticos, varios de los cuales son impurezas nocivas para el TPA; y, tal como se ha descrito en esta invención, las concentraciones elevadas de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción conducen a un aumento de la formación de gases de óxidos de carbono, cuya formación representa pérdida de rendimiento en el oxidante y en los compuestos aromáticos y/o el disolvente. Asimismo, se describe ahora que los inventores han descubierto que una parte considerable de este aumento de formación de otros compuestos aromáticos y de óxidos de carbono conduce a reacciones que convierten algunas de las propias moléculas de ácido benzoico, en contraste con el ácido benzoico que cataliza otras reacciones sin autoconsumirse. Por consiguiente, la "generación neta de ácido benzoico" se define en esta invención 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 al medio de reacción durante el mismo periodo de tiempo. Esta generación neta de ácido benzoico es, con frecuencia, positiva, impulsada por las tasas de formación de ácido benzoico generado a partir de impurezas y de ácido benzoico autogenerado. Sin embargo, los inventores han descubierto que la tasa de conversión de ácido benzoico a óxidos de carbono, y a otros diversos compuestos, parece aumentar de forma aproximadamente lineal a medida que aumenta la concentración de ácido benzoico en la fase líquida del medio de reacción, medida cuando otras condiciones de reacción que comprenden la temperatura, disponibilidad de oxígeno, RET 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 lo suficientemente grande, quizá debido a una concentración elevada de ácido benzoico en el disolvente reciclado, entonces la conversión de las moléculas de ácido benzoico a otros compuestos, incluso óxidos de carbono, puede llegar a ser igual o superior a la generación química de moléculas de ácido benzoico nuevas. En este caso, la generación neta de ácido benzoico puede equilibrarse cerca de cero o ser incluso negativa. Los inventores han descubierto que, cuando la generación neta de ácido benzoico es positiva, entonces la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción a la tasa de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción es preferentemente superior a aproximadamente 700:1, más preferentemente, superior aproximadamente 1100:1 y, lo más preferentemente, superior a 4000:1. Los inventores han descubierto que cuando la generación neta de ácido benzoico es negativa, la relación de la tasa de producción (en peso) de ácido tereftálico en el medio de reacción a la tasa de generación neta de ácido benzoico en el medio de reacción es preferentemente superior a aproximadamente 200:(-1), más preferentemente, superior aproximadamente 1000:(-1) y, lo más preferentemente, superior a 5000:(-1).

55 Los inventores también han descubierto intervalos preferidos para la composición de la suspensión (líquido + sólido) retirada del medio de reacción y para la parte de CTA sólido de la suspensión. La suspensión preferida y las composiciones de CTA preferidas son sorprendentemente superiores y útiles. Por ejemplo, el TPA purificado producido a partir de este CTA preferido mediante digestión oxidativa tiene un nivel de impurezas totales y de impurezas coloreadas lo suficientemente bajo para que el TPA purificado sea adecuado, sin la hidrogenación de 4-CBA adicional y/o impurezas coloreadas, para un amplio abanico de aplicaciones en fibras de PET y aplicaciones en envases de PET. Por ejemplo, la composición de suspensión preferida proporciona una fase líquida del medio de reacción que es relativamente baja en la concentración de impurezas importantes y esto reduce notablemente la creación de otras impurezas incluso menos deseables como se ha descrito en esta invención. Además, la composición de la suspensión preferida ayuda notablemente al procesamiento posterior del líquido de la suspensión para convertirlo en disolvente reciclado adecuadamente puro, de acuerdo con otras realizaciones de la presente invención.

El CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención contiene menos impurezas de tipos seleccionados que el CTA producido mediante procedimientos y aparatos convencionales, especialmente los 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 producido de acuerdo con una realización de la presente invención.

15

TABLA-3 Impurezas del CTA

Identificación impurezas	de	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
4-CBA		< 15 000	100-8000	400-2000
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		<2000	10-1000	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, es preferible que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga menos contenido de color que el CTA producido mediante procedimientos y aparatos convencionales, especialmente los que emplean disolvente reciclado. Por tanto, es preferible que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga un porcentaje de transmitancia porcentual a 340 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente el 25 por ciento, más preferentemente, de al menos aproximadamente el 50 por ciento y, lo más preferentemente, de al menos el 60 por ciento. Es más preferible que el CTA producido de acuerdo con una realización de la presente invención tenga un porcentaje de transmitancia porcentual a 400 nanómetros (nm) de al menos aproximadamente el 88 por ciento, más preferentemente, de al menos aproximadamente el 90 por ciento y, lo más preferentemente, de al menos el 92 por ciento.

El ensayo para el porcentaje de transmitancia proporciona una medición de las impurezas coloreadas que absorben

luz presentes en el TPA o CTA. Tal como se usa en esta invención, el ensayo se refiere a mediciones hechas sobre una porción de una solución preparada disolviendo 2,00 gramos de TPA o CTA sólido seco en 20,0 mililitros de dimetilsulfóxido (DMSO), de grado analítico o superior. A continuación, se coloca una parte de esta solución en una semi microcelda de flujo Hellma, PN 176.700, que está fabricada de cuarzo y tiene una trayectoria de haz luminoso de 1,0 cm y un volumen de 0,39 mililitros. (Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803). Se usa un espectrofotómetro de matrices de diodos Agilent 8453 para medir la transmitancia de diferentes longitudes de onda de la luz a través de esta celda de flujo rellena. (Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Tras la corrección apropiada para la absorbancia del fondo, que incluye, pero no se limita a, la celda y el disolvente usados, la máquina presenta directamente los resultados de porcentaje de transmitancia, lo que caracteriza la fracción de luz incidente que es transmitida a través de la solución. 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.

Los intervalos preferidos de diversas impurezas aromáticas en la fase de suspensión (sólido + líquido) del medio de reacción se presentan a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4 - Impurezas de la suspensión

Identificación de impurezas	Cant. preferida (ppmp)	Cant. más preferida (ppmp)	La cant. más preferida (ppmp)
4-CBA	<8000	<5000	<2500
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	<3000	25-1500	75-500
IPA	9000	75-4500	225-1500
BA	<15000	100-6000	300-2000
TMA	<3000	25-1500	75-500
PTAC	<8000	100-4000	200-2000
4,4'-DCBZ	<5	<4	<3
4,4'-DCBP	<240	<160	<80
2,5,4'-TCBP	<120	<80	<40

Estas composiciones preferidas para la suspensión representan la composición preferida de la fase líquida del medio de reacción, lo que evita adecuadamente las dificultades experimentales relativas a la precipitación de componentes de la fase líquida adicionales del medio de reacción a componentes de la fase sólida durante el muestreo del medio de reacción, la separación de líquidos y sólidos y la modificación de las condiciones analíticas.

Muchas otras impurezas aromáticas también están presentes habitualmente en la fase de suspensión del medio de reacción y en el CTA del medio de reacción, variando generalmente a niveles incluso inferiores y/o en proporción a uno o más de los compuestos aromáticos descritos. El control de los compuestos aromáticos descritos en los intervalos preferidos mantendrá otras impurezas aromáticas a niveles adecuados. Estas composiciones favorecidas para la fase de suspensión en el medio de reacción y para el CTA sólido tomado directamente de la suspensión se consiguen

trabajando con realizaciones de la invención descritas en esta invención para la oxidación parcial de para-xileno a TPA.

5 La medición de la concentración de componentes de bajo nivel en el disolvente, disolvente reciclado, CTA, suspensión procedente del medio de reacción y PTA se realiza usando procedimientos de cromatografía líquida. Se describen ahora dos realizaciones equivalentes.

10 El procedimiento denominado en esta invención HPLC-DAD comprende cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) junto con un detector de haz de diodos (DAD) para proporcionar la separación y cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. El instrumento utilizado en esta medición es un HPLC modelo 1100 equipado con un DAD, suministrado por Agilent Technologies (Palo Alto, CA), aunque también se comercializan otros instrumentos adecuados y de otros proveedores. Como se conoce en la técnica, tanto el tiempo de elución como la respuesta del detector se calibran utilizando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiadas para las que se presentan en muestras reales desconocidas.

15 El procedimiento denominado en esta invención HPLC-MS comprende cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) junto con espectrometría de masas (MS) para proporcionar la separación, identificación y cuantificación de diversas especies moleculares en una muestra dada. Los instrumentos usados en esta medición son Alliance HPLC y ZQ MS proporcionados por Waters Corp. (Milford, MA), aunque otros instrumentos adecuados también están disponibles comercialmente y de otros proveedores. Como se sabe en la técnica, tanto el tiempo de elución como la respuesta del espectrómetro de masas se calibran utilizando compuestos conocidos presentes en cantidades conocidas, compuestos y cantidades que son apropiadas para las que se presentan en muestras reales desconocidas.

25 Otra realización de la presente invención se refiere a la oxidación parcial de compuesto aromático oxidable equilibrando apropiadamente la supresión de impurezas aromáticas nocivas, por una parte, frente a la producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, óxidos de carbono (COx) en conjunto, por la 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 inventores han descubierto límites inferiores para la producción de óxidos de carbono por debajo de los que parece que la alta creación de impurezas aromáticas nocivas, como se describe más adelante, y el bajo nivel de conversión global son inevitablemente demasiado pobres para que resulten de utilidad económica. Los inventores también han descubierto límites superiores de óxidos de carbono por encima de los cuales la generación de óxidos de carbono continúa aumentando con poco valor adicional proporcionado por la reducción de la generación de impurezas aromáticas nocivas.

35 Los inventores han descubierto que la reducción de las concentraciones de la alimentación de compuesto aromático oxidable y de especies aromáticas intermedias en la fase líquida del medio de reacción conduce a tasas de generación inferiores para las impurezas nocivas durante la oxidación parcial del compuesto aromático oxidable. Estas impurezas nocivas incluyen anillos aromáticos acoplados y/o moléculas aromáticas que contienen más del número deseado de grupos ácido carboxílico (p. ej., en la oxidación de para-xileno, las impurezas nocivas incluyen 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,6-dicarboxifluorenona, ácido trimelítico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo y 2,5,4'-benzofenona). Las especies aromáticas intermedias incluyen compuestos aromáticos procedentes de la alimentación de compuesto aromático oxidable y que aún retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos (p. ej., en la oxidación de para-xileno, las especies aromáticas intermedias comprenden para-tolualdehído, tereftaldehído, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzoico y ácido alfa-bromo-para-toluico). La alimentación de compuesto aromático oxidable y las especies aromáticas intermedias que retienen grupos hidrocarbilo no aromáticos, cuando están presentes en la fase líquida del medio de reacción, parecen conducir a impurezas nocivas de forma similar a la ya descrita en esta invención para las especies aromáticas que carecen de grupos hidrocarbilo no aromáticos disueltas (p. ej., ácido isoftálico).

50 Frente a esta necesidad de actividad de reacción superior para suprimir la formación de impurezas aromáticas nocivas durante la oxidación parcial del compuesto aromático oxidable, los inventores han descubierto que el resultado no deseable responsable es el aumento de producción de óxidos de carbono. Es importante comprender que estos óxidos de carbono representan una pérdida de rendimiento de compuesto oxidable y oxidante, no solo de disolvente. Explícitamente, una fracción sustancial, y a veces principal, de los óxidos de carbono proviene del compuesto oxidable y sus derivados, en lugar del disolvente y, con frecuencia, el compuesto oxidable cuesta más por unidad de carbono que el disolvente. Asimismo, es importante comprender que el producto ácido carboxílico deseado (p. ej., TPA) también está sujeto a sobreoxidación a óxidos de carbono cuando está presente en la fase líquida del medio de reacción.

60 También es importante comprender que la presente invención se refiere a reacciones en la fase líquida del medio de reacción y a concentraciones de reactivo en la misma. 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, ciertas invenciones

anteriores se refieren a la cantidad de 4-CBA precipitado en la fase sólida del CTA. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto una varianza superior a dos a uno para la relación de 4-CBA en la fase sólida a 4-CBA en la fase líquida, usando las mismas especificaciones de temperatura, presión, catálisis, composición de disolvente y tasa de reacción espacio-tiempo del para-xileno, en función de si la oxidación parcial de realiza en un autoclave bien
5 mezclado o en un medio de reacción con oxígeno y para-xileno separados en fases de acuerdo con la presente invención. Además, los presentes inventores han observado que la relación de 4-CBA en la fase sólida a 4-CBA en la fase líquida también puede variar en más de dos a uno en medio de reacción tanto bien mezclado como separado en fases en función de la tasa de reacción espacio-tiempo del para-xileno a especificaciones similares de temperatura, presión, catálisis y composición de disolvente. Además, el 4-CBA en el CTA en fase sólida no parece contribuir a la
10 formación de impurezas nocivas, y el 4-CBA en la fase sólida puede recuperarse y oxidarse a TPA de forma simple y con un rendimiento alto (p. ej., mediante digestión oxidativa de la suspensión de CTA como se ha descrito en esta invención); mientras que la eliminación de impurezas nocivas es mucho más difícil y costosa que la eliminación de 4-CBA en 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
15 en el medio de reacción.

Bien provenga del disolvente o del compuesto oxidable, los inventores han descubierto que, en conversiones de utilidad comercial, la producción de óxidos de carbono se relaciona estrechamente con el nivel de actividad de reacción global a pesar de la amplia variación de la combinación específica de temperatura, metales, halógenos, temperatura,
20 acidez del medio de reacción como se mide mediante el pH, concentración de agua empleada para obtener el nivel de actividad de reacción global. Los inventores han encontrado útil para la oxidación parcial de xileno evaluar el nivel de actividad de reacción global usando la concentración de ácidos toluicos en fase líquida a mitad de la altura del medio de reacción, en la parte inferior del medio de reacción y en la parte superior del medio de reacción.

25 Por tanto, de ahí surge un equilibrio simultáneo importante para minimizar la creación de impurezas nocivas aumentando la actividad de reacción y, a su vez, para 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, entonces se forman niveles excesivos de impurezas nocivas, y viceversa.

30 Asimismo, los inventores han descubierto que la solubilidad y la actividad relativa del ácido carboxílico deseado (p. ej., TPA) y la presencia de otras especies aromáticas carentes de grupos hidrocarbilo no aromáticos disueltas introducen un punto clave en este equilibrio de óxidos de carbono frente a impurezas nocivas. El producto ácido carboxílico deseado habitualmente está disuelto en la fase líquida del medio de reacción, incluso cuando también está presente en forma sólida. Por ejemplo, a temperaturas en los intervalos preferidos, el TPA es soluble en un medio de reacción
35 que comprende ácido acético y agua a niveles que varían de aproximadamente mil ppmp a un exceso del 1 por ciento en peso, aumentando la solubilidad a medida que aumenta la temperatura. A pesar de que hay diferencias en las tasas de reacción hacia la formación de impurezas nocivas a partir de la alimentación de compuesto aromático oxidable (p. ej., para-xileno), a partir de productos aromáticos intermedios de la reacción (p. ej., ácido toluico), a partir del producto ácido carboxílico aromático deseado (p. ej., TPA) y a partir de las especies aromáticas carentes de grupos
40 hidrocarbilo no aromáticos (p. ej., ácido isoftálico), la presencia y reactividad de los dos últimos grupos establece una región de rendimientos decrecientes con respecto a la supresión de los dos grupos anteriores, la alimentación de compuesto aromático y los productos intermedios de reacción aromáticos. Por ejemplo, en una oxidación parcial de para-xileno a TPA, si el TPA disuelto asciende a 7000 ppmp en la fase líquida del medio de reacción en unas condiciones dadas, el ácido benzoico disuelto asciende a 8000 ppmp, el ácido isoftálico disuelto asciende a 6000
45 ppmp y el ácido ftálico disuelto asciende a 2000 ppmp, entonces el valor hacia la reducción de compuestos nocivos totales comienza a reducirse a medida que aumenta la actividad de reacción para suprimir la concentración de ácido para-toluico y 4-CBA en fase líquida 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
50 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 de la presente invención 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
55 formación de impurezas nocivas y por el extremo superior por pérdidas de carbono excesivas, pero a niveles menores que los descubiertos anteriormente y descritos como comercialmente útiles. Por consiguiente, la formación de óxidos de carbono se controla preferentemente como se indica a continuación. 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
60 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 inventores han descubierto que un factor importante para reducir la producción de óxidos de carbono a estos intervalos preferidos es mejorar la pureza del disolvente reciclado y de la alimentación de compuesto oxidable para reducir la concentración de compuestos aromáticos carentes de grupos hidrocarbilo no aromáticos de acuerdo con descripciones de la presente invención; esto reduce simultáneamente la formación de óxidos de carbono y de impurezas nocivas. Otro factor es mejorar la distribución de para-xileno y oxidante en el recipiente de reacción de acuerdo con descripciones de la presente invención. Otros factores que permiten los niveles preferidos de óxidos de carbono anteriores son trabajar con gradientes en el medio de reacción como se ha descrito en esta invención para la presión, para la temperatura, para la concentración de compuesto oxidable en la fase líquida y para el oxidante en la fase gaseosa. Otros factores que permiten los niveles preferidos de óxidos de carbono anteriores son trabajar dentro de las descripciones de esta invención preferidas para la tasa de reacción espacio-tiempo, presión, temperatura, composición de disolvente, composición de 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. A pesar de la buena separación en fases del oxidante y el compuesto oxidable de acuerdo con la presente invención, se debe retener un exceso de oxígeno superior al valor estequiométrico, como se calcula para alimentar el compuesto oxidable por sí solo, para permitir algunas pérdidas de óxidos de carbono y para proporcionar oxígeno molecular en exceso para controlar la formación de impurezas nocivas. Específicamente para el caso donde el xileno es la alimentación de compuesto oxidable, 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 por la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que entran al medio de reacción a lo largo de un periodo de tiempo continuo, preferentemente una hora, más preferentemente un día, y lo más preferentemente 30 días consecutivos. Esta relación se denomina en lo sucesivo la "relación de supervivencia molar" de los compuestos aromáticos a través del medio de reacción y se expresa en forma de un porcentaje numérico. Si todos los compuestos aromáticos salen del medio de reacción en forma de compuestos aromáticos, si bien principalmente en formas oxidadas de los compuestos aromáticos que entran, entonces la relación de supervivencia molar tiene su valor máximo del 100 por ciento. Si exactamente 1 de cada 100 moléculas aromáticas que entran se convierten en óxidos de carbono y/o otras moléculas no aromáticas (p. ej., ácido acético) mientras pasan a través del medio de reacción, entonces la relación de supervivencia molar es del 99 por ciento. Específicamente para el caso donde el xileno es la 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 de la actual invención implica la producción de acetato de metilo en un medio de reacción que comprende

ácido acético y uno o más compuestos aromáticos oxidables. El acetato de metilo es relativamente volátil en comparación con el agua y el ácido acético y, por tanto, tiende a seguir al gas expulsado a menos que se emplee enfriamiento u otras operaciones unitarias adicionales para recuperarlo y/o para destruirlo antes de liberar el gas expulsado de vuelta al ambiente. La formación de acetato de metilo, por tanto, representa un coste operativo y también un coste de capital. El acetato de metilo quizá se forma combinando primero un radical metilo, quizá procedente de la descomposición del ácido acético, con oxígeno para producir hidroperóxido de metilo, descomponiéndolo posteriormente para formar metanol y, por último, haciendo reaccionar el metanol producido con el ácido acético restante para formar acetato de metilo. Independientemente de la ruta química, los inventores han descubierto que cuando la producción de acetato de metilo está en una tasa demasiado baja, entonces la producción de óxidos de carbono también es demasiado baja y la producción de impurezas nocivas es demasiado alta. Si la producción de acetato de metilo está en una tasa demasiado alta, entonces la producción de óxidos de carbono es también innecesariamente alta, lo que conduce a pérdidas de rendimiento del disolvente, compuesto oxidable y oxidante. Cuando se emplean las realizaciones preferidas descritas en esta invención, 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 descritos en esta invención o cuando la relación de supervivencia molar para los compuestos aromáticos está por encima de los intervalos preferidos descritos en esta invención, la actividad de reacción debería aumentarse o la RET debería reducirse. Es un acelerante de la actividad la temperatura aumentada, dentro de los intervalos preferidos descritos en esta invención. 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 esta invención. 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 RET 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 descritos en esta invención y/o cuando la relación de supervivencia molar para compuestos aromáticos está por debajo de los intervalos preferidos descritos en esta invención, las acciones de control preferibles incluyen la reversión de las acciones anteriores, de nuevo dentro de los intervalos preferidos descritos en esta invención. Los inventores señalan que es particularmente provechoso elevar la RET lo más posible en los intervalos de esta invención manteniendo una buena calidad de oxidación medida por las impurezas perjudiciales en el CTA y en el medio de reacción. Los inventores señalan de nuevo que es difícil mantener esta calidad de oxidación a una RET 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 RET 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 RET de oxígeno, al gradiente espacial deseable de concentración de compuesto oxidable, al gradiente espacial deseable de concentración de oxidante, a la presión de cabeza, al gradiente espacial deseable de presión y a la temperatura preferida a mitad de altura del medio de reacción, y como se describen todos en esta invención. 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 inventores 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 oxidable y/o un disolvente más puro, especialmente dentro de los intervalos preferidos para cada uno como se describen en esta invención.

En un medio de reacción que oxida continuamente para-xileno a ácido tereftálico a la RET preferida descrita en esta invención, 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 8000 ppmp y, lo más preferentemente, de 1600 a 6000 ppmp. Además, la conversión de para-xileno a 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.

En una realización de la presente invención, se prefiere mantener uno o más de los parámetros operativos descritos en esta invención (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 esta invención, los parámetros operativos descritos en esta invención pretenden aplicarse al funcionamiento en estado estacionario óptimo/comercial, no al funcionamiento de arranque, cierre o subóptimo.

- 5 Los inventores señalan que, para todos los intervalos numéricos proporcionados en esta invención, los extremos superior e inferior de los intervalos pueden ser independientes entre sí. Por ejemplo, un intervalo numérico de 10 a 100 significa superior a 10 y/o inferior a 100. Por tanto, un intervalo de 10 a 100 supone una limitación de una reivindicación superior a 10 (sin el límite superior), una limitación de una reivindicación inferior a 100 (sin el límite inferior), así como el intervalo de 10 a 100 completo (con ambos límites superior e inferior). Además, cuando se usa
- 10 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 reactor de columna de burbujeo (200, 300) que comprende:
 - 5 un recipiente de reacción externo (206, 306); y un recipiente de reacción interno (210) dispuesto al menos parcialmente en dicho recipiente de reacción externo (206, 306), donde está definida una primera zona de reacción (216) dentro de dicho recipiente de reacción externo (206, 306) y fuera de dicho recipiente de reacción interno (210),
 - 10 donde está definida una segunda zona de reacción (218) dentro de dicho recipiente de reacción interno (210), donde dicho recipiente de reacción interno (210) define una o más aberturas directas (224) que proporcionan comunicación fluida directa entre dichas primera (216) y segunda (218) zonas de reacción, donde dicho recipiente de reacción interno (210) tiene una altura máxima (H_i), donde menos de aproximadamente el 50 por ciento del área abierta total definida por dichas aberturas directas (224) está separada más de
 - 15 aproximadamente $0,5 H_i$ desde la parte superior de dicho recipiente de reacción interna (210); **caracterizado porque** dicho recipiente de reacción interno (210) define una o más aberturas de descarga que permiten el flujo de fluido fuera de dicha segunda zona de reacción (218) pero no proporcionan comunicación fluida directa entre dichas primera (216) y segunda (218) zonas de reacción.
- 20 2. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde al menos aproximadamente el 50 por ciento del área abierta total definida por todas dichas aberturas directas (224) está ubicada dentro de $0,50 H_i$ de la parte inferior de dicho recipiente de reacción interno (210).
3. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde dichas aberturas directas
- 25 (224) incluyen una abertura superior ubicada en la parte superior de dicho recipiente de reacción interno (210), donde dicha abertura superior está abierta hacia arriba.
4. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde la relación del área de sección transversal horizontal máxima de dicha primera zona de reacción (216) al área de sección transversal horizontal
- 30 máxima de dicha segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de aproximadamente $0,01:1$ a aproximadamente $0,75:1$.
5. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde dicho recipiente de reacción interno (210) es un reactor de columna de burbujeo.
- 35 6. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde dicho recipiente de reacción externo (206, 306) incluye una pared lateral externa generalmente cilíndrica, donde dicho recipiente de reacción interno (210) incluye una pared lateral interna separada hacia dentro desde dicha pared lateral externa.
- 40 7. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 6, donde dicha pared lateral interna tiene una configuración generalmente cilíndrica, donde está definido un anillo entre dichas paredes laterales internas y externas, donde la relación del área de la sección transversal horizontal de dicha segunda zona de reacción (218) al área de la sección transversal horizontal de dicho anillo a $1/4$ de altura, $1/2$ de altura y/o $3/4$ de altura de dicha segunda zona de reacción es al menos aproximadamente $0,02:1$.
- 45 8. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 6, donde la relación de la altura máxima de dicha pared lateral interna a la altura máxima de dicha pared lateral externa está en el intervalo de aproximadamente $0,1:1$ a aproximadamente $0,9:1$.
- 50 9. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde dicho recipiente de reacción interno (210) está ubicado completamente dentro de dicho recipiente de reacción externo (206, 306).
10. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde la relación del volumen de dicha primera zona de reacción (216) al volumen de dicha segunda zona de reacción (218) está en el intervalo de
- 55 aproximadamente $4:1$ a aproximadamente $50:1$.
11. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde la relación del diámetro horizontal máximo de dicho recipiente de reacción interno (210) al diámetro horizontal máximo de dicho recipiente de reacción externo (206, 306) está en el intervalo de aproximadamente $0,05:1$ a aproximadamente $0,8:1$, donde la
- 60 relación de la altura vertical máxima de dicho recipiente de reacción interno (210) a la altura vertical máxima de dicho recipiente de reacción externo (206, 306) está en el intervalo de aproximadamente $0,03:1$ a aproximadamente $1:1$.

12. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, donde dicho recipiente de reacción interno (210) define al menos una abertura de gas interna que comunica directamente con dicha segunda zona de reacción (210), donde dicha abertura de gas interna está separada al menos aproximadamente 0,05 H_i desde la parte superior de dicho recipiente de reacción interno (210), donde dicha abertura de gas interna no comunica directamente con dicha primera zona de reacción (206, 306).

13. El reactor de columna de burbujeo (200, 300) de la reivindicación 1, que comprende además una pluralidad de miembros de soporte laterales (214) para soportar dicho recipiente de reacción interno (210) dentro de dicho recipiente de reacción externo (206, 306).

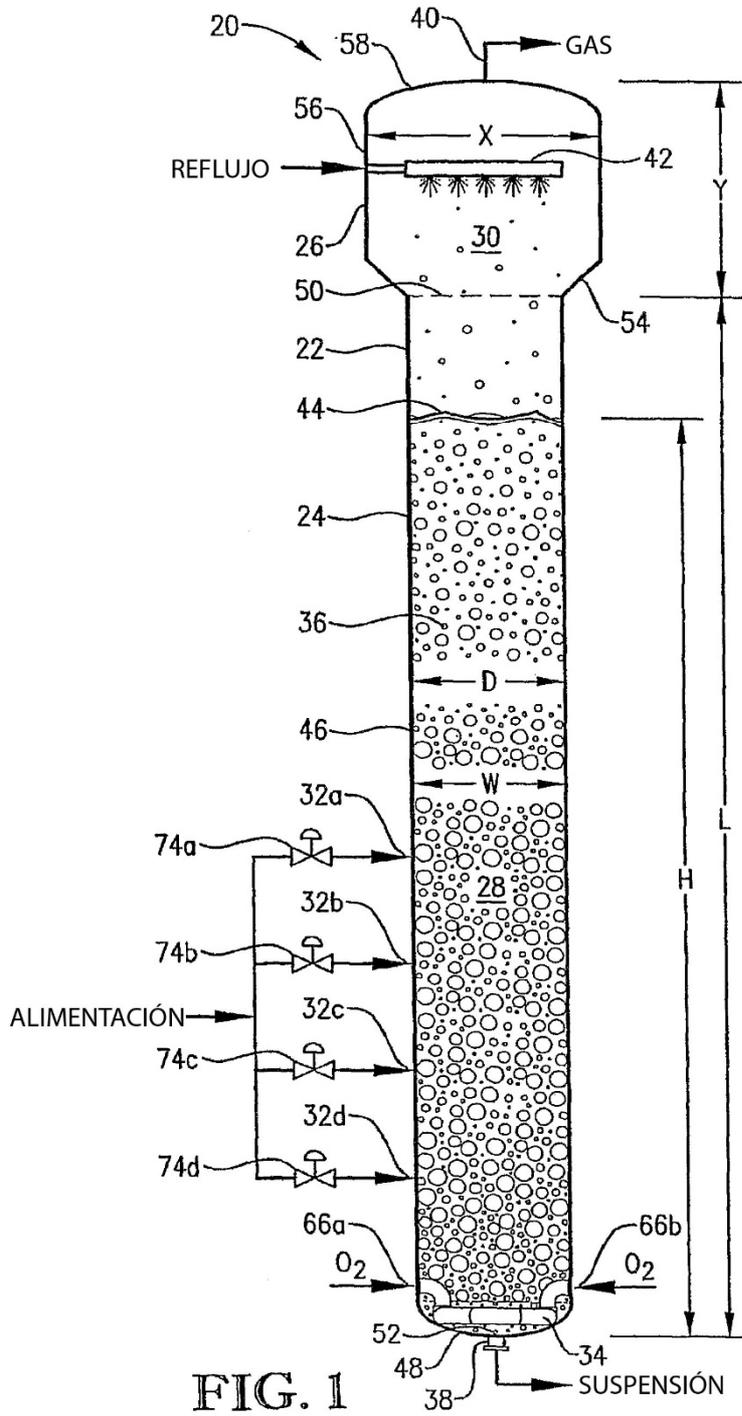


FIG. 1

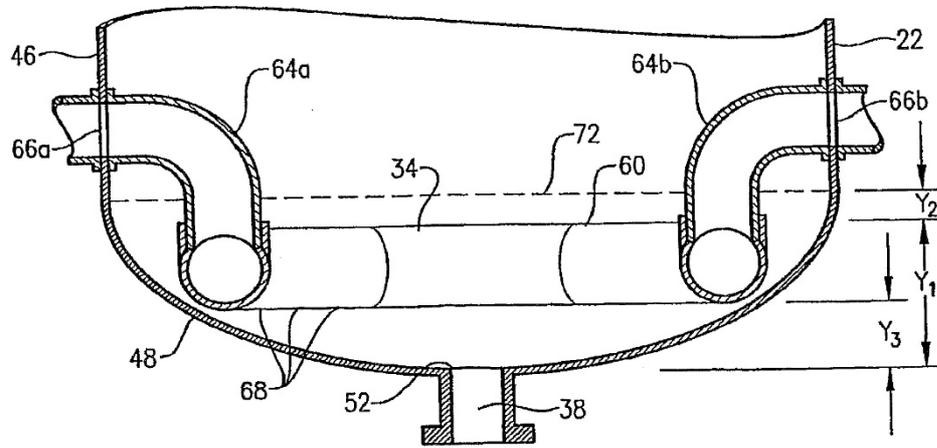


FIG. 2

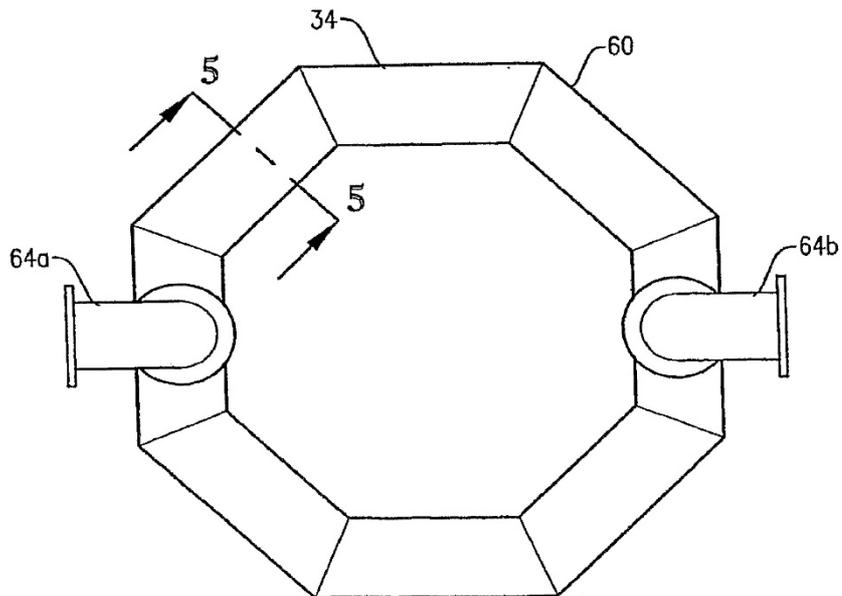


FIG. 3

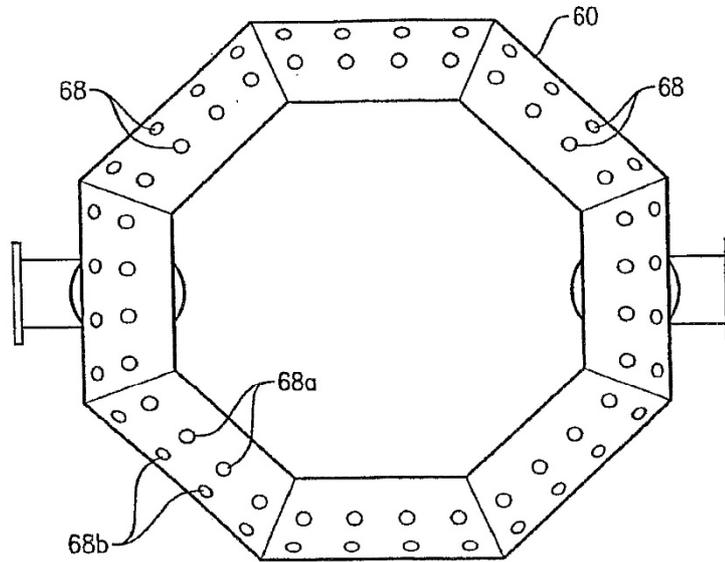


FIG. 4

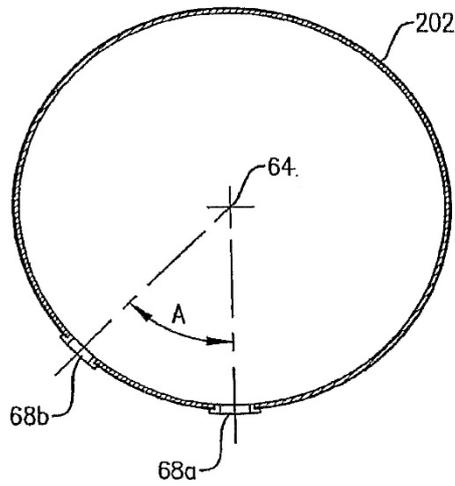


FIG. 5

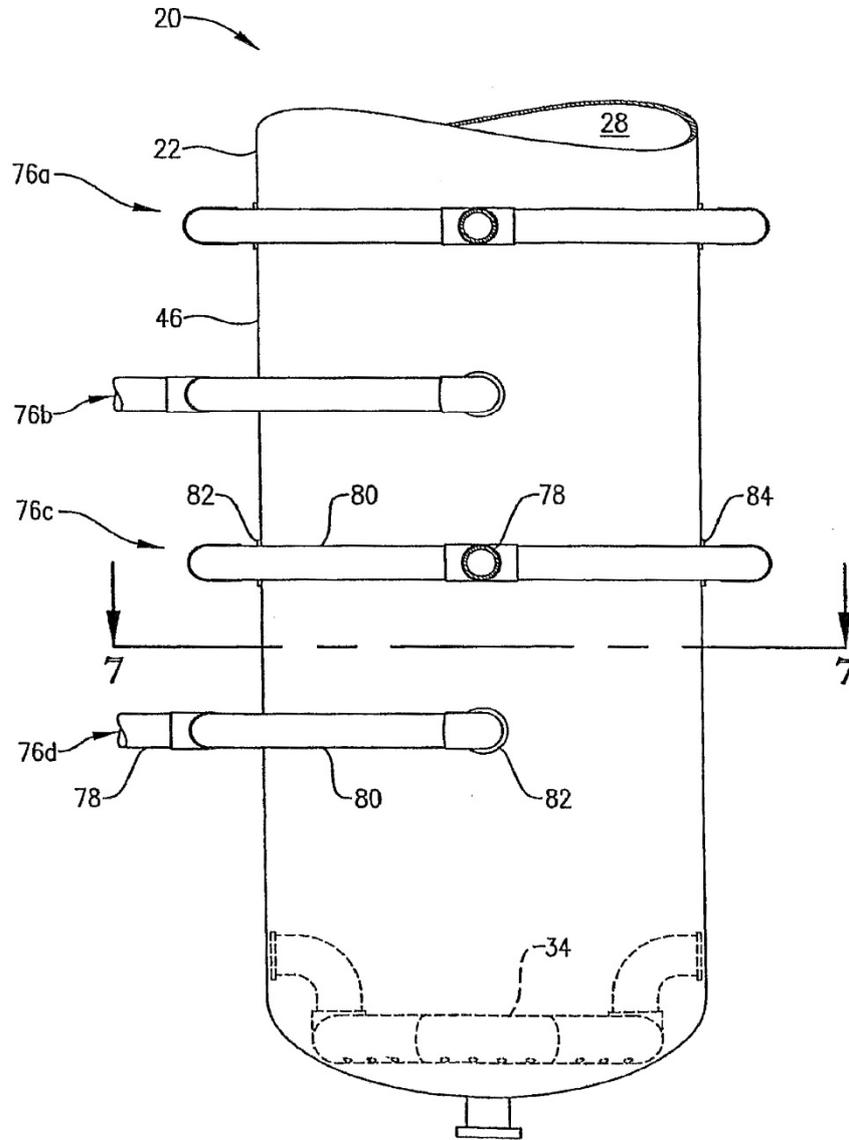


FIG. 6

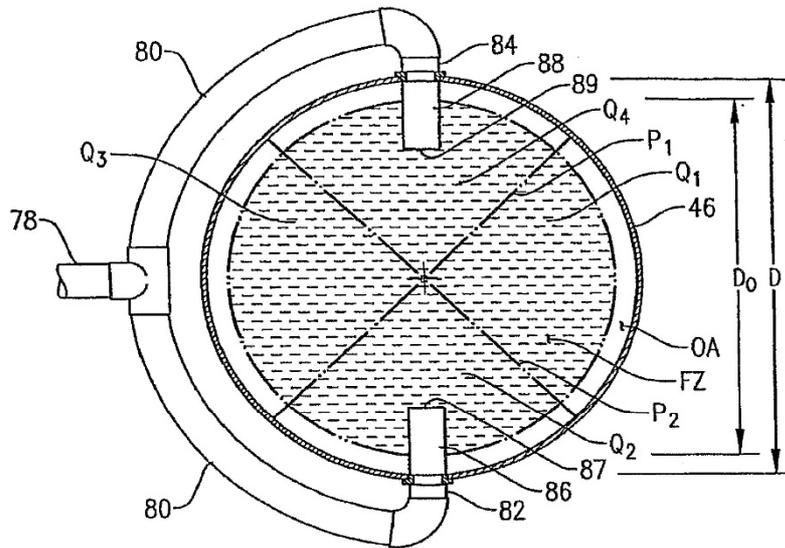


FIG. 7

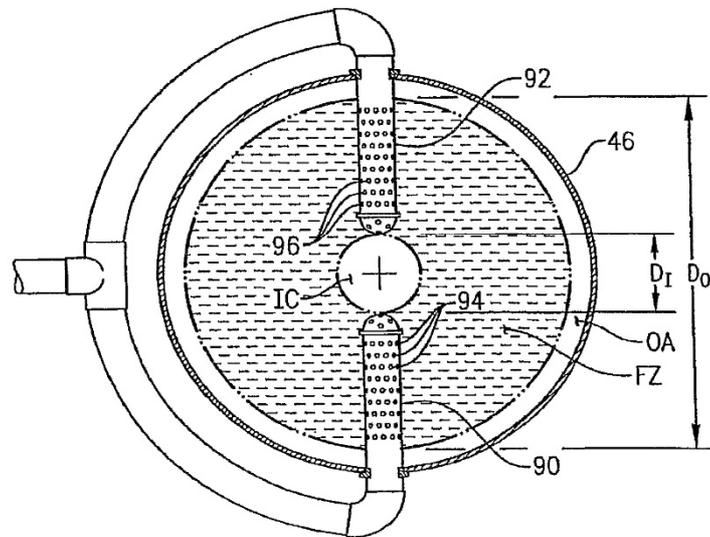


FIG. 8

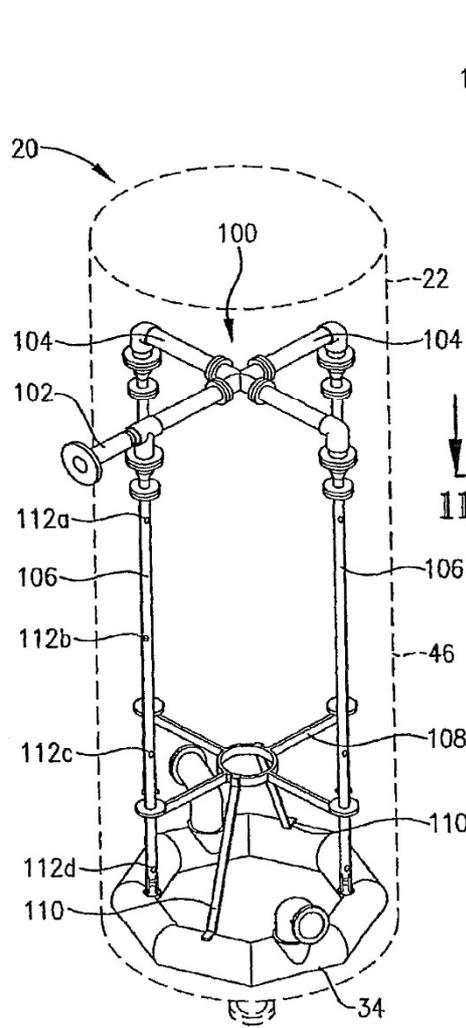


FIG. 9

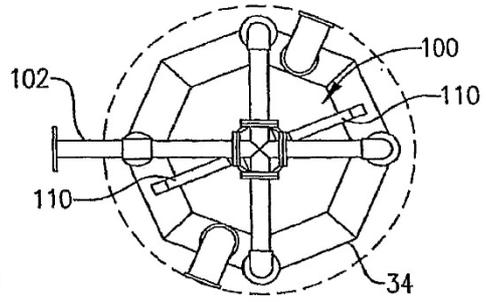


FIG. 11

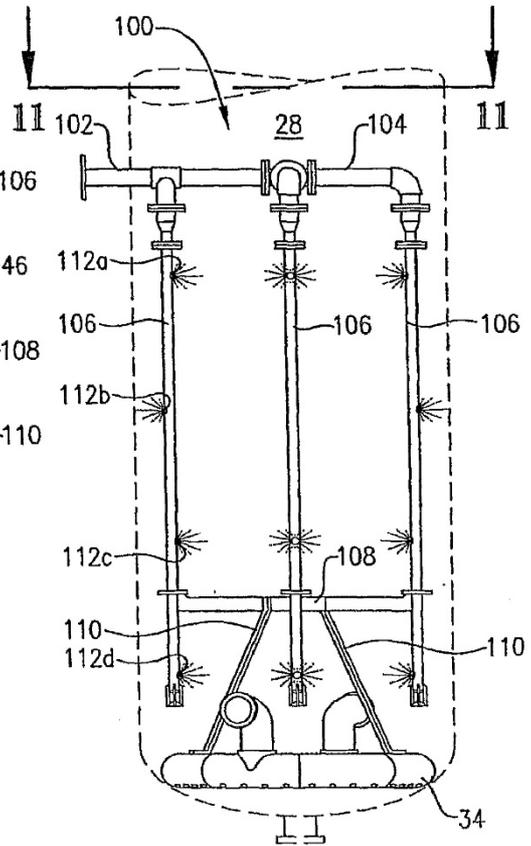


FIG. 10

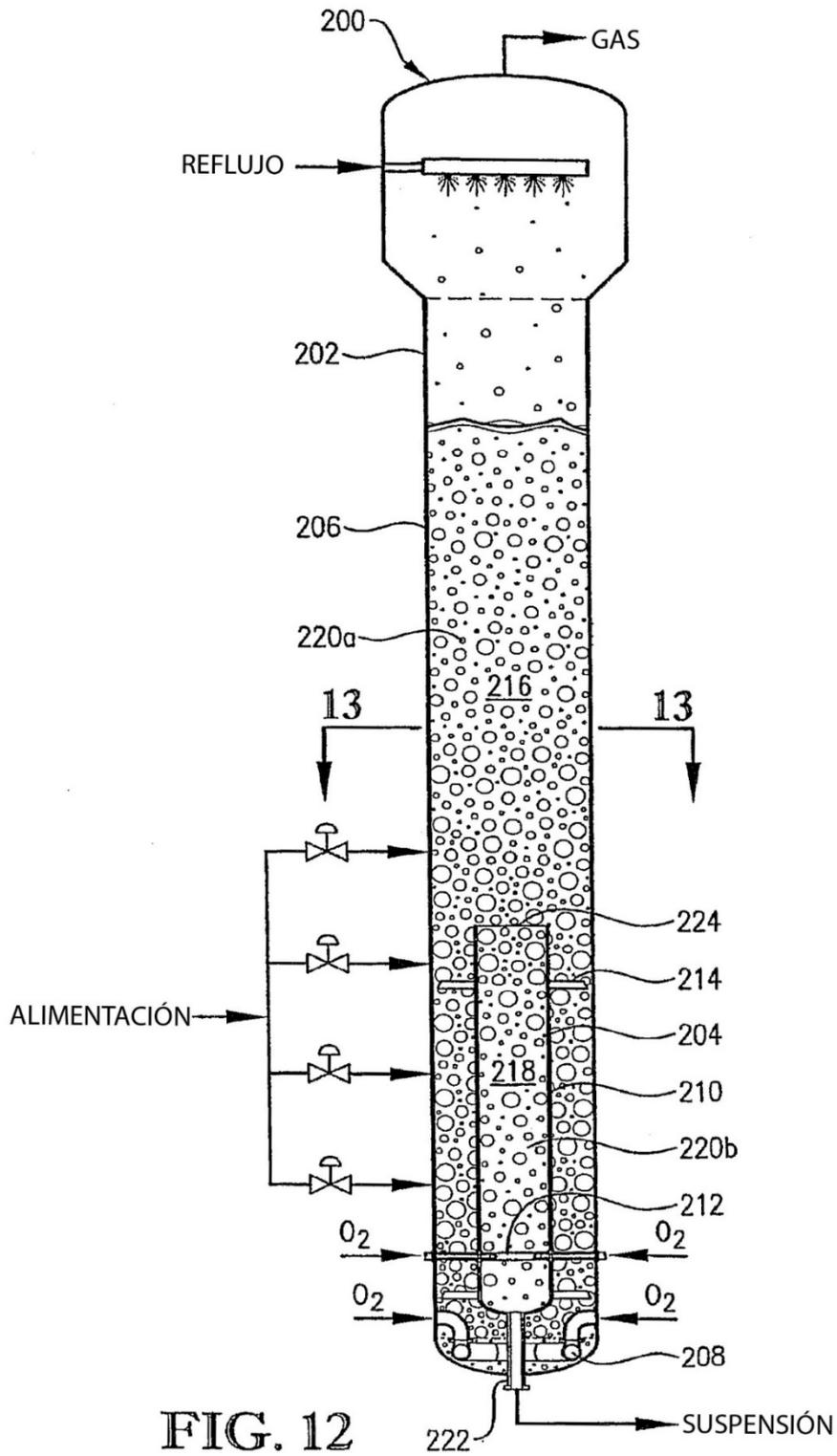


FIG. 12

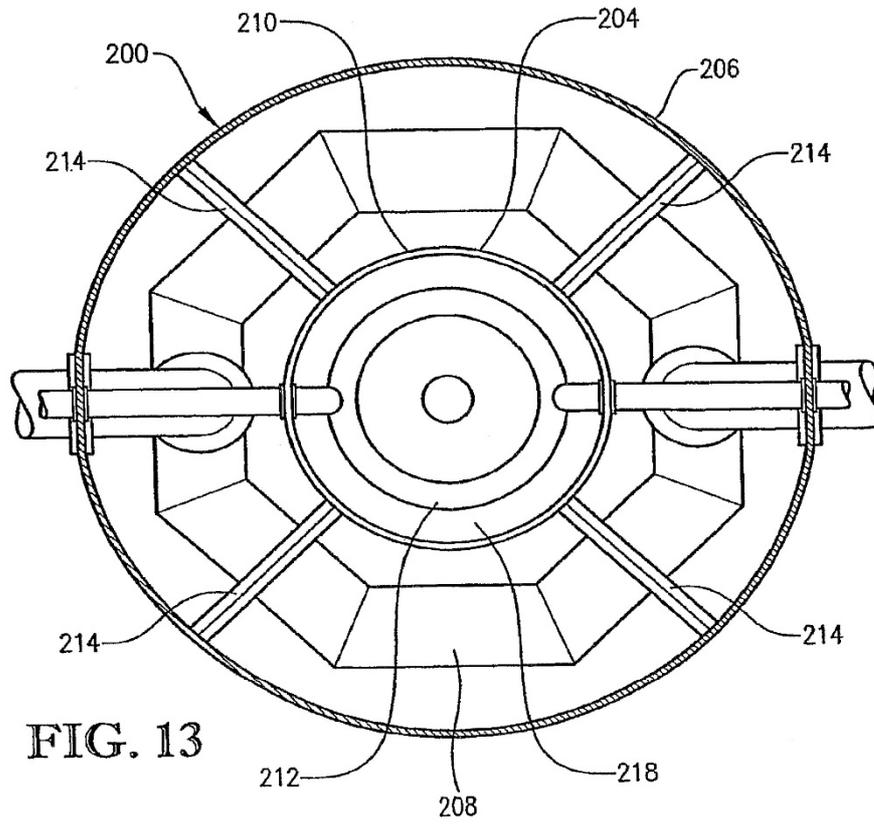


FIG. 13

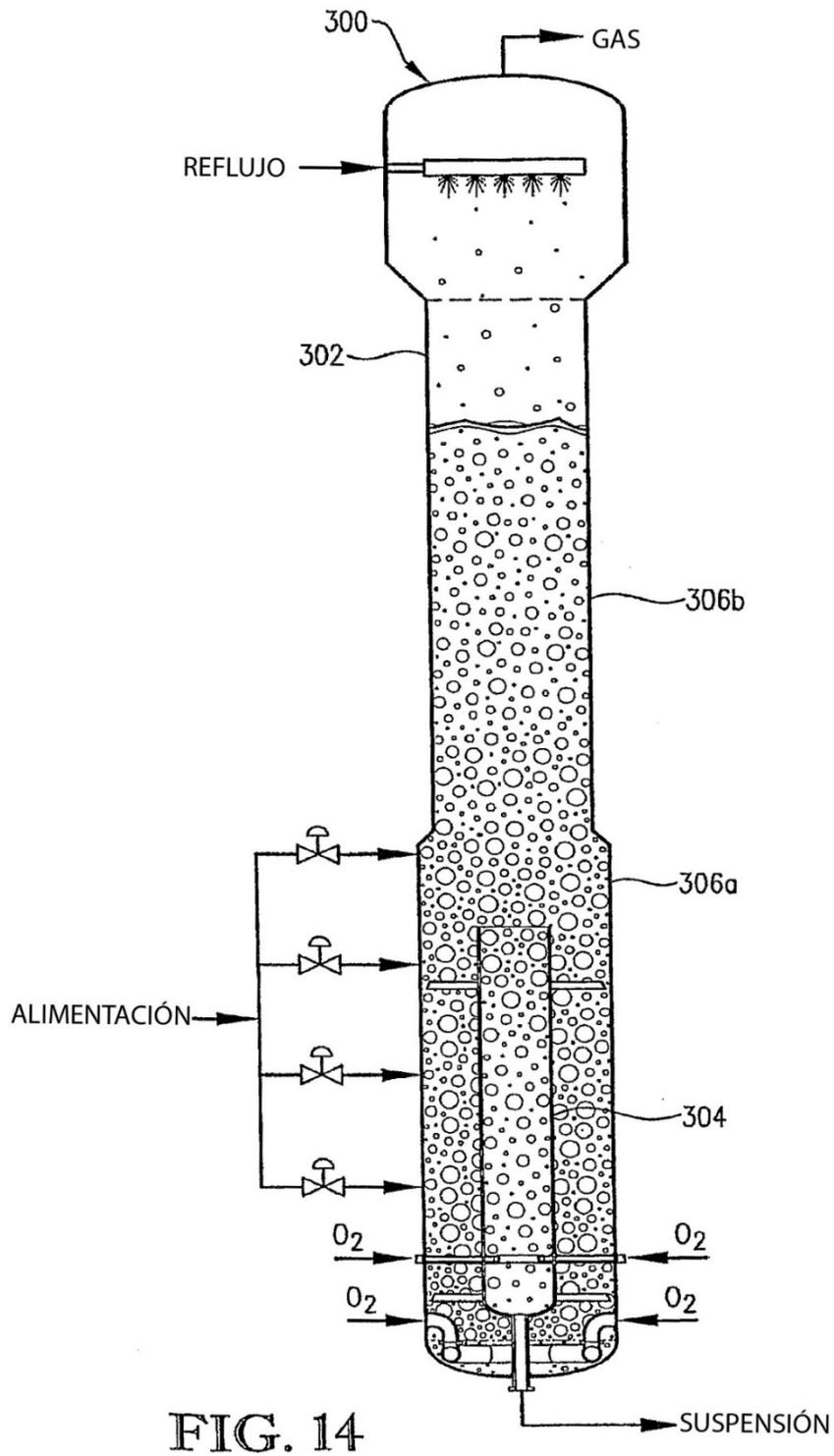


FIG. 14

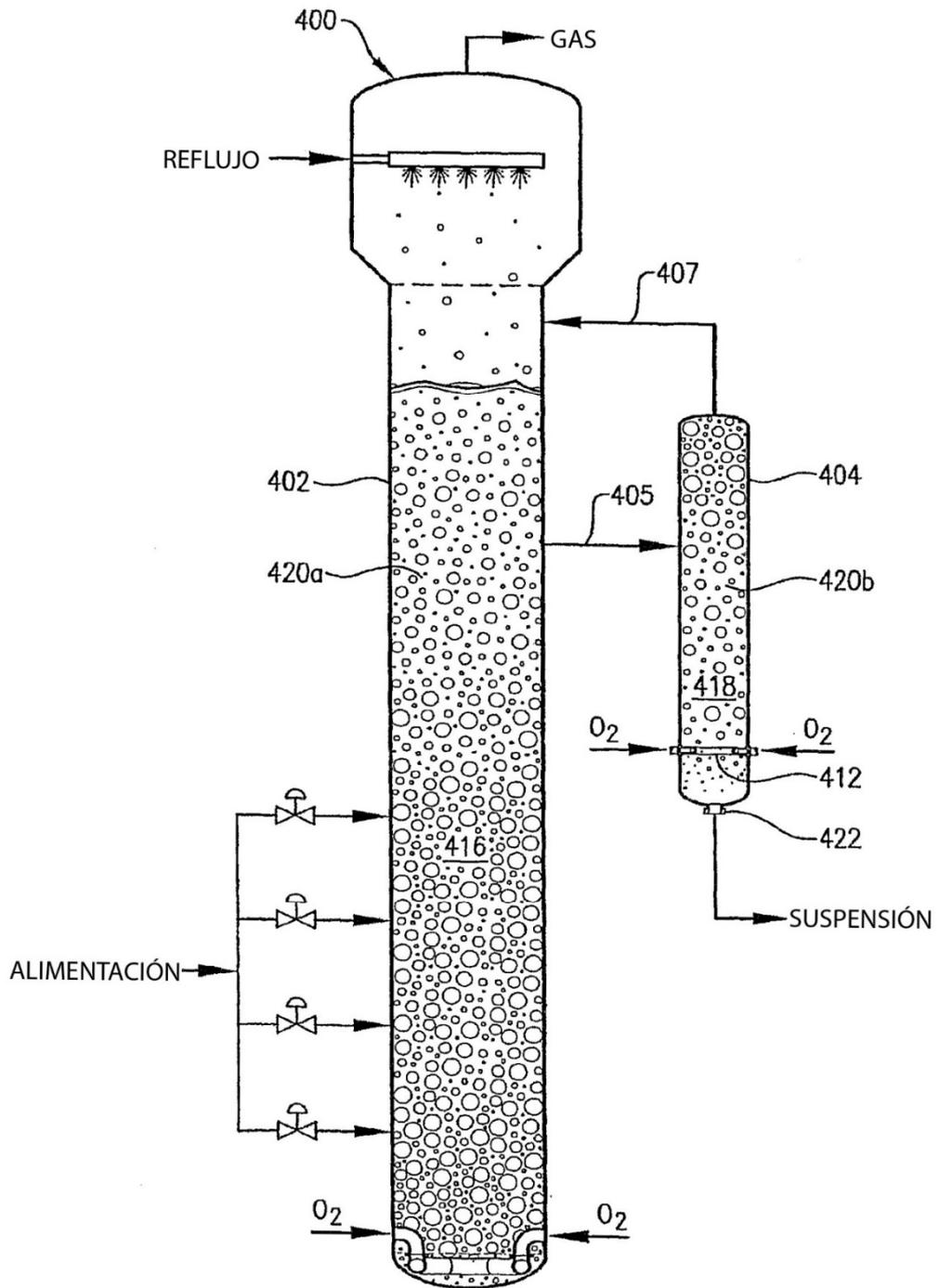


FIG. 15

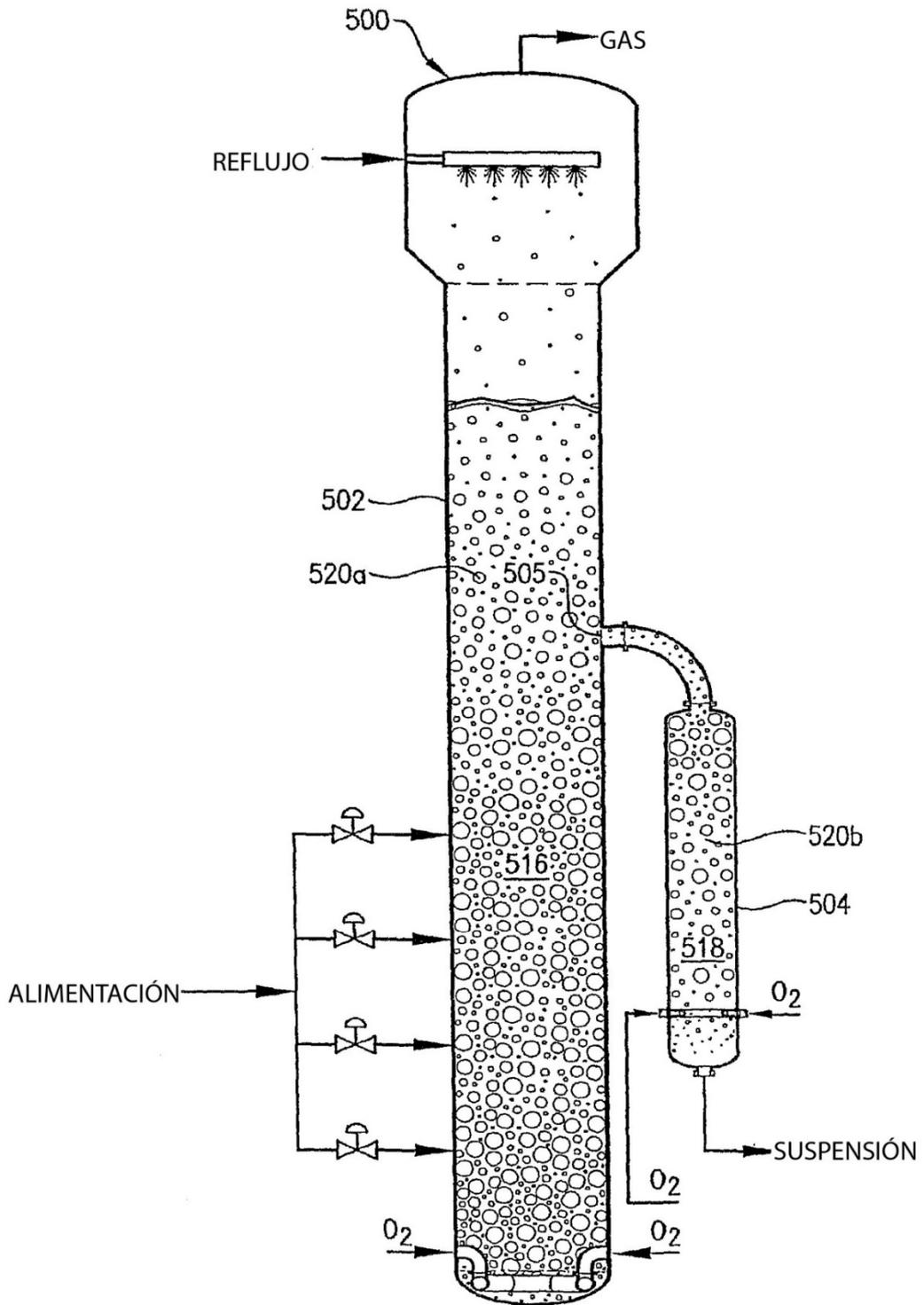


FIG. 16

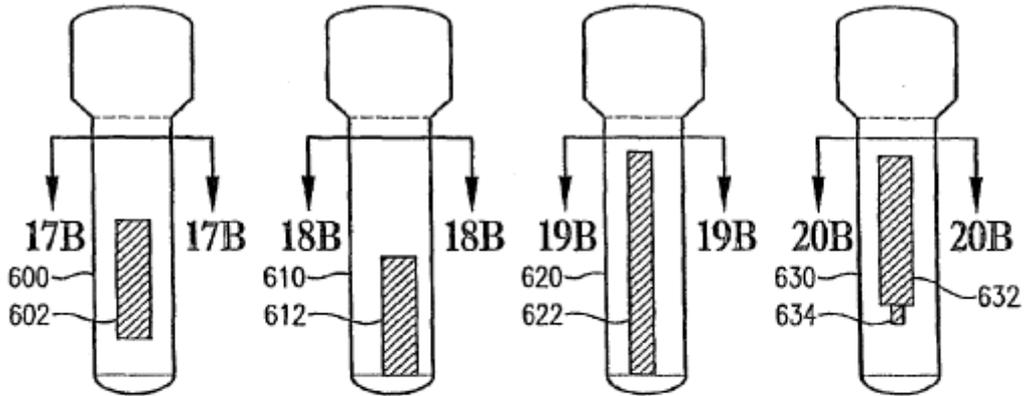


FIG. 17A FIG. 18A FIG. 19A FIG. 20A



FIG. 17B FIG. 18B FIG. 19B FIG. 20B

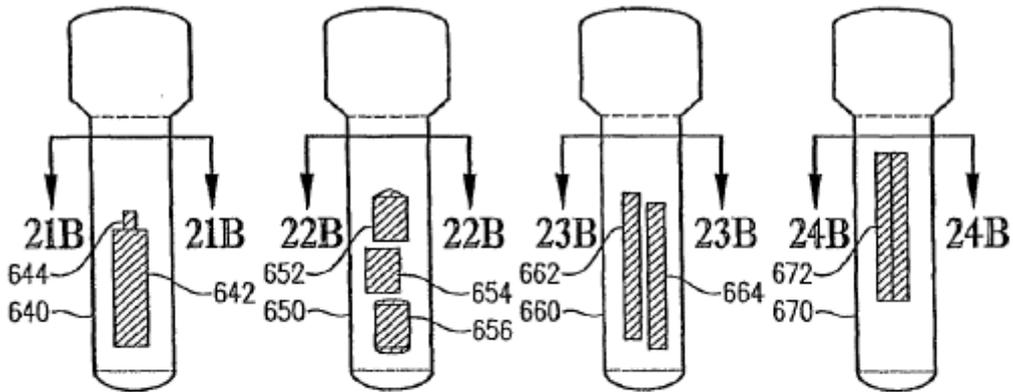


FIG. 21A FIG. 22A FIG. 23A FIG. 24A



FIG. 21B FIG. 22B FIG. 23B FIG. 24B

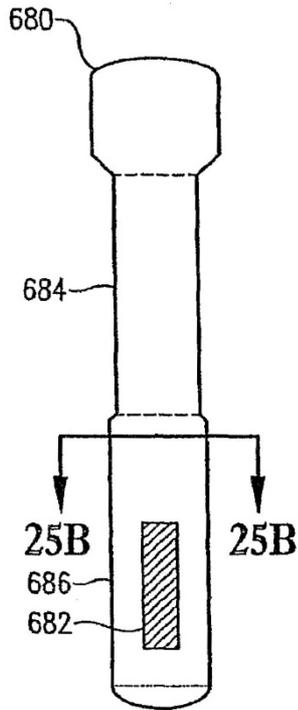


FIG. 25A

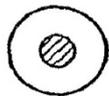


FIG. 25B

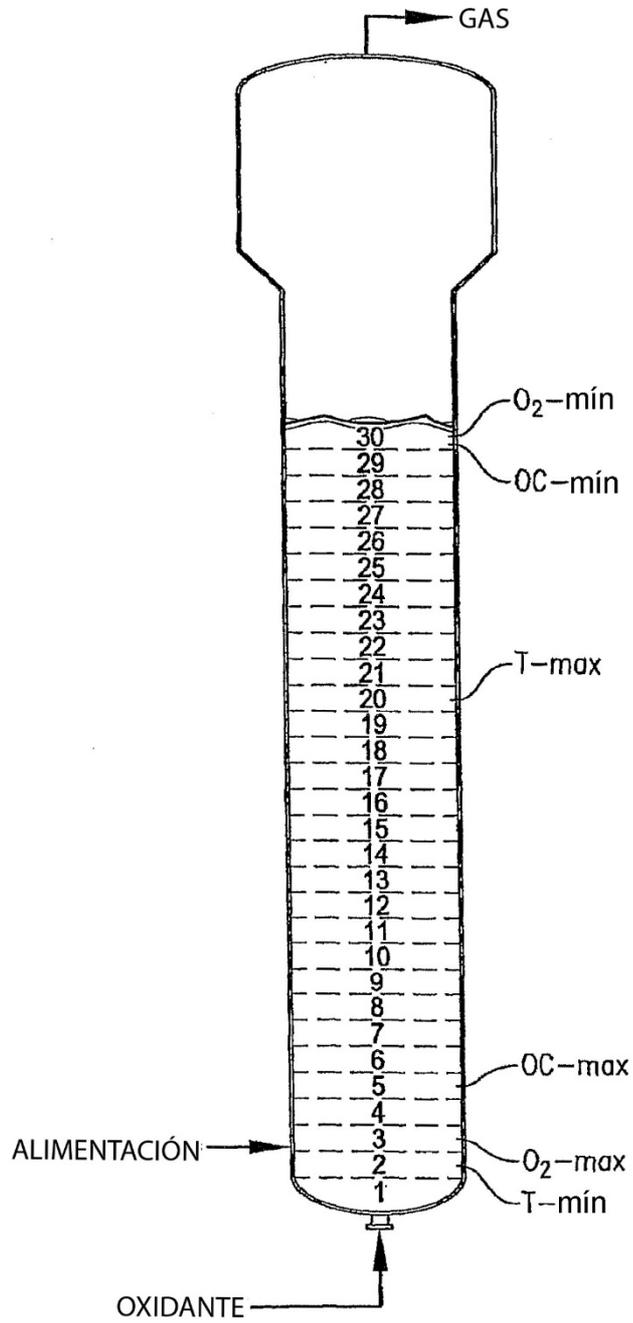


FIG. 26

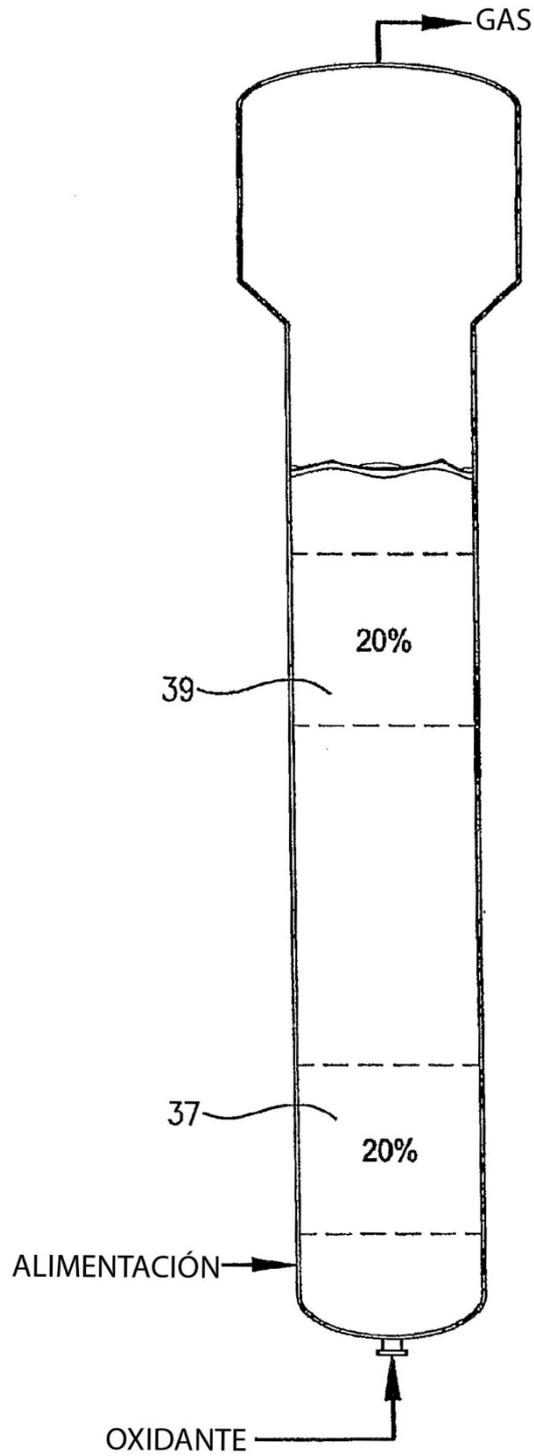


FIG. 27

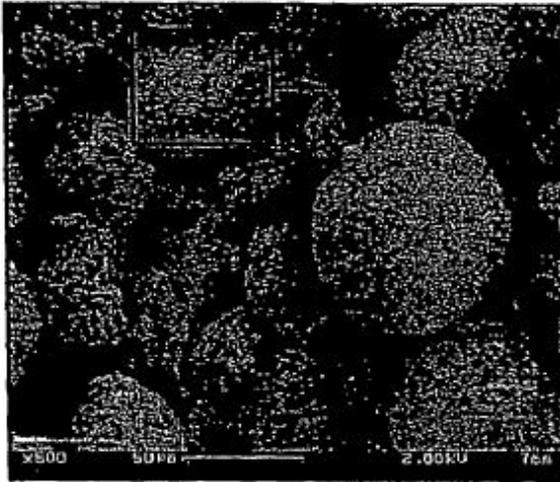


FIG. 28A

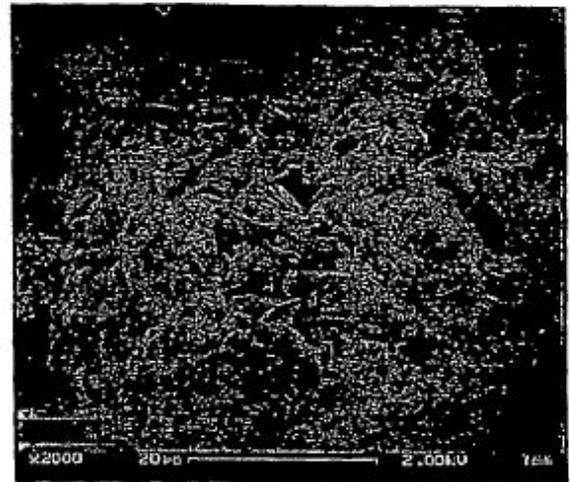


FIG. 28B

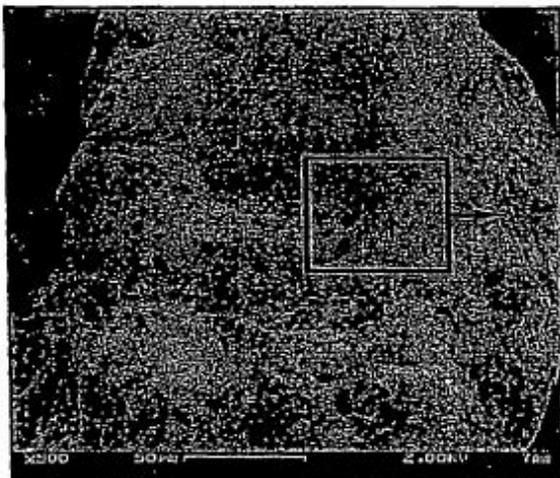


FIG. 29A

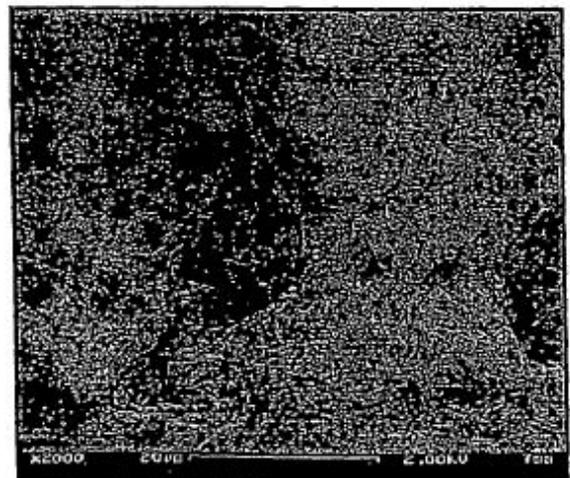


FIG. 29B

