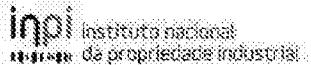


---

(11) Número de Publicação: **PT 1791800 T**



(51) Classificação Internacional:

**C07C 51/235** (2017.01) **C07C 63/26** (2017.01)  
**B01J 8/18** (2017.01) **B01J 8/22** (2017.01)  
**B01J 19/00** (2017.01) **C07C 51/265** (2017.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

---

(22) Data de pedido: **2005.08.29**

(30) Prioridade(s): **2004.09.02 US 606856 P**  
**2004.11.29 US 631320 P**  
**2004.11.29 US 631399 P**  
**2005.06.16 US 154202**  
**2005.06.16 US 154218**

(43) Data de publicação do pedido: **2007.06.06**

(45) Data e BPI da concessão: **2017.11.01**  
**024/2018**

(73) Titular(es):

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.**  
RICARDO MARGAIN NO. 444 TORRE SUR, PISO  
16 COL. VALLE DEL CAMPESTRE SAN PEDRO  
GARZA GARCIA, NUEVO LEON 66265 MX

(72) Inventor(es):

ALAN GEORGE WONDERS	US
MARCEL DE VREEDE	NL
ROBERT LIN	US
LEE REYNOLDS PARTIN	US
WAYNE SCOTT STRASSER	US

(74) Mandatário:

**MANUEL BASTOS MONIZ PEREIRA**  
RUA DOS BACALHOEIROS, 4 1100-070 LISBOA PT

**(54) Epígrafe: OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA OPTIMIZADA**

(57) Resumo:

SÃO REVELADOS UM PROCESSO E APARELHO OTIMIZADOS PARA REALIZAR DE FORMA MAIS EFICIENTE E ECONÓMICA A OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DE UM COMPOSTO OXIDÁVEL. TAL OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA É REALIZADA EM UM REATOR DE COLUNA DE BOLHAS QUE PERMITE UMA REAÇÃO ALTAMENTE EFICIENTE A TEMPERATURAS RELATIVAMENTE BAIXAS. QUANDO O COMPOSTO OXIDADO É PARAXILENO E O PRODUTO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO É ÁCIDO TEREFITÁLICO BRUTO (CTA), TAL PRODUTO CTA PODE SER PURIFICADO E SEPARADO POR TÉCNICAS MAIS ECONÓMICAS DO QUE AS QUE PODERIAM SER EMPREGADAS SE O CTA FOSSE FORMADO POR UM PROCESSO CONVENCIONAL DE OXIDAÇÃO A ALTA TEMPERATURA.

RESUMO

**OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA OPTIMIZADA**

São revelados um processo e aparelho otimizados para realizar de forma mais eficiente e económica a oxidação em fase líquida de um composto oxidável. Tal oxidação em fase líquida é realizada em um reator de coluna de bolhas que permite uma reação altamente eficiente a temperaturas relativamente baixas. Quando o composto oxidado é paraxileno e o produto da reação de oxidação é ácido tereftálico bruto (CTA), tal produto CTA pode ser purificado e separado por técnicas mais económicas do que as que poderiam ser empregadas se o CTA fosse formado por um processo convencional de oxidação a alta temperatura.

DESCRIÇÃO  
**OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA OPTIMIZADA**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

Esta invenção refere-se no geral a um processo para a oxidação catalítica em fase líquida de um composto aromático. Um aspeto da invenção diz respeito à oxidação parcial de um composto aromático de dialquilo (por exemplo, para-xileno) para produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto (por exemplo, ácido tereftálico bruto), que pode em seguida ser submetido a purificação e separação. Um outro aspeto da invenção está voltado para um reator de coluna de bolhas melhorado que fornece um processo de oxidação em fase líquida mais efetivo e económico.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Reações de oxidação em fase líquida são empregadas em uma variedade de processos comerciais existentes. Por exemplo, oxidação em fase líquida é atualmente usada para a oxidação de aldeídos em ácidos (por exemplo, propionaldeído em ácido propiónico), a oxidação de cicloexano em ácido adípico e a oxidação de aromáticos de alquilo em álcoois, ácidos ou diácidos. Um processo de oxidação comercial particularmente significativo na última categoria (oxidação de aromáticos de alquilo) é a oxidação parcial catalítica em fase líquida de para-xileno em ácido tereftálico. Ácido tereftálico é um composto importante com uma variedade de aplicações. O uso primário de ácido tereftálico é como um estoque de alimentação na produção de poli(tereftalato de etileno) (PET). PET é um plástico bem conhecido usado em grandes quantidades em todo o mundo para fabricar produtos tais como garrafas, fibras e embalagem.

Em um processo de oxidação em fase líquida típico, incluindo oxidação parcial de para-xileno em ácido tereftálico, a corrente de alimentação em fase líquida e a corrente de oxidante em fase gasosa são introduzidas em um reator e formam um meio de reação multifásico no reator. A corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator contém pelo menos um composto orgânico oxidável (por exemplo, para-xileno), enquanto a corrente de oxidante em fase gasosa contém oxigénio molecular. Pelo menos uma parte do oxigénio molecular introduzida no reator como um gás dissolve na fase líquida do meio de reação para proporcionar disponibilidade de oxigénio para a reação em fase líquida. Se a fase líquida do meio de reação multifásico tiver uma concentração insuficiente de oxigénio molecular (isto é, se certas partes do meio de reação forem "desnutridas em oxigénio"), reações adversas indesejáveis podem gerar impurezas e/ou as reações visadas podem ter a velocidade diminuída. Se a fase líquida do meio de reação tiver muito pouco do composto oxidável, a velocidade de reação pode ser indesejavelmente baixa. Adicionalmente, se a fase líquida do meio de reação tiver uma concentração em excesso do composto oxidável, reações adversas indesejáveis adicionais podem gerar impurezas.

Reatores de oxidação em fase líquida convencionais são equipados com dispositivo de agitação para misturar o meio de reação multifásico neles contidos. Agitação do meio de reação é suprida em um esforço de promover dissolução de oxigénio molecular na fase líquida do meio de reação, manter concentrações relativamente uniformes de oxigénio dissolvido na fase líquida do meio de reação, e manter concentrações relativamente uniformes do composto orgânico oxidável na fase líquida do meio de reação.

Agitação do meio de reação que passa por oxidação em fase líquida é frequentemente provida por dispositivos de agitação mecânica, tais como, por exemplo, reatores de tanque de agitação contínua (CSTRs). Embora CSTRs possam proporcionar uma mistura completa do meio de reação, CSTRs têm inúmeros inconvenientes. Por exemplo, CSTRs têm um custo de capital relativamente alto por causa da sua exigência de motores caros, mancais e eixos de acionamento herméticos a fluido e/ou mecanismos de agitação complexos. Adicionalmente, os componentes mecânicos de rotação e/ou oscilação de CSTRs convencionais exigem manutenção regular. A mão-de-obra e tempo de paragem associados com tal manutenção aumentam os custos operacionais de CSTRs. Entretanto, mesmo com manutenção regular, os sistemas de agitação mecânica empregues em CSTRs são propensos a falha mecânica e podem exigir substituição em períodos de tempo relativamente curtos.

Reatores de coluna de bolhas fornecem uma alternativa atrativa para os CSTRs e outros reatores de oxidação agitados mecanicamente. Reatores de coluna de bolhas proporcionam agitação do meio de reação sem exigir equipamento mecânico caro e não confiável. Reatores de coluna de bolhas tipicamente incluem uma zona de reação vertical alongada na qual o meio de reação é contido. Agitação do meio de reação na zona de reação é provida basicamente pela flutuação natural de bolhas de gás que sobem pela fase líquida do meio de reação. Esta agitação pela flutuação natural provida em reatores de coluna de bolhas reduz custos de capital e manutenção em relação aos reatores agitados mecanicamente. Adicionalmente, a ausência substancial de partes mecânicas móveis associadas com reatores de coluna de bolhas fornece um sistema de oxidação que é menos propenso a falha mecânica do que reatores agitados mecanicamente.

Quando oxidação parcial em fase líquida de para-xileno é realizada em um reator de oxidação convencional (CSTR ou coluna de bolhas), o produto extraído do reator é tipicamente uma lama compreendendo ácido tereftálico bruto (CTA) e um licor-mãe. CTA contém níveis relativamente altos de impurezas (por exemplo, 4-carboxibenzaldeído, ácido para-toluico, fluorenonas e outros corpos coloridos) que tornam-no indesejável como um estoque de alimentação para a produção de PET. Assim, o CTA produzido em reatores de oxidação convencionais é tipicamente submetido a um processo de purificação que converte o CTA em ácido tereftálico (PTA) adequado para fabricação de PET.

Um processo de purificação típico para converter CTA em PTA inclui as seguintes etapas: (1) substituir o licor-mãe da lama contendo CTA por água, (2) aquecer a lama de CTA/água para dissolver o CTA em água, (3) hidrogenar cataliticamente a solução CTA/água para converter impurezas em compostos mais desejáveis e/ou facilmente separáveis, (4) precipitar o PTA resultante da solução hidrogenada via múltiplas etapas de cristalização, e (5) separar o PTA cristalizado dos líquidos remanescentes. Embora efetivo, este tipo de processo de purificação convencional pode ser muito caro. Fatores individuais que contribuem para o alto custo dos métodos de purificação de CTA convencionais incluem, por exemplo, a energia térmica exigida para promover dissolução do CTA em água, o catalisador exigido para hidrogenação, a corrente de hidrogénio exigida para hidrogenação, a perda de rendimento causada pela hidrogenação de algum ácido tereftálico, e os múltiplos vasos exigidos para cristalização de múltiplas etapas. Assim, seria desejável fornecer um produto CTA que pudesse ser purificado sem exigir dissolução promovida por calor em água, hidrogenação e/ou cristalização de múltiplas etapas. O documento US5928521 descreve um processo e um aparelho

para oxidar um meio aquoso, que contém substâncias inorgânicas orgânicas e/ ou oxidáveis, a uma temperatura aumentada e uma pressão aumentada para reduzir a demanda química de oxigênio do meio aquoso até um nível desejado predeterminado. O meio aquoso é introduzido num reator tubular com um meio contendo oxigénio. O reator tubular contém um mecanismo para dispersar bolhas de oxigênio gasoso. O documento BE724040 refere-se a um aparelho e a um método para a preparação de ácido tereftálico, em que um produto de oxidação intermediário é oxidado com oxigénio molecular, num meio de reação líquido e na presença de um catalisador. O documento também descreve um processo industrial para a preparação de ácido tereftálico de alta pureza e em rendimentos elevados e uma operação estável.

### **OBJETIVOS DA INVENÇÃO**

Portanto, é um objetivo da presente invenção fornecer um reator e processo de oxidação em fase líquida mais efetivo e económico.

Um outro objetivo da invenção é fornecer um reator e processo mais efetivo e económico para a oxidação parcial catalítica em fase líquida de para-xileno em ácido tereftálico.

Ainda um outro objetivo da invenção é fornecer um reator de coluna de bolhas que toma mais fácil reações de oxidação em fase líquida melhoradas com baixa formação de impurezas.

Também um outro objetivo da invenção é fornecer um sistema mais efetivo e económico para produzir ácido tereftálico puro (PTA) por meio da oxidação em fase líquida de para-xileno para produzir ácido tereftálico bruto (CTA) e, subsequentemente, purificar o CTA em PTA.

Um objetivo adicional da invenção é fornecer um reator de coluna de bolhas para oxidar para-xileno e fabricar um produto CTA que pode ser purificado sem exigir dissolução promovida por calor do CTA em água, hidrogenação do CTA dissolvido e/ou cristalização de múltiplas etapas do PTA hidrogenado. Recursos e vantagens adicionais da presente invenção ficarão facilmente aparentes aos versados na técnica mediante revisão da descrição detalhada seguinte e dos desenhos associados.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

Uma forma de realização da presente invenção está voltada para um processo compreendendo as seguintes etapas: (a) introduzir uma corrente de alimentação compreendendo um composto oxidável em uma zona de reação de um reator de coluna de bolhas; (b) introduzir uma corrente de oxidante compreendendo oxigénio molecular na zona de reação; (c) oxidar pelo menos uma parte do composto oxidável em uma fase líquida de um meio de reação multifásico contido na zona de reação, em que pelo menos cerca de 10 porcento em peso do composto oxidável são convertidos em sólidos no meio de reação; e (d) colocar em contato pelo menos uma parte do meio de reação com pelo menos um defletor disposto na zona de reação, de acordo com a reivindicação 1.

Uma outra forma de realização da presente invenção está voltada para um processo para produzir ácido tereftálico compreendendo as seguintes etapas: (a) introduzir um corrente de alimentação de fase predominantemente líquida compreendendo para-xileno em uma zona de reação de um reator de coluna de bolhas; (b) introduzir uma corrente de oxidante de fase predominantemente gasosa compreendendo oxigénio molecular na zona de reação; (c) oxidar pelo menos uma parte do para-xileno em uma fase líquida de um meio de

reação trifásico contido na zona de reação, em que a oxidação faz com que pelo menos cerca de 10 porcento em peso do para-xileno formem partículas de ácido tereftálico bruto sólidas; e (d) colocar em contato pelo menos uma parte do meio de reação com pelo menos um defletor disposto na zona de reação; e (e) oxidar pelo menos uma parte das partículas tereftálicas brutas num reator de oxidação secundário para formar assim ácido tereftálico mais puro.

Ainda uma outra forma de realização da presente invenção está voltada para um reator de coluna de bolhas para reagir uma corrente de fase predominantemente líquida e uma corrente de fase predominantemente gasosa, de acordo com a reivindicação 11. O reator de coluna de bolhas inclui uma carcaça do vaso, uma ou mais aberturas de gás, uma ou mais aberturas de líquido e um ou mais defletores. A carcaça do vaso define uma zona de reação que é alongada ao longo de um eixo central da carcaça. A zona de reação apresenta extremidades normalmente superiores e normalmente inferiores espaçadas axialmente. A uma ou mais aberturas de gás introduzem a alimentação de fase predominantemente líquida na zona de reação. A uma ou mais aberturas de líquido introduzem a alimentação de fase predominantemente líquida na zona de reação. Os um ou mais defletores ficam dispostos na zona de reação no geral acima de pelo menos uma das aberturas de gás. Os defletores apresentam uma ou mais superfícies externas expostas. Menos que cerca de 50 porcento da área superficial total voltada para cima das superfícies externas expostas são formadas por superfícies substancialmente planas inclinadas menos que cerca de 20 graus em relação à horizontal.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

Formas de realização preferidas da invenção estão descritas com detalhes a seguir com referência aos desenhos anexos, em que:

A figura 1 é uma vista lateral de um reator de oxidação construído de acordo com uma forma de realização da presente invenção, ilustrando particularmente a introdução de correntes de alimentação, oxidante e refluxo no reator, a presença de um meio de reação multifásico no reator, e a extração de um gás e uma lama pelo topo e base do reator, respectivamente;

A figura 2 é uma vista lateral seccional ampliada da base do reator de coluna de bolhas feita ao longo da linha 2-2 na figura 3, ilustrando particularmente a localização e configuração de um aspersor de oxidante usado para introduzir a corrente de oxidante no reator;

A figura 3 é uma vista de topo do aspersor de oxidante da figura 2, ilustrando particularmente as aberturas de oxidante no topo do aspersor de oxidante;

A figura 4 é uma vista de base do aspersor de oxidante da figura 2, ilustrando particularmente as aberturas de oxidante na base do aspersor de oxidante;

A figura 5 é uma vista lateral seccional do aspersor de oxidante feita ao longo da linha 5-5 na figura 3, ilustrando particularmente a orientação das aberturas de oxidante no topo e base do aspersor de oxidante;

A figura 6 é uma vista lateral ampliada da parte inferior do reator de coluna de bolhas, ilustrando particularmente um sistema para introduzir a corrente de alimentação no reator em múltiplas localizações verticalmente espaçadas;

A figura 7 é uma vista de topo seccional feita ao longo da linha 7-7 na figura 6, ilustrando particularmente como a sistema de introdução de alimentação mostrada na figura 6 distribui a corrente de alimentação em uma zona de alimentação radial preferida (FZ) e mais de um quadrante azimutal (Q1, Q2, Q3, Q4);

A figura 8 é uma vista de topo seccional similar à figura 7, mas ilustrando um mecanismo alternativo para descarregar a corrente de alimentação no reator usando tubos baioneta, cada qual tendo uma pluralidade de pequenas aberturas de alimentação;

A figura 9 é uma vista isométrica de um sistema alternativo para introduzir a corrente de alimentação na zona de reação em múltiplas localizações verticalmente espaçadas sem exigir múltiplas penetrações do vaso, ilustrando particularmente que o sistema de distribuição de alimentação pode ser suportado pelo menos parcialmente no aspersor de oxidante;

A figura 10 é uma vista lateral do sistema de distribuição de alimentação de uma única penetração e aspersor de oxidante ilustrado na figura 9;

A figura 11 é uma vista de topo seccional feita ao longo da linha 11-11 na figura 10 e ilustrando adicionalmente o sistema de distribuição de alimentação de uma única penetração suportado no aspersor de oxidante;

A figura 12 é uma vista isométrica de um aspersor de oxidante alternativo que tem todas as aberturas de oxidante localizadas na base do elemento anular;

A figura 13 é uma vista de topo do aspersor de oxidante alternativo da figura 12;

A figura 14 é uma vista de base do aspersor de oxidante alternativo da figura 12, ilustrando particularmente a localização das aberturas de base para introduzir a corrente de oxidante na zona de reação;

A figura 15 é uma vista lateral seccional do aspersor de oxidante feita ao longo da linha 15-15 na figura 13, ilustrando particularmente a orientação das aberturas inferiores de oxidante;

A figura 16 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um vaso de desaeração interna próximo à saída inferior do reator;

A figura 17 é uma vista lateral seccional ampliada da parte inferior do reator de coluna de bolhas da figura 16 feita ao longo da linha 17- 17 na figura 18, ilustrando particularmente a configuração do vaso de desaeração interna posicionado na saída inferior do reator de coluna de bolhas;

A figura 18 é uma vista de topo seccional feita ao longo da linha 18-18 na figura 16, ilustrando particularmente um dispositivo antiturbilhonamento disposto no vaso de desaeração;

A figura 19 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um vaso de desaeração externa e ilustrando a maneira na qual uma parte da lama desaerada que sai pela base do vaso de desaeração pode ser usada para lavar a linha de remoção do estoque acoplada na base do reator;

A figura 20 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um vaso de desaeração interna/externa híbrido para separar a fase gasosa de um meio de reação extraído de uma localização lateral elevada no reator;

A figura 21 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um vaso de desaeração híbrido alternativo próximo à base do reator;

A figura 22 é uma vista lateral seccional ampliada da parte inferior do reator de coluna de bolhas da figura 21, ilustrando particularmente o uso de um aspersor de oxidante alternativo que emprega condutas de entrada que recebem a corrente de oxidante através da cabeça inferior do reator;

A figura 23 é uma vista lateral seccional ampliada similar à figura 22, ilustrando particularmente um mecanismo alternativo para introduzir a corrente de oxidante no reator por meio de uma pluralidade de aberturas na cabeça inferior do reator e, opcionalmente, que emprega chapas de colisão para distribuir mais uniformemente a corrente de oxidante no reator;

A figura 24 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas que emprega um conduta de fluxo interno para ajudar melhorar a dispersão de um composto oxidável pela recirculação de uma parte do meio de reação de uma parte superior do reator para uma parte inferior do reator;

A figura 25 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas que emprega um conduta de fluxo externo para ajudar melhorar a dispersão do composto oxidável pela recirculação de uma parte do meio de reação de uma parte superior do reator para uma parte inferior do reator;

A figura 26 é uma vista lateral seccional de um edutor horizontal que pode ser usado para melhorar a dispersão do composto oxidável em um reator de oxidação, ilustrando particularmente um edutor que usa alimentação de líquido que chega para extrair meio de reação para o edutor e

descarrega a mistura de alimentação e meio de reação em uma zona de reação a alta velocidade;

A figura 27 é uma vista lateral seccional de um edutor vertical que pode ser usado para melhorar a dispersão do composto oxidável em um reator de oxidação, ilustrando particularmente um edutor que combina a alimentação de líquido e gás de entrada e usa o fluido bifásico combinado para extrair meio de reação para o edutor e descarregar a mistura de alimentação de líquido, gás de entrada e meio de reação em uma zona de reação a alta velocidade;

A figura 28 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas contendo um meio de reação multifásico, ilustrando particularmente o meio de reação dividido teoricamente em 30 fatias horizontais de mesmo volume a fim de quantificar certos gradientes no meio de reação;

A figura 29 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas contendo um meio de reação multifásico, ilustrando particularmente primeiro e segundo volumes contínuos discretos de 20 porcento do meio de reação que têm concentrações de oxigénio e/ou taxas de consumo de oxigénio substancialmente diferentes;

A figura 30 é uma vista lateral de dois vasos de reação empilhados, com ou sem agitação mecânica opcional, contendo um meio de reação multifásico, ilustrando particularmente que os vasos contém colunas contínuas discretas de 20 porcento do meio de reação que têm concentrações de oxigénio e/ou taxas de consumo de oxigénio substancialmente diferentes;

A figura 31 é uma vista lateral de três vasos de reação lado a lado, com ou sem agitação mecânica opcional, contendo um meio de reação multifásico, ilustrando

particularmente que os vasos contém volumes contínuos discretos de 20 porcento do meio de reação que têm concentrações de oxigénio e/ou taxas de consumo de oxigénio substancialmente diferentes;

A figura 32 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas de velocidade escalonada que tem uma zona de reação inferior ampla e uma zona de reação superior estreita;

A figura 33 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com uma parede divisória vertical para adicionar área superficial vertical que faz contato com o meio de reação;

A figura 34 é uma vista seccional feita ao longo da linha 34-34 na figura 33, ilustrando particularmente que a parede divisória é um elemento plano que divide a zona de reação em duas seções substancialmente iguais;

A figura 35 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com a parede divisória vertical reduzida para adicionar área superficial vertical que faz contato com o meio de reação;

A figura 36 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com parede divisória vertical reduzida e curva para adicionar área superficial vertical que faz contato com o meio de reação;

A figura 37 é uma vista seccional feita ao longo da linha 37-37 na figura 36, ilustrando particularmente que a parede divisória vertical curva é um elemento com forma geral de S que divide uma parte da zona de reação em duas seções substancialmente iguais;

A figura 38 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um elemento interno vertical reduzido

para adicionar área superficial vertical que faz contato com o meio de reação;

A figura 39 é uma vista seccional feita ao longo da linha 39-39 na figura 38, ilustrando particularmente que o elemento interno vertical tem uma forma de "X" e as bordas do elemento interno não estendem-se por completo até a parede lateral do reator;

A figura 40 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com elementos internos verticais alternados configurados de forma diferente para adicionar área superficial vertical que faz contato com o meio de reação;

A figura 41 é uma vista seccional feita ao longo da linha 41-41 na figura 40, ilustrando particularmente uma configuração dos elementos verticais que têm uma forma de "X" e divide uma parte da zona de reação em quatro quadrantes substancialmente iguais;

A figura 42 é uma vista seccional feita ao longo da linha 42-42 na figura 40, ilustrando particularmente a outra configuração dos elementos verticais que divide uma parte da zona de reação em oito seções cuneiformes substancialmente iguais;

A figura 43 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com uma pluralidade de elementos internos de forma helicoidal para adicionar área superficial vertical que faz contato com o meio de reação;

A figura 44 é uma vista seccional feita ao longo da linha 44-44 na figura 43, ilustrando particularmente a forma de um dos elementos internos de forma helicoidal;

A figura 45 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com uma pluralidade de defletores, cada

qual compreendendo uma pluralidade de barras cilíndricas para entrar em contato com o meio de reação;

A figura 46 é uma vista isométrica ampliada dos defletores da figura 45, ilustrando particularmente a maneira na qual as barras cilíndricas de defletores adjacentes são rotacionadas 90 graus uma em relação à outra;

A figura 47 é uma vista seccional feita ao longo da linha 47-47 na figura 45, ilustrando particularmente um único dos defletores;

A figura 48 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com uma pluralidade de defletores, cada qual compreendendo uma pluralidade de elementos de seção em L para entrar em contato com o meio de reação;

A figura 49 é uma vista lateral ampliada dos defletores da figura 48, ilustrando particularmente a maneira na qual os elementos de seção em L de defletores adjacentes são rotacionadas 90 graus uns em relação aos outros;

A figura 50 é uma vista seccional feita ao longo da linha 50-50 na figura 48, ilustrando particularmente um único dos defletores;

A figura 51 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um único defletor em forma de diamante monolítico cilíndrico para entrar em contato com o meio de reação;

A figura 52 é uma vista lateral ampliada do defletor monolítico da figura 51;

A figura 53 é uma vista seccional feita ao longo da linha 53-53 na figura 51 e ilustrando a natureza cilíndrica do defletor monolítico;

As figuras 54A e 54B são vistas ampliadas de partículas de ácido tereftálico bruto (CTA) produzidas de acordo com uma forma de realização da presente invenção, ilustrando particularmente que cada partícula de CTA é a partícula de grande área superficial e baixa densidade, composta de uma pluralidade de subpartículas de CTA ligadas fracamente;

As figuras 55A e 55B são vistas ampliadas de um CTA produzido convencionalmente, ilustrando particularmente que a partícula de CTA convencional tem um maior tamanho de partícula, menor densidade e menor área superficial do que a partícula de CTA inventiva das figuras 54A e 54B;

A figura 56 é um fluxograma de processo simplificado de um processo da técnica anterior para fabricar ácido tereftálico purificado (PTA);

A figura 57 é um fluxograma de processo simplificado de um processo para fabricar PTA de acordo com uma forma de realização da presente invenção; e

A figura 58 é uma tabela que sumariza vários parâmetros operacionais de um reator de oxidação de coluna de bolhas, em que certos dos parâmetros operacionais foram ajustados de acordo com a descrição fornecida na seção Exemplos.

### **DESCRICAÇÃO DETALHADA**

Uma forma de realização da presente invenção está voltada para a oxidação parcial em fase líquida de um composto oxidável. Tal oxidação é preferivelmente realizada na fase líquida de um meio de reação multifásico contido em um ou mais reatores agitados. Reatores agitados adequados incluem, por exemplo, reatores agitados por bolhas (por exemplo, reatores de coluna de bolhas), reatores agitados mecanicamente (por exemplo, reatores de tanque de agitação contínua), e reatores agitados por fluxo (por exemplo,

reatores de jato). Em uma forma de realização da invenção, a oxidação em fase líquida é realizada em um único reator de coluna de bolhas.

Na forma aqui usada, o termo "reator de coluna de bolhas" deve denotar um reator para facilitar reações químicas em um meio de reação multifásico, em que agitação do meio de reação é provida basicamente pelo movimento ascendente de bolhas de gás através do meio de reação. Na forma aqui usada, o termo "agitação" deve denotar trabalho dissipado para o meio de reação causando fluxo e/ou mistura de fluido. Na forma aqui usada, os termos "maior parte", "basicamente" e "predominantemente" devem significar mais de 50 porcento. Na forma aqui usada, o termo "agitação mecânica" deve denotar agitação do meio de reação causada pelo movimento físico de elementos rígidos ou flexíveis contra ou dentro do meio de reação. Por exemplo, agitação mecânica pode ser provida por rotação, oscilação e/ou vibração de agitadores, pás, vibradores ou diafragmas acústicos internos localizados no meio de reação. Na forma aqui usada, o termo "agitação de fluxo" deve denotar agitação do meio de reação causada por injeção e/ou recirculação a alta velocidade de um ou mais fluidos no meio de reação. Por exemplo, agitação de fluxo pode ser provida por bicos, ejetores e/ou edutores.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, menos que cerca de 40 porcento da agitação do meio de reação no reator de coluna de bolhas durante oxidação são providos por agitação de fluxo e/ou mecânica, mais preferivelmente menos que cerca de 20 porcento da agitação são providos por agitação mecânica e/ou de fluxo e acima de tudo preferivelmente menos que 5 porcento da agitação são providos por agitação mecânica e/ou de fluxo. Preferivelmente, a quantidade de agitação mecânica e/ou de

fluxo conferida ao meio de reação multifásico durante oxidação é menos que cerca de 3 kilowatts por metro cúbico do meio de reação, mais preferivelmente menos que cerca de 2 kilowatts por metro cúbico e acima de tudo preferivelmente menos que 1 kilowatt por metro cúbico.

Referindo-se agora à figura 1, um reator de coluna de bolhas preferido 20 está ilustrado compreendendo uma carcaça do vaso 22 que tem uma seção de reação 24 e uma seção de desprendimento 26. A seção de reação 24 define uma zona de reação interna 28, enquanto a seção de desprendimento 26 define uma zona de desprendimento interna 30. Uma corrente de alimentação de fase predominantemente líquida é introduzida na zona de reação 28 por meio das entradas de alimentação 32a,b,c,d. Uma corrente de oxidante de fase predominantemente gasosa é introduzida na zona de reação 28 por meio de um aspersor de oxidante 34 localizado na parte inferior da zona de reação 28. A corrente de alimentação em fase líquida e a corrente de oxidante em fase gasosa cooperativamente formam um meio de reação multifásico 36 na zona de reação 28. O meio de reação multifásico 36 comprehende uma fase líquida e uma fase gasosa. Mais preferivelmente, o meio de reação multifásico 36 comprehende um meio trifásico que tem componentes de fase sólida, fase líquida e fase gasosa. O componente da fase sólida do meio de reação 36 preferivelmente precipita na zona de reação 28 em decorrência da reação de oxidação realizada na fase líquida do meio de reação 36. O reator de coluna de bolhas 20 inclui uma saída de lama 38 localizada próxima à base da zona de reação 28 e uma saída de gás 40 localizada próxima ao topo da zona de desprendimento 30. Um efluente de lama comprehendo componentes de fase líquida e fase sólida do meio de reação 36 é extraído da zona de reação 28 pela saída de lama 38, enquanto um efluente

predominantemente gasoso é extraído da zona de desprendimento 30 pela saída de gás 40.

A corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 por meio das entradas de alimentação 32a,b,c,d preferivelmente compreende um composto oxidável, um solvente e um sistema catalítico.

O composto oxidável presente na corrente de alimentação em fase líquida preferivelmente compreende pelo menos um grupo hidrocarbonila. Mais preferivelmente, o composto oxidável é um composto aromático. Ainda mais preferivelmente, o composto oxidável é um composto aromático com pelo menos um grupo hidrocarbonila anexado ou pelo menos um grupo hidrocarbonila substituído anexado ou pelo menos um heteroátomo anexado ou pelo menos uma função ácido carboxílico anexada (-COOH). Ainda mais preferivelmente, o composto oxidável é um composto aromático com pelo menos um grupo hidrocarbonila anexado ou pelo menos um grupo hidrocarbonila substituído anexado com cada grupo anexado compreendendo de 1 a 5 átomos de carbono. Também ainda mais preferivelmente, o composto oxidável é um composto aromático que tem exatamente dois grupos anexados, com cada grupo anexado compreendendo exatamente um átomo de carbono e consistindo de grupos metilo e/ou grupos metilo substituído e/ou no máximo um grupo ácido carboxílico. Ainda também mais preferivelmente, o composto oxidável é para-xileno, meta-xileno, para-tolualdeído, meta-tolualdeído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico e/ou acetaldeído. Acima de tudo preferivelmente, o composto oxidável é para-xileno.

Um "grupo hidrocarbonila", na forma aqui definida, é pelo menos um átomo de carbono que é ligado somente a átomos de hidrogénio ou a outros átomos de carbono. Um "grupo

"hidrocarbonila substituído", na forma aqui definida, é pelo menos um átomo de carbono ligado a pelo menos um heteroátomo e a pelo menos um átomo de hidrogénio. "Heteroátomos", na forma aqui definida, são todos átomos sem ser átomos de carbono e hidrogénio. Compostos aromáticos, na forma aqui definida, compreendem um anel aromático, preferivelmente tendo pelo menos 6 átomos de carbono, ainda mais preferivelmente tendo somente átomos de carbono como parte do anel. Exemplos adequados de tais anéis aromáticos incluem, mas sem limitações, benzeno, bifenilo, terfenila, naftaleno e outros anéis aromáticos fundidos a base de carbono.

Exemplos adequados do composto oxidável incluem hidrocarbonetos alifáticos (por exemplo, alcanos, alcanos ramificados, alcanos cílicos, alcenos alifáticos, alcenos ramificados e alcenos cílicos); aldeídos alifáticos (por exemplo, acetaldeído, propionaldeído, isobutiraldeído e n-butiraldeído); álcoois alifáticos (por exemplo, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol e isobutanol); cetonas alifáticos (por exemplo, dimetil cetona, etil metil cetona, dietil cetona e isopropil metil cetona); ésteres alifáticos (por exemplo, formato de metilo, acetato de metilo, acetato de etila); peróxidos alifáticos, perácidos e hidroperóxidos (por exemplo, hidroperóxido de t-butila, ácido peracético e hidroperóxido de di-t-butila); compostos alifáticos com grupos que são combinações das espécies alifáticas citadas e outros heteroátomos (por exemplo, compostos alifáticos compreendendo um ou mais segmentos moleculares de hidrocarbonetos, aldeídos, álcoois, cetonas, ésteres, peróxidos, perácidos e/ou hidroperóxidos em combinação com sódio, bromo, cobalto, manganés e zircónio); vários anéis de benzeno, anéis de naftaleno, bifenilos, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos hidrocarbilo anexados (por exemplo, tolueno, etilbenzeno,

isopropilbenzeno, n-propilbenzeno, neopentilbenzeno, para-xileno, meta- xileno, orto-xileno, todos isómeros de trimetilbenzenos, todos isómeros de tetrametilbenzenos, pentametilbenzeno, hexametilbenzeno, todos isómeros de etil-metilbenzenos, todos isómeros de dietilbenzenos, todos isómeros de etil- dimetilbenzenos, todos isómeros de dimetilnaftalenos, todos isómeros de etil- metilnaftalenos, todos isómeros de dietilnaftalenos todos isómeros de dimetilbifenilos, todos isómeros de etil-metilbifenilos e todos isómeros de dietilbifenilos, estilbeno e com um ou mais grupos hidrocarbilo anexados, fluoreno e com um ou mais grupos hidrocarbilo anexados, antraceno e com um ou mais grupos hidrocarbilo anexados, e difenilaetano e com um ou mais grupos hidrocarbilo anexados); vários anéis de benzeno, anéis de naftaleno, bifenilos, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos hidrocarbilo anexados e/ou um ou mais heteroátomos anexados, que podem ser conectados a outros átomos ou grupos de átomos (por exemplo, fenol, todos isómeros de metilfenóis, todos isómeros de dimetilfenóis, todos isómeros de naftóis, éter benzil metílico, todos isómeros de bromofenóis, bromobenzeno, todos isómeros de bromotoluenos incluindo alfa- bromotolueno, dibromobenzeno, naftaleno de cobalto e todos isómeros de bromobifenilos); vários anéis de benzeno, anéis de naftaleno, bifenilos, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos hidrocarbilo anexados e/ou um ou mais heteroátomos anexados e/ou um ou mais grupos hidrocarbilo substituído anexados (por exemplo, benzaldeído, todos isómeros de bromobenzaldeídos, todos isómeros de tolualdeídos bromados incluindo todos isómeros de alfa-bromotolualdeídos, todos isómeros de hidroxibenzaldeídos, todos isómeros de bromohidroxibenzaldeídos, todos isómeros de benzeno dicarboxaldeídos, todos isómeros de tricarboxaldeídos de

benzeno, para-tolualdeído, meta-tolualdeído, orto-tolualdeído, todos isómeros de tolueno dicarboxaldeídos, todos isómeros de tolueno tricarboxaldeídos, todos isómeros de tolueno tetracarboxaldeídos, todos isómeros de dimetilbenzeno dicarboxaldeídos, todos isómeros de dimetilbenzeno tricarboxaldeídos, todos isómeros de dimetilbenzeno tetracarboxaldeídos, todos isómeros de trimetilbenzeno tricarboxaldeídos, todos isómeros de etiltolualdeídos, todos isómeros de trimetilbenzeno dicarboxaldeídos, tetrametilbenzeno dicarboxaldeído, hidroximetil-benzeno, todos isómeros de hidroximetil-toluenos, todos isómeros de hidroximetil- bromotoluenos, todos isómeros de hidroximetil-tolualdeídos, todos isómeros de hidroximetil- bromotolualdeídos, hidroperóxido de benzilo, hidroperóxido de benzoila, todos isómeros de hidroperóxidos de tolil metilo e todos isómeros de hidroperóxidos de metilfenol metilo); vários anéis de benzeno, anéis de naftalenos, bifenilos, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos selecionados anexados, grupos selecionados significando grupos hidrocarbilos e/ou heteroátomos anexados e/ou grupo hidrocarbilo substituído e/ou grupos ácido carboxílico e/ou grupos ácido peróxi (por exemplo, ácido benzoico, ácido para-toluico, ácido meta-toluico, ácido orto-toluico, todos isómeros de ácidos etilbenzoicos, todos isómeros de ácidos propilbenzoicos, todos isómeros de ácidos butilbenzoicos, todos isómeros de ácidos pentilbenzoicos, todos isómeros de ácidos dimetilbenzoicos, todos isómeros de ácidos etilmetylbenzoicos, todos isómeros de ácidos trimetilbenzoicos, todos isómeros de ácidos tetrametylbenzoicos, ácido pentametylbenzoico, todos isómeros de ácidos dietilbenzoicos, todos isómeros de ácido benzeno dicarboxílicos, todos isómeros de ácidos benzeno tricarboxílicos, todos isómeros de ácidos metilbenzeno

dicarboxílicos, todos isómeros de ácidos dimetilbenzeno dicarboxílicos, todos isómeros de ácidos trimetilbenzeno carboxílicos, todos isómeros de ácidos bromobenzoicos, todos isómeros de ácidos dibromobenzoicos, todos isómeros de ácidos bromotoluicos incluindo ácidos alfa-bromotoluicos, ácido tolil acético, todos isómeros de ácidos hidroxibenzoicos, todos isómeros de ácidos hidroximetil-benzoicos, todos isómeros de ácidos hidroxitoluicos, todos isómeros de ácidos hidroximetil-toluico, todos isómeros de ácidos hidroximetil-benzeno dicarboxílicos, todos isómeros de ácidos hidroxibromobenzoicos, todos isómeros de ácidos hidroxibromotoluicos, todos isómeros de ácidos hidroximetil-bromobenzoico, todos isómeros de carbóxi benzaldeídos, todos isómeros de dicarbóxi benzaldeídos, ácido perbenzoico, todos isómeros de ácidos hidroperoximetil- benzoicos, todos isómeros de ácidos hidroperoximetil-hidroxibenzoico, todos isómeros de ácidos hidroperoxicarbonil-benzoico, todos isómeros de hidroperoxicarbonil-toluenos, todos isómeros de ácidos metilbifenil carboxílicos, todos isómeros de ácidos dimetilbifenil carboxílicos, todos isómeros de ácidos metilbifenil dicarboxílicos, todos isómeros de ácidos bifenil tricarboxílicos, todos isómeros de estileno com um ou mais grupos selecionados anexados, todos isómeros de fluorenona com um ou mais grupos selecionados anexados, todos isómeros de naftaleno com um ou mais grupos selecionados anexados, benzilo, todos isómeros de benzilo com um ou mais grupos selecionados anexados, benzofenona, todos isómeros de benzofenona com um ou mais grupos selecionados anexados, antraquinona, todos isómeros de antraquinona com um ou mais grupos selecionados anexados, todos isómeros de difeniletano com um ou mais grupos

selecionados anexados, benzocumarina e todos isómeros de benzocumarina com um ou mais grupos selecionados anexados).

Se o composto oxidável presente na corrente de alimentação em fase líquida for um composto normalmente sólido (isto é, é um sólido na temperatura e pressão padrões), é preferível que o composto oxidável seja substancialmente dissolvido no solvente quando introduzido na zona de reação 28. É preferível que o ponto de ebulação do composto oxidável à pressão atmosférica seja pelo menos cerca de 50 °C. Mais preferivelmente, o ponto de ebulação do composto oxidável é na faixa de cerca de 80 a cerca de 400 °C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 125 a 155 °C. A quantidade de composto oxidável presente na alimentação em fase líquida é preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 40 porcento em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 4 a cerca de 20 porcento em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 6 a 15 porcento em peso.

Nota-se agora que o composto oxidável presente na alimentação em fase líquida pode compreender uma combinação de dois ou mais produtos químicos oxidáveis diferentes. Esses dois ou mais materiais químicos diferentes podem ser alimentados misturados na corrente de alimentação em fase líquida ou podem ser alimentados separadamente em múltiplas correntes de alimentação. Por exemplo, um composto oxidável compreendendo para-xileno, meta-xileno, para-tolualdeído, ácido para-toluico e acetaldeído pode ser alimentado no reator por meio de uma única entrada ou em múltiplas entradas separadas.

O solvente presente na corrente de alimentação em fase líquida preferivelmente compreende um componente ácido e um componente água. O solvente é preferivelmente presente na corrente de alimentação em fase líquida a uma concentração

na faixa de cerca de 60 a cerca de 98 porcento em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 80 a cerca de 96 porcento em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 85 a 94 porcento em peso. O componente ácido do solvente é preferivelmente antes de mais nada ácido monocarboxílico de baixo peso molecular orgânico que tem 1-6 átomos de carbono, mais preferivelmente 2 átomos de carbono. Acima de tudo preferivelmente, o componente ácido do solvente é basicamente ácido acético. Preferivelmente, o componente ácido constitui pelo menos cerca de 75 porcento em peso do solvente, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 porcento em peso do solvente e acima de tudo preferivelmente 85 a 98 porcento em peso do solvente, com o equilíbrio sendo basicamente água. O solvente introduzido no reator de coluna de bolhas 20 pode incluir pequenas quantidades de impurezas tais como, por exemplo, para-tolualdeído, terefialdeído, 4-carboxibenzoaldeído (4-CBA), ácido benzoico, ácido para-toluico, aldeído para-toluico, ácido alfa-bromo-para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, poliaromáticos e/ou particulado suspenso. É preferível que a quantidade total de impurezas no solvente introduzidas no reator de coluna de bolhas 20 seja menor que cerca de 3 porcento em peso.

O sistema catalítico presente na corrente de alimentação em fase líquida é preferivelmente um sistema catalítico em fase líquida homogénea capaz de promover oxidação (incluindo oxidação parcial) do composto oxidável. Mais preferivelmente, o sistema catalítico compreende pelo menos um metal de transição multivalente. Também mais preferivelmente, o metal de transição multivalente compreende cobalto. Ainda mais preferivelmente, o sistema catalítico compreende cobalto e bromo. Acima de tudo preferivelmente, o sistema catalítico compreende cobalto, bromo e manganés.

Quando cobalto está presente no sistema catalítico, é preferível que a quantidade de cobalto presente na corrente de alimentação em fase líquida seja tal que a concentração de cobalto na fase líquida do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 300 a cerca de 6.000 partes por milhão em peso (ppm em peso), mais preferivelmente na faixa de cerca de 700 a cerca de 4.200 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1.200 a 3.000 ppm em peso. Quando bromo está presente no sistema catalítico, é preferível que a quantidade de bromo presente na corrente de alimentação em fase líquida seja tal que a concentração de bromo na fase líquida do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 300 a cerca de 5.000 ppm em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 600 a cerca de 4.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 900 a 3.000 ppm em peso. Quando manganés está presente no sistema catalítico, é preferível que a quantidade de manganés presente na corrente de alimentação em fase líquida seja tal que a concentração de manganés na fase líquida do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 20 a cerca de 1.000 ppm em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 40 a cerca de 500 ppm em peso, acima de tudo preferivelmente na faixa de 50 a 200 ppm em peso.

As concentrações do cobalto, bromo e/ou manganés na fase líquida do meio de reação 36, apresentadas anteriormente, são expressas com base na média ao longo do tempo e média no volume. Na forma aqui usada, o termo "média ao longo do tempo" deve denotar uma média de pelo menos 10 medições feitas igualmente em um período contínuo de pelo menos 100 segundos. Na forma aqui usada, o termo "média no volume" deve denotar uma média de pelo menos 10 medições feitas em um espaçamento tridimensional uniforme em um certo volume.

O rácio em peso de cobalto para bromo (Co:Br) no sistema catalítico introduzido na zona de reação 28 é preferivelmente na faixa de cerca de 0,25:1 a cerca de 4:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5:1 a cerca de 3:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,75:1 a 2:1. O rácio em peso de cobalto para manganés (Co:Mn) no sistema catalítico introduzido na zona de reação 28 é preferivelmente na faixa de cerca de 0,3:1 a cerca de 40:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5:1 a cerca de 30:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 10:1 a 25:1.

A corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 pode incluir pequenas quantidades de impurezas tais como, por exemplo, tolueno, etilbenzeno, para-tolualdeído, tereftaldeído, 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), ácido benzoico, ácido para-toluico, aldeído para-toluico, ácido alfa bromo para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, poliaromáticos e/ou particulado suspenso. Quando o reator de coluna de bolhas 20 é empregue para a produção de ácido tereftálico, meta-xileno e orto-xileno são também consideradas impurezas. É preferível que a quantidade total de impurezas na corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 seja menor que cerca de 3 porcento em peso.

Embora a figura 1 ilustre uma forma de realização onde o composto oxidável, o solvente e o sistema catalítico são misturados uns com os outros e introduzidos no reator de coluna de bolhas 20 como uma única corrente de alimentação, em uma forma de realização alternativa da presente invenção, o composto oxidável, o solvente e o catalisador podem ser introduzidos separadamente no reator de coluna de bolhas 20. Por exemplo, é possível alimentar uma corrente

de para-xileno puro no reator de coluna de bolhas 20 por meio de uma entrada separada da(s) entrada(s) do solvente e catalisador.

A corrente de oxidante de fase predominantemente gasosa introduzida no reator de coluna de bolhas 20 via aspersor de oxidante 34 compreende oxigénio molecular (O<sub>2</sub>). Preferivelmente, a corrente de oxidante compreende na faixa de cerca de 5 a cerca de 40 porcento em moles de oxigénio molecular, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 30 porcento em moles de oxigénio molecular e acima de tudo preferivelmente na faixa de 18 a 24 porcento em moles de oxigénio molecular. É preferível que o equilíbrio da corrente de oxidante seja compreendida basicamente de um gás ou gases, tais como nitrogénio, que são inertes à oxidação. Mais preferivelmente, a corrente de oxidante consiste essencialmente de oxigénio e nitrogénio molecular. Acima de tudo preferivelmente, a corrente de oxidante é ar seco que compreende cerca de 21 porcento em moles de oxigénio molecular e cerca de 78 a cerca de 81 porcento em moles de nitrogénio. Em uma forma de realização alternativa da presente invenção, a corrente de oxidante pode compreender oxigénio substancialmente puro.

Referindo-se novamente à figura 1, o reator de coluna de bolhas 20 é preferivelmente equipado com um distribuidor de refluxo 42 posicionado acima de uma superfície superior 44 do meio de reação 36. O distribuidor de refluxo 42 é operável para introduzir gotículas de uma corrente de refluxo de fase predominantemente líquida na zona de desprendimento 30 por qualquer mecanismo de formação de gotícula conhecido na técnica. Mais preferivelmente, o distribuidor de refluxo 42 produz uma aspersão de gotículas direcionada para baixo para a superfície superior 44 do meio de reação 36. Preferivelmente, esta aspersão de

gotículas para baixo afeta (isto é, compromete e influencia) pelo menos cerca de 50 porcento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de desprendimento 30. Mais preferivelmente, a aspersão de gotículas afeta pelo menos cerca de 75 porcento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de desprendimento 30. Acima de tudo preferivelmente, a aspersão de gotículas afeta pelo menos 90 porcento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de desprendimento 30. Esta aspersão de refluxo de líquido para baixo pode ajudar impedir formação de espuma na superfície superior 44 do meio de reação 36, ou acima dela, e pode também auxiliar no desencaixe de qualquer gotícula de líquido ou lama aprisionada no gás que move-se para cima que escoa em direção à saída de gás 40. Adicionalmente, o refluxo de líquido pode servir para reduzir a quantidade de particulados e potencialmente precipitar compostos (por exemplo, ácido benzoico, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido tereftálico dissolvidos e sais de metais catalisadores) que saem no efluente gasoso extraído da zona de desprendimento 30 pela saída de gás 40. Além do mais, a introdução de gotículas de refluxo na zona de desprendimento 30 pode, por meio de uma ação de destilação, ser usada para ajustar a composição do efluente gasoso extraído pela saída de gás 40.

A corrente de refluxo de líquido introduzido no reator de coluna de bolhas 20 por meio do distribuidor de refluxo 42 preferivelmente tem aproximadamente a mesma composição do componente solvente da corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 por meio das entradas de alimentação 32a,b,c,d. Assim, é preferível que a corrente de refluxo de líquido compreenda um componente ácido e água. O componente ácido da corrente de refluxo é preferivelmente a ácido monocarboxílico

orgânico de baixo peso molecular que tem 1-6 átomos de carbono, mais preferivelmente 2 átomos de carbono. Acima de tudo preferivelmente, o componente ácido da corrente de refluxo é ácido acético. Preferivelmente, o componente ácido constitui pelo menos cerca de 75 porcento em peso da corrente de refluxo, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 porcento em peso da corrente de refluxo e acima de tudo preferivelmente 85 a 98 porcento em peso da corrente de refluxo, com o equilíbrio sendo água. Em virtude da corrente de refluxo tipicamente ter substancialmente a mesma composição do solvente na corrente de alimentação em fase líquida, quando esta descrição referir-se ao "solvente total" introduzido no reator, tal "solvente total" deve incluir tanto a corrente de refluxo como a parte de solvente da corrente de alimentação.

Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que as correntes de alimentação, oxidante e refluxo sejam introduzidas de forma substancialmente contínua na zona de reação 28, enquanto as correntes efluentes de gás e lama são extraídas de forma substancialmente contínua da zona de reação 28. Na forma aqui usada, o termo "de forma substancialmente contínua" deve significar por um período de pelo menos 10 horas ininterruptas por menos que 10 minutos. Durante oxidação, é preferível que o composto oxidável (por exemplo, paraxileno) seja introduzido de forma substancialmente invariável na zona de reação 28 a uma taxa de pelo menos cerca de 8.000 quilogramas por hora, mais preferivelmente a uma taxa na faixa de cerca de 13.000 a cerca de 80.000 quilogramas por hora, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 18.000 a cerca de 50.000 quilogramas por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 22.000 a 30.000 quilogramas por hora. Embora seja em geral preferível que as vazões das correntes de alimentação, oxidante e refluxo

que chegam sejam substancialmente estacionárias, nota-se agora que uma forma de realização da presente invenção contempla pulsar a corrente de alimentação, oxidante e/ou refluxo a fim de melhorar a mistura e transferência de massa. Quando as correntes de alimentação, oxidante e/ou de refluxo que chegam são introduzidas de uma maneira pulsada, é preferível que suas vazões variem em cerca de 0 a cerca de 500 porcento em relação às vazões de estado estacionário aqui citadas, mais preferivelmente em cerca de 30 a cerca de 200 porcento de as vazões de estado estacionário aqui citadas e acima de tudo preferivelmente em 80 a 120 porcento das vazões de estado estacionário aqui citadas.

A velocidade de reação média espaço-tempo (STR) no reator de oxidação de coluna de bolhas 20 é definida como a massa do composto oxidável alimentado por unidade de volume do meio de reação 36 por unidade de tempo (por exemplo, quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico por hora). Em uso convencional, uma quantidade de composto oxidável não convertida ao produto tipicamente seria subtraída de uma quantidade de composto oxidável na corrente de alimentação antes do cálculo da STR. Entretanto, conversões e rendimentos tipicamente são altos para muitos dos compostos oxidáveis aqui preferidos (por exemplo, para-xileno), e é conveniente definir o termo aqui da maneira declarada anteriormente. Por motivos de custo de capital e inventário operacional, entre outros, em geral é preferível que a reação seja conduzida com uma alta STR. Entretanto, a condução da reação a STR cada vez mais alta pode afetar a qualidade ou rendimento da oxidação parcial. O reator de coluna de bolhas 20 é particularmente usado quando a STR do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) é na faixa de cerca de 25 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 400 quilogramas por metro cúbico por hora, mais preferivelmente na faixa de cerca de 30

quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 250 quilogramas por metro cúbico por hora, ainda mais preferivelmente de cerca de 35 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 150 quilogramas por metro cúbico por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 quilogramas por metro cúbico por hora a 100 quilogramas por metro cúbico por hora.

A STR de oxigénio no reator de oxidação de coluna de bolhas 20 é definida como o peso de oxigénio molecular consumido por unidade de volume do meio de reação 36 por unidade de tempo (por exemplo, quilogramas de oxigénio molecular consumido por metro cúbico por hora). Por motivos de custo de capital e consumo oxidativo de solvente, entre outros, em geral é preferível que a reação seja conduzida com uma alta STR de oxigénio. Entretanto, a condução da reação a uma STR de oxigénio cada vez mais alta finalmente reduz a qualidade ou rendimento da oxidação parcial. Sem se ater à teoria, parece que esta possibilidade diz respeito à taxa de transferência de oxigénio molecular da fase gasosa para o líquido na área superficial interfacial e daí para o líquido massivo. Uma STR de oxigénio muito alta possivelmente leva a um teor de oxigénio dissolvido muito baixo na fase líquida massiva do meio de reação.

A STR de oxigénio média global é aqui definida como o peso de todo oxigénio consumido em todo o volume do meio de reação 36 por unidade de tempo (por exemplo, quilogramas de oxigénio molecular consumidos por metro cúbico por hora). Reator de coluna de bolhas 20 é particularmente usado quando a STR de oxigénio média global for na faixa de cerca de 25 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 400 quilogramas por metro cúbico por hora, mais preferivelmente na faixa de cerca de 30 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 250 quilogramas por metro cúbico por hora,

ainda mais preferivelmente de cerca de 35 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 150 quilogramas por metro cúbico por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 quilogramas por metro cúbico por hora a 100 quilogramas por metro cúbico por hora.

Durante oxidação no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que a rácio da vazão de massa do solvente total (tanto da corrente de alimentação como de refluxo) para a vazão de massa do composto oxidável que entra na zona de reação 28 seja mantida na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 50:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5:1 a cerca de 40:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 7,5:1 a 25:1. Preferivelmente, a rácio da vazão de massa de solvente introduzido como parte da corrente de alimentação para a vazão de massa de solvente introduzido como parte da corrente de refluxo seja mantida na faixa de cerca de 0,5:1 para qualquer que seja a corrente de não refluxo, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5:1 a cerca de 4:1, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 2:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1.25:1 a 1.5:1.

Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que a corrente de oxidante seja introduzida no reator de coluna de bolhas 20 em uma quantidade que forneça oxigénio molecular que excede ligeiramente a demanda estequiométrica de oxigénio. A quantidade de oxigénio molecular em excesso exigido para melhores resultados com um composto oxidável particular afeta a economia geral da oxidação em fase líquida. Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que a rácio da vazão de massa da corrente de oxidante para a vazão de massa do composto orgânico oxidável (por exemplo, para-xileno) que entra no reator 20

seja mantida na faixa de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 10:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 2:1 a 6:1.

Referindo-se novamente à figura 1, as correntes de alimentação, oxidante e refluxo introduzidas no reator de coluna de bolhas 20 cooperativamente formam pelo menos uma parte do meio de reação multifásico 36. O meio de reação 36 é preferivelmente um meio trifásico compreendendo uma fase sólida, uma fase líquida, e uma fase gasosa. Conforme mencionado anteriormente, oxidação do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) ocorre predominantemente na fase líquida do meio de reação 36. Assim, a fase líquida do meio de reação 36 compreende oxigénio dissolvido e o composto oxidável. A natureza exotérmica da reação de oxidação que ocorre no reator de coluna de bolhas 20 faz com que uma parte do solvente (por exemplo, ácido acético e água) introduzido por meio das entradas de alimentação 32a,b,c,d ferva/vaporize. Assim, a fase gasosa do meio de reação 36 no reator 20 é formada basicamente de solvente evaporado e uma parte não dissolvida não reagida da corrente de oxidante. Certos reatores de oxidação da técnica anterior empregam tubos/aletas de troca de calor para aquecer ou resfriar o meio de reação. Entretanto, tais estruturas de troca de calor podem ser indesejáveis no reator e processo inventivo aqui descritos. Assim, é preferível que o reator de coluna de bolhas 20 não inclua substancialmente nenhuma superfície que faça contato com o meio de reação 36 e apresente um fluxo de calor médio ao longo do tempo superior a 30.000 watts por metro quadrado.

A concentração de oxigénio dissolvido na fase líquida do meio de reação 36 é um equilíbrio dinâmico entre a taxa de transferência de massa da fase gasosa e a taxa de consumo reativo na fase líquida (isto é, ela não é estabelecida

simplesmente pela pressão parcial de oxigénio molecular na fase gasosa de suprimento, embora isto seja um fator na taxa de suprimento de oxigénio dissolvido e afete a concentração superior limite de oxigénio dissolvido). A quantidade de oxigénio dissolvido varia localmente, sendo maior próxima às interfaces de bolhas. Globalmente, a quantidade de oxigénio dissolvido depende do equilíbrio de fatores de suprimento e demanda em diferentes regiões do meio de reação 36. Temporariamente, a quantidade de oxigénio dissolvido depende da uniformidade da mistura gás e líquido em relação às taxas de consumo de produtos químicos. Durante o projeto para casar devidamente o suprimento e demanda de oxigénio dissolvido na fase líquida do meio de reação 36, é preferível que a concentração de oxigénio média ao longo do tempo e média no volume na fase líquida do meio de reação 36 seja mantida acima de cerca de 1 ppm molar, mais preferivelmente na faixa de cerca de 4 a cerca de 1.000 ppm molar, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 8 a cerca de 500 ppm molar e acima de tudo preferivelmente na faixa de 12 a 120 ppm molar.

A reação de oxidação em fase líquida realizada no reator de coluna de bolhas 20 é preferivelmente uma reação de precipitação que gera sólidos. Mais preferivelmente, a oxidação em fase líquida realizada no reator de coluna de bolhas 20 faz com que pelo menos cerca de 10 porcento em peso do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) introduzido na zona de reação 28 formem um composto sólido (por exemplo, partículas de ácido tereftálico bruto) no meio de reação 36. Ainda mais preferivelmente, a oxidação em fase líquida faz com que pelo menos cerca de 50 porcento em peso do composto oxidável formem um composto sólido no meio de reação 36. Acima de tudo preferivelmente, a oxidação em fase líquida faz com que pelo menos 90 porcento em peso do composto oxidável formem um composto sólido no

meio de reação 36. É preferível que a quantidade total de sólidos no meio de reação 36 seja maior que cerca de 3 porcento em peso com base na média ao longo do tempo e média no volume. Mais preferivelmente, a quantidade total de sólidos no meio de reação 36 é mantida na faixa de cerca de 5 a cerca de 40 porcento em peso, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 35 porcento em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 30 porcento em peso. É preferível que uma parte substancial do produto da oxidação (por exemplo, ácido tereftálico) produzido no reator de coluna de bolhas 20 esteja presente no meio de reação 36 como sólidos, ao contrário de permanecer dissolvida na fase líquida do meio de reação 36. A quantidade do produto da oxidação da fase sólida presente no meio de reação 36 é preferivelmente pelo menos cerca de 25 porcento em peso do produto da oxidação total (fase sólida e líquida) no meio de reação 36, mais preferivelmente pelo menos cerca de 75 porcento em peso do produto da oxidação total no meio de reação 36 e acima de tudo preferivelmente pelo menos 95 porcento em peso do produto da oxidação total no meio de reação 36. As faixas numéricas providas anteriormente para a quantidade de sólidos no meio de reação 36 aplicam-se a operação substancialmente de estado estacionário da coluna de bolhas 20 por um período de tempo substancialmente contínuo, não na partida, parada, ou operação subideal do reator de coluna de bolhas 20. A quantidade de sólidos no meio de reação 36 é determinada por um método gravimétrico. Neste método gravimétrico, uma parte representativa de lama é extraída do meio de reação e pesada. Em condição que efetivamente mantém a divisão sólido-líquido geral presente no meio de reação, líquido livre é removido da parte de sólidos por sedimentação ou filtração, efetivamente sem perda de sólidos precipitados e com menos que cerca de 10

porcento da massa de líquido inicial permanecendo com a parte de sólidos. O líquido remanescente nos sólidos é evaporado até a secura, efetivamente sem sublimação de sólidos. A parte remanescente de sólidos é pesada. O rácio do peso da parte de sólidos para o peso da parte original de lama é a fração de sólidos, tipicamente expressa como uma percentagem.

A reação de precipitação realizada no reator de coluna de bolhas 20 pode causar formação de depósitos (isto é, acúmulo de sólidos) na superfície de estruturas rígidas que fazem contato com meio de reação 36. Assim, em uma forma de realização da presente invenção, é preferível que o reator de coluna de bolhas 20 não inclua substancialmente nenhuma estrutura de troca de calor, agitação ou deflexão interna na zona de reação 28 em virtude de tais estruturas serem propensas à formação de depósitos. Se estruturas internas estiverem presentes na zona de reação 28, é desejável evitar estruturas internas que tem superfícies externas que incluem uma quantidade significativa de área superficial plana voltada para cima em virtude de tais superfícies planas voltadas para cima serem altamente propensas à formação de depósitos. Assim, se qualquer estrutura interna estiver presente na zona de reação 28, é preferível que menos que cerca de 20 porcento da área superficial total exposta voltada para cima de tais estruturas internas sejam formados por superfícies substancialmente planas inclinadas menos que cerca de 15 graus em relação à horizontal.

Referindo-se novamente à figura 1, a configuração física do reator de coluna de bolhas 20 ajuda promover uma oxidação otimizada do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) com mínima geração de impurezas. É preferível que a seção de reação alongada 24 da carcaça do vaso 22 inclua um corpo principal substancialmente cilíndrico 46 e uma cabeça

inferior 48. A extremidade superior da zona de reação 28 é definida por um plano horizontal 50 que estende-se através do topo do corpo principal cilíndrico 46. Uma extremidade inferior 52 da zona de reação 28 é definida pela superfície interna mais baixa da cabeça inferior 48. Tipicamente, a extremidade inferior 52 da zona de reação 28 fica localizada próxima abertura para saída de lama 38. Assim, a zona de reação alongada 28 definida no reator de coluna de bolhas 20 tem um comprimento máximo "L" medido da extremidade superior 50 até a extremidade inferior 52 da zona de reação 28 ao longo do eixo de alongamento do corpo principal cilíndrico 46. O comprimento "L" da zona de reação 28 é preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 100 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 20 a cerca de 75 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 25 a 50 metros. A zona de reação 28 tem um diâmetro máximo (largura) "D" que é tipicamente igual ao diâmetro interno máximo do corpo principal cilíndrico 46. O diâmetro máximo "D" da zona de reação 28 é preferivelmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 12 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 10 metros, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 3,1 a cerca de 9 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 8 metros. Em uma forma de realização preferida da presente invenção, a zona de reação 28 tem um rácio comprimento-para-diâmetro "L:D" na faixa de cerca de 6:1 a cerca de 30:1. Ainda mais preferivelmente, a zona de reação 28 tem um rácio L:D na faixa de cerca de 8:1 a cerca de 20:1. Acima de tudo preferivelmente, a zona de reação 28 tem um rácio L:D na faixa de 9:1 a 15:1.

Conforme discutido anteriormente, a zona de reação 28 do reator de coluna de bolhas 20 recebe meio de reação multifásico 36. O meio de reação 36 tem a extremidade inferior coincidente com a extremidade inferior 52 da zona

de reação 28 e a extremidade superior localizada na superfície superior 44. A superfície superior 44 do meio de reação 36 é definida ao longo de um plano horizontal que corta a zona de reação 28 em uma localização vertical onde os conteúdos da zona de reação 28 muda de um estado de fase gasosa contínua para um estado de fase líquida contínua. A superfície superior 44 é preferivelmente posicionada na localização vertical onde a retenção de gás média ao longo do tempo de uma fatia horizontal final dos conteúdos da zona de reação 28 é 0,9.

O meio de reação 36 tem uma altura máxima "H" medida entre suas extremidades superior e inferior. A largura máxima "W" do meio de reação 36 é tipicamente igual ao diâmetro máximo "D" do corpo principal cilíndrico 46. Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que H seja mantida em cerca de 60 a cerca de 120 porcento de L, mais preferivelmente cerca de 80 a cerca de 110 porcento de L e acima de tudo preferivelmente 85 a 100 porcento de L. Em uma forma de realização preferida da presente invenção, o meio de reação 36 tem um rácio altura para largura "H:W" maior que cerca de 3:1. Mais preferivelmente, o meio de reação 36 tem um rácio H: W na faixa de cerca de 7:1 a cerca de 25:1. Ainda mais preferivelmente, o meio de reação 36 tem um rácio H: W na faixa de cerca de 8:1 a cerca de 20:1. Acima de tudo preferivelmente, o meio de reação 36 tem um rácio H: W na faixa de 9:1 a 15:1. Em uma forma de realização da invenção, L=H e D=W são tais que várias dimensões ou relações aqui apresentadas para L e D também se aplicam a H e W, e vice-versa.

As relações L:D e H:W relativamente altas providenciadas de acordo com uma forma de realização da invenção podem contribuir para diversas vantagens importantes do sistema

inventivo. Conforme discutido com mais detalhes a seguir, verificou-se que maiores relações L:D e H:W, bem como certos outros recursos discutidos a seguir, podem promover gradientes verticais benéficos nas concentrações de oxigénio molecular e/ou o composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação 36. Ao contrário da sabedoria convencional, que favoreceria um meio de reação com concentrações relativamente uniformes, verificou-se que o estágio vertical das concentrações do oxigénio e/ou do composto oxidável favorece uma reação de oxidação mais efetiva e económica. A minimização das concentrações de oxigénio e composto oxidável próximas ao topo do meio de reação 36 pode ajudar a evitar a perda de oxigénio não reagido e composto oxidável não reagido através da saída de gás superior 40. Entretanto, se as concentrações de composto oxidável e oxigénio não reagido forem baixas no meio de reação 36, então a taxa e/ou seletividade de oxidação são reduzidas. Assim, é preferível que as concentrações de oxigénio molecular e/ou o composto oxidável sejam significativamente mais altas próximas à base do meio de reação 36 do que próximas ao topo do meio de reação 36.

Além do mais, altas relações L:D e H: W fazem com que a pressão na base do meio de reação 36 seja substancialmente mais alta que a pressão no topo do meio de reação 36. Este gradiente de pressão vertical é um resultado da altura e densidade do meio de reação 36. Uma vantagem deste gradiente de pressão vertical é que a elevada pressão na base do vaso favorece uma maior solubilidade do oxigénio e transferência de massa do que de outra forma seria obtido a temperaturas e colunas de pressão equiparáveis em reatores mais rasos. Assim, a reação de oxidação pode ser realizada temperaturas mais baixas do que seria necessário em um vaso mais raso. Quando reator de coluna de bolhas 20 é usado

para a oxidação parcial de para-xileno em ácido tereftálico bruto (CTA), a capacidade de operar a temperaturas de reação mais baixas com taxas de transferência de massa de oxigénio iguais ou melhores apresenta inúmeras vantagens. Por exemplo, oxidação a baixa temperatura de para-xileno reduz a quantidade de solvente queimado durante a reação. Conforme discutido com mais detalhes a seguir, oxidação a baixa temperatura também favorece a formação de pequenas partículas de CTA facilmente dissolvidas, fracamente ligadas, de grande área superficial, que podem ser submetidas a técnicas de purificação mais económicas do que grandes partículas de CTA densas, de baixa área superficial produzidas por processos de oxidação convencionais a altas temperaturas.

Durante oxidação em reator 20, é preferível que a temperatura média ao longo do tempo e média no volume do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 125 a cerca de 200 °C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 140 a cerca de 180 °C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 150 a 170 °C. A pressão manométrica no topo acima do meio de reação 36 é preferivelmente mantida na faixa de cerca de 1 a cerca de 20 bar (bar man.), mais preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 12 bar man. e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 8 bar man.. Preferivelmente, a diferença de pressão entre o topo do meio de reação 36 e a base do meio de reação 36 é na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 5 bar, mais preferivelmente a diferença de pressão é na faixa de cerca de 0,7 a cerca de 3 bar e acima de tudo preferivelmente a diferença de pressão é 1 a 2 bar. Embora seja em geral preferível que a pressão no topo acima do meio de reação 36 seja mantida em um valor relativamente constante, uma forma de realização da presente invenção contempla pulsar a pressão no topo para favorecer uma melhor mistura e/ou

transferência de massa no meio de reação 36. Quando a pressão no topo é pulsada, é preferível que as pressões pulsadas variem entre cerca de 60 a cerca de 140 porcento da pressão no topo no estado estacionário aqui citadas, mais preferivelmente entre cerca de 85 e cerca de 115 porcento da pressão no topo no estado estacionário aqui citadas e acima de tudo preferivelmente entre 95 e 105 porcento da pressão no topo no estado estacionário aqui citada.

Uma vantagem adicional da alta rácio L:D da zona de reação 28 é que ela pode contribuir para um aumento na velocidade superficial média do meio de reação 36. O termo "velocidade superficial" e "velocidade superficial do gás", na forma aqui usada com referência ao meio de reação 36, devem denotar a vazão volumétrica da fase gasosa do meio de reação 36 em uma elevação no reator dividida pela área seccional transversal horizontal do reator nessa elevação. A maior velocidade superficial provida pela alta rácio L:D da zona de reação 28 pode promover uma mistura localizada e aumentar a retenção de gás do meio de reação 36. As velocidades superficiais médias no tempo do meio de reação 36 a um quarto da altura, metade da altura e/ou três quartos da altura do meio de reação 36 são preferivelmente maiores que cerca de 0,3 metros por segundo, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,8 a cerca de 5 metros por segundo, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,9 a cerca de 4 metros por segundo e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1 a 3 metros por segundo.

Referindo-se novamente à figura 1, a seção de desprendimento 26 do reator de coluna de bolhas 20 é simplesmente uma parte alargada da carcaça do vaso 22 localizada imediatamente acima da seção de reação 24. A seção de desprendimento 26 reduz a velocidade da fase

gasosa que escoa para cima no reator de coluna de bolhas 20 à medida que a fase gasosa sobe acima da superfície superior 44 do meio de reação 36 e aproxima-se da saída de gás 40. Esta redução na velocidade ascendente da fase gasosa ajuda facilitar a remoção de líquidos e/ou sólidos aprisionados na fase gasosa que escoa para cima e reduz assim a perda indesejável de certos componentes presentes na fase líquida do meio de reação 36.

A seção de desprendimento 26 preferivelmente inclui uma parede de transição no geral troncocónica 54, uma parede lateral ampla no geral cilíndrica 56, e uma cabeça superior 58. A extremidade inferior estreita da parede de transição 54 é acoplada no topo do corpo principal cilíndrico 46 de seção de reação 24. A extremidade superior larga da parede de transição 54 é acoplada na base da parede lateral ampla 56. É preferível que parede de transição 54 estenda-se para cima e para fora de sua extremidade inferior estreita em um ângulo na faixa de cerca de 10 a cerca de 70 graus em relação à vertical, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 50 graus em relação à vertical e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 45 graus em relação à vertical. A parede lateral ampla 56 tem um diâmetro máximo "X" que é em geral maior que o diâmetro máximo "D" de seção de reação 24, embora, quando a parte superior de seção de reação 24 tem um menor diâmetro que o diâmetro máximo geral da seção de reação 24, então X pode ser realmente menor que D. Em uma forma de realização preferida da presente invenção, a razão do diâmetro da parede lateral ampla 56 para o diâmetro máximo da seção de reação 24 "X:D" é na faixa de cerca de 0,8:1 a cerca de 4:1, acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,1:1 a 2:1. A cabeça superior 58 é acoplada no topo da parede lateral ampla 56. A cabeça superior 58 é preferivelmente um elemento de cabeça no geral elíptico que define uma abertura central que permite

que gás escape da zona de desprendimento 30 pela saída de gás 40. Alternativamente, a cabeça superior 58 pode ser de qualquer forma, incluindo cónica. A zona de desprendimento 30 tem uma altura máxima "Y" medida do topo 50 da zona de reação 28 até a parte mais superior da zona de desprendimento 30. O rácio do comprimento da zona de reação 28 para a altura da zona de desprendimento 30 "L:Y" é preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 24:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 20:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4:1 a 16:1.

Referindo-se agora às figuras 1-5, a localização e configuração do aspersor de oxidante 34 serão agora discutidas com mais detalhes. As figuras 2 e 3 mostram que o aspersor de oxidante 34 pode incluir um elemento anular 60, um elemento transversal 62, e um par de condutas de entrada de oxidante 64a,b. Convenientemente, esses condutas de entrada de oxidante 64a,b podem entrar no vaso em uma elevação acima do elemento anular 60 e em seguida virar para baixo conforme mostrado nas figuras 2 e 3. Alternativamente, um conduta de entrada de oxidante 64a,b pode entrar no vaso abaixo do elemento anular 60 ou aproximadamente no mesmo plano horizontal que o elemento anular 60. Cada conduta de entrada de oxidante 64a,b inclui uma primeira extremidade acoplada a uma respetiva entrada de oxidante 66a,b formada na carcaça do vaso 22 e uma segunda extremidade acoplada fluidicamente no elemento anular 60. O elemento anular 60 é preferivelmente formado de condutas, mais preferivelmente de uma pluralidade de seções de conduta retas e acima de tudo preferivelmente uma pluralidade de seções de tubos retas, acopladas rigidamente uma na outra para formar um anel poligonal tubular. Preferivelmente, o elemento anular 60 é formado de pelo menos 3 seções de tubos retas, mais preferivelmente 6 a 10

seções de tubos e acima de tudo preferivelmente 8 seções de tubos. Dessa maneira, quando o elemento anular 60 é formado de 8 seções de tubos, ele tem uma configuração no geral octogonal. O elemento transversal 62 é preferivelmente formado de uma seção de tubos substancialmente reta que é acoplada fluidicamente nas seções de tubos opostas, e estende-se diagonalmente entre as mesmas, do elemento anular 60. A seção de tubos usada para o elemento transversal 62 preferivelmente tem substancialmente o mesmo diâmetro das seções de tubos usadas para formar o elemento anular 60. É preferível que as seções de tubos que constituem os condutas de entrada de oxidante 64a,b, elemento anular 60, e elemento transversal 62 tenham um diâmetro nominal maior que cerca de 0,1 metro, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 2 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,25 a 1 metro. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 3, o elemento anular 60 e o elemento transversal 62 apresentam cada qual uma pluralidade de aberturas superiores de oxidante 68 para descarregar a corrente de oxidante para cima na zona de reação 28. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 4, o elemento anular 60 e/ou o elemento transversal 62 podem apresentar uma ou mais aberturas inferiores de oxidante 70 para descarregar a corrente de oxidante para baixo na zona de reação 28. Aberturas inferiores de oxidante 70 podem também ser usadas para descarregar líquidos e/ou sólidos que podem penetrar no elemento anular 60 e/ou elemento transversal 62. A fim de impedir que sólidos acumulem-se dentro do aspersor de oxidante 34, uma corrente de líquido pode passar contínua ou periodicamente pelo aspersor 34 para lavar qualquer sólido acumulado.

Referindo-se novamente às figuras 1-4, durante a oxidação no reator de coluna de bolhas 20, correntes de oxidantes

são forçadas pela entrada de oxidantes 66a,b e nos condutas de entrada de oxidante 64a,b, respetivamente. As correntes de oxidantes são então transportadas via condutas de entrada de oxidante 64a,b para o elemento anular 60. Uma vez que a corrente de oxidante entra no elemento anular 60, a corrente de oxidante é distribuída por todos os volumes internos do elemento anular 60 e do elemento transversal 62. A corrente de oxidante é então forçada para fora do aspersor de oxidante 34 e para a zona de reação 28 pelas aberturas de oxidante superiores e inferiores 68, 70 do elemento anular 60 e do elemento transversal 62.

As saídas das aberturas superiores de oxidante 68 são espaçadas lateralmente umas das outras e são posicionadas substancialmente na mesma elevação na zona de reação 28. Assim, as saídas das aberturas superiores de oxidante 68 são em geral localizadas ao longo de um plano substancialmente horizontal definido pelo topo do aspersor de oxidante 34. As saídas das aberturas inferiores de oxidante 70 são espaçadas lateralmente uma da outra e são posicionadas substancialmente na mesma elevação na zona de reação 28. Assim, as saídas das aberturas inferiores de oxidante 70 são em geral localizadas ao longo de um plano substancialmente horizontal definido pela base do aspersor de oxidante 34.

Em uma forma de realização da presente invenção, o aspersor de oxidante 34 tem pelo menos cerca de 20 aberturas superiores de oxidante 68 formadas nele. Mais preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa de cerca de 40 a cerca de 800 aberturas superiores de oxidante nelas formadas. Acima de tudo preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa de 60 a 400 aberturas superiores de oxidante 68 formadas nele. O aspersor de oxidante 34 preferivelmente tem pelo menos cerca de 1

abertura inferior de oxidante 70 formada nele. Mais preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa de cerca de 2 a cerca de 40 aberturas inferiores de oxidante 70 formadas nele. Acima de tudo preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa de 8 a 20 aberturas inferiores de oxidante 70 formadas nele. O rácio do número das aberturas superiores de oxidante 68 para aberturas inferiores de oxidante 70 no aspersor de oxidante 34 é preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 100:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5:1 a cerca de 25:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 8:1 a 15:1. Os diâmetros substancialmente de todas as aberturas superiores e inferiores de oxidante 68, 70 são de preferência substancialmente os mesmos, para que a razão da vazão volumétrica da corrente de oxidante para fora das aberturas superiores e inferiores 68, 70 sejam substancialmente as mesmas das relações, dadas anteriormente, para o número relativo das aberturas superiores e inferiores de oxidante 68, 70.

A figura 5 ilustra a direção de descarga de oxidante pelas aberturas superior e inferior de oxidante 68, 70. Com referência às aberturas superiores de oxidante 68, é preferível que pelo menos uma parte das aberturas superiores de oxidante 68 descarregue a corrente de oxidante em um ângulo "A" que é assimétrico em relação à vertical. É preferível que a percentagem das aberturas superiores de oxidante 68 que são assimétricas em relação à vertical no ângulo "A" fique na faixa de cerca de 30 a cerca de 90 porcento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 50 a cerca de 80 porcento, ainda mais preferivelmente na faixa de 60 a 75 porcento e acima de tudo preferivelmente cerca de 67 porcento. O ângulo "A" é preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 60 graus, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 45

graus e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 30 graus. Tal como para as aberturas inferiores de oxidante 70, é preferível que substancialmente todas as aberturas inferiores de oxidante 70 fiquem localizadas próximas à parte mais da base do elemento anular 60 e/ou elemento transversal 62. Assim, qualquer líquido e/ou sólido que possa ter entrado não intencionalmente no aspersor de oxidante 34 pode ser facilmente descarregado do aspersor de oxidante 34 pelas aberturas inferiores de oxidante 70. Preferivelmente, as aberturas inferiores de oxidante 70 descarregam uma corrente de oxidante para baixo em um ângulo substancialmente vertical. Com propósitos desta descrição, uma abertura superior de oxidante pode ser qualquer abertura que descarregue uma corrente de oxidante em uma direção no geral para cima (isto é, em um ângulo acima da horizontal), e uma abertura inferior de oxidante pode ser qualquer abertura que descarregue uma corrente de oxidante em uma direção no geral para baixo (isto é, em um ângulo abaixo da horizontal).

Em muitos reatores de coluna de bolhas convencionais contendo um meio de reação multifásico, substancialmente todo o meio de reação localizado abaixo do aspersor de oxidante (ou outro mecanismo para introduzir a corrente de oxidante na zona de reação) tem um valor de retenção de gás muito baixo. Como é conhecido na técnica, "retenção de gás" é simplesmente a fração volumétrica de um meio multifásico que está no estado gasoso. Zonas de baixa retenção de gás em um meio podem também ser referidas como zonas "não aeradas". Em muitos reatores de coluna de bolhas de lama convencionais, uma parte significativa do volume total do meio de reação fica localizada abaixo do aspersor de oxidante (ou outro mecanismo para introduzir a corrente de oxidante na zona de reação). Assim, uma parte significativa

do meio de reação presente na base de reatores convencionais de coluna de bolhas não é aerada.

Verificou-se que a minimização da quantidade de zonas não aeradas em um meio de reação submetido a oxidação em um reator de coluna de bolhas pode minimizar a geração de certos tipos de impurezas indesejáveis. Zonas não aeradas de um meio de reação contêm relativamente poucas bolhas oxidantes. Este pequeno volume de bolhas oxidantes reduz a quantidade de oxigénio molecular para dissolução na fase líquida do meio de reação. Assim, a fase líquida em uma zona não aerada do meio de reação tem concentração de oxigénio molecular relativamente baixa. Essas zonas não aeradas desnutridas em oxigénio do meio de reação têm a tendência de promover reações laterais, em vez de a reação de oxidação desejada. Por exemplo, quando para-xileno é parcialmente oxidado para formar ácido tereftálico, a disponibilidade insuficiente de oxigénio na fase líquida do meio de reação pode causar a formação de quantidades indesejavelmente altas de ácido benzoico e anéis aromáticos acoplados, notavelmente incluindo moléculas coloridas altamente indesejáveis conhecidas como fluorenonas e antraquinonas.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, a oxidação em fase líquida é realizada a um reator de coluna de bolhas configurado e operado de uma maneira tal que a fração volumétrica do meio de reação com baixos valores de retenção de gás seja minimizada. Esta minimização de zonas não aeradas pode ser quantificada dividindo teoricamente todo o volume do meio de reação em 2.000 fatias horizontais discretas de volume uniforme. Com a exceção das fatias horizontais mais altas e mais baixa, cada fatia horizontal é um volume discreto delimitado nos seus lados pela parede lateral do reator e delimitado no

seu topo e base por planos horizontais imaginários. A fatia horizontal mais alta é delimitada na sua base por um plano horizontal imaginário e no seu topo pela superfície superior do meio de reação. A fatia horizontal mais baixa é delimitada no seu topo por um plano horizontal imaginário e na sua base pela extremidade inferior do vaso. Uma vez que o meio de reação tenha sido dividido teoricamente em 2.000 fatias horizontais discretas de mesmo volume, a retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume de cada fatia horizontal pode ser determinada. Quando este método de quantificar a quantidade de zonas não aeradas é empregue, é preferível que o número de fatias horizontais com a retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume menor que 0,1 seja menor que 30, mais preferivelmente menor que 15, ainda mais preferivelmente menor que 6, até mesmo mais preferivelmente menor que 4 e acima de tudo preferivelmente menor que 2. É preferível que o número de fatias horizontais com uma retenção de gás menor que 0,2 seja menor que 80, mais preferivelmente menor que 40, ainda mais preferivelmente menor que 20, até mesmo mais preferivelmente menor que 12 e acima de tudo preferivelmente menor que 5. É preferível que o número de fatias horizontais com uma retenção de gás menor que 0,3 seja menor que 120, mais preferivelmente menor que 80, ainda mais preferivelmente menor que 40, até mesmo mais preferivelmente menor que 20 e acima de tudo preferivelmente menor que 15.

Referindo-se novamente às figuras 1 e 2, verificou-se que o posicionamento do aspersor de oxidante 34 inferior na zona de reação 28 proporciona diversas vantagens, incluindo redução da quantidade de zonas não aeradas no meio de reação 36. Dada uma altura "H" do meio de reação 36, um comprimento "L" da zona de reação 28 e um diâmetro máximo "D" da zona de reação 28, é preferível que a maior parte

(isto é, >50 porcento em peso) da corrente de oxidante seja introduzida na zona de reação 28 acerca de 0,025H, 0,022L e/ou 0,25 D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, uma grande parte da corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28 acerca de 0,02H, 0,018L e/ou 0,2D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, uma grande parte da corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28 em 0,015H, 0,013L e/ou 0,15D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28.

Na forma de realização ilustrada na figura 2, a distância vertical "Y<sub>1</sub>" entre extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e a saída da aberturas superiores de oxidante 68 do aspersor de oxidante 34 é menor que cerca de 0,25H, 0,022L e/ou 0,25D, para que substancialmente toda a corrente de oxidante entre na zona de reação 28 acerca de 0,25H, 0,022L e/ou 0,25D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, Y<sub>1</sub> é menor que cerca de 0,02H, 0,018L e/ou 0,2D. Acima de tudo preferivelmente, Y<sub>1</sub> é menor que 0,015H, 0,013L e/ou 0,15D, mas mais de 0,005H, 0,004L e/ou 0,06D. A figura 2 ilustra uma linha tangente 72 na localização onde a borda inferior do corpo principal cilíndrico 46 da carcaça do vaso 22 une-se com borda superior da cabeça inferior elíptica 48 da carcaça do vaso 22. Alternativamente, a cabeça inferior 48 pode ser de qualquer forma, incluindo cónica, e a linha tangente é ainda definida como a borda inferior do corpo principal cilíndrico 46. A distância vertical "Y<sub>2</sub>" entre a linha tangente 72 e o topo do aspersor de oxidante 34 é preferivelmente pelo menos cerca de 0,0012H, 0,001L e/ou 0,01 D; mais preferivelmente pelo menos cerca de 0,005H, 0,004L e/ou 0,05D; e acima de tudo preferivelmente pelo menos 0,01H, 0,008L e/ou 0,1D. A distância vertical "Y<sub>3</sub>" entre a extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e a

saída das aberturas inferiores de oxidante 70 do aspersor de oxidante 34 é preferivelmente menor que cerca de 0,015H, 0,013L e/ou 0,15D; mais preferivelmente menor que cerca de 0,012H, 0,01L e/ou 0,1D; e acima de tudo preferivelmente menor que 0,01H, 0,008L e/ou 0,075D, mas mais de 0,003H, 0,002L e/ou 0,025D.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, as aberturas que descarregam a corrente de oxidante e a corrente de alimentação na zona de reação são configuradas para que a quantidade (em peso) do oxidante ou corrente de alimentação, descarregada por uma abertura seja diretamente proporcional à área aberta da abertura. Assim, por exemplo, se 50 porcento da área aberta acumulada definida por todas as aberturas de oxidante ficarem localizados em 0,15D da base da zona de reação, então 50 porcento em peso da corrente de oxidante entra na zona de reação em 0,15D da base da zona de reação e vice-versa.

Além das vantagens providas pela minimização das zonas não aeradas (isto é, zonas com baixa retenção de gás) no meio de reação 36, verificou-se que a oxidação pode ser intensificada pela maximização da retenção de gás de todo o meio de reação 36. O meio de reação 36 preferivelmente tem retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume de pelo menos cerca de 0,4, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 0,9 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,65 a 0,85. Diversos atributos físicos e operacionais do reator de coluna de bolhas 20 contribuem para a alta retenção de gás supradiscutida. Por exemplo, para um dado tamanho do reator e fluxo de corrente de oxidante, a alta rácio L:D da zona de reação 28 produz um menor diâmetro que aumenta a velocidade superficial no meio de reação 36 que, por sua vez, aumenta a retenção de gás. Adicionalmente, sabe-se que o verdadeiro diâmetro da

coluna de bolhas e a rácio L:D influenciam na retenção de gás média, mesmo para uma dada velocidade superficial constante. Além do mais, a minimização de zonas não aeradas, particularmente na base da zona de reação 28, contribui para um maior valor de retenção de gás. Adicionalmente, a pressão no topo e a configuração mecânica do reator de coluna de bolhas podem afetar a estabilidade operacional a altas velocidades superficiais e os valores de retenção de gás aqui revelados.

Além disso, os inventores verificaram a importância da operação com uma pressão no topo otimizada para obter maior retenção de gás e maior transferência de massa. Pode-se perceber que a operação com uma menor pressão no topo, que reduz a solubilidade de oxigénio molecular de acordo com o efeito da lei de Henry, reduziria a taxa de transferência de massa de oxigénio molecular de gás para líquido. Em um vaso agitado mecanicamente, isto é tipicamente o caso, em virtude de níveis de aeração e taxa de transferência de massas serem governados pelo desenho do agitador e a pressão no topo. Entretanto, em um reator de coluna de bolhas de acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, verificou-se como usar uma menor pressão no topo para fazer com que uma dada massa de corrente de oxidante em fase gasosa ocupe mais volume, aumentando a velocidade superficial no meio de reação 36 e por sua vez aumentando a retenção de gás e a taxa de transferência de oxigénio molecular.

O equilíbrio entre coalescência e quebra de bolha é um fenómeno extremamente complicado, levando, por um lado, à tendência de formação de espuma, que reduz as taxas de circulação interna da fase líquida e que pode exigir zonas de descarga excessivamente grandes e, por outro lado, a uma tendência de menos bolhas, muito grandes, que dão uma menor

retenção de gás e menor taxa de transferência de massa da corrente de oxidante para a fase líquida. No que diz respeito à fase líquida, sabe-se que sua composição, densidade, viscosidade e tensão superficial, entre outros fatores interagem de uma maneira muito complicada para produzir resultados muito complicados, mesmo na ausência de uma fase sólida. Por exemplo, pesquisadores de laboratório observaram que é útil fazer a qualificação se a "água" é água de torneira, água destilada ou água deionizada, quando reporta-se ou avalia-se observações de colunas de bolhas de água-ar até mesmo simples. Para misturas complexas na fase líquida e para a adição de uma fase sólida, o grau de complexidade aumenta ainda mais. As irregularidades superficiais de partículas de sólidos individuais, o tamanho médio de sólidos, a distribuição de tamanho de partícula, a quantidade de sólidos em relação à fase líquida, e a capacidade do líquido molhar a superfície do sólido, entre outras coisas, são todos importantes nas suas interações com a fase líquida e a corrente de oxidante no estabelecimento de qual comportamento da formação de bolhas e padrões de fluxo convectivo natural resultará.

Assim, a capacidade de o reator de coluna de bolhas funcionar a contento com altas velocidades superficiais e alta retenção de gás aqui reveladas depende, por exemplo, de uma seleção apropriada de: (1) a composição da fase líquida do meio de reação; (2) a quantidade e tipo de sólidos precipitados, ambas as quais podem ser ajustadas pelas condições de reação; (3) a quantidade de corrente de oxidante alimentada ao reator; (4) a pressão no topo, que afeta o fluxo volumétrico de corrente de oxidante, a estabilidade das bolhas, e, por meio do balanço de energia, a temperatura de reação; (5) a própria temperatura de reação, que afeta as propriedades fluídicas, as propriedades dos sólidos precipitados, e volume específico

da corrente de oxidante; e (6) os detalhes geométricos e mecânicos do vaso de reação, incluindo a rácio L:D.

Referindo-se novamente à figura 1, verificou-se que a melhor distribuição do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação 36 pode ser provida introduzindo-se a corrente de alimentação em fase líquida na zona de reação 28 em múltiplas localizações verticalmente espaçadas. Preferivelmente, a corrente de alimentação em fase líquida é introduzida na zona de reação 28 por meio de pelo menos 3 aberturas de alimentação, mais preferivelmente pelo menos 4 aberturas de alimentação. Na forma aqui usada, o termo "aberturas de alimentação" deve denotar aberturas onde a corrente de alimentação em fase líquida é descarregada na zona de reação 28 para misturar com meio de reação 36. É preferível que pelo menos 2 das aberturas de alimentação sejam verticalmente espaçadas uma da outra em pelo menos cerca de 0,5 D, mais preferivelmente pelo menos cerca de 1,5D e acima de tudo preferivelmente pelo menos 3D. Entretanto, é preferível que a abertura de alimentação mais alta seja verticalmente espaçada da abertura de oxidante mais baixa não mais que cerca de 0,75H, 0,65L e/ou 8D; mais preferivelmente não mais que cerca de 0,5H, 0,4L e/ou 5D; e acima de tudo preferivelmente não mais de 0,4H, 0,35L e/ou 4D.

Embora seja desejável introduzir a corrente de alimentação em fase líquida em múltiplas localizações verticais, verificou-se também que a melhor distribuição do composto oxidável no meio de reação 36 é provida se a maior parte da corrente de alimentação em fase líquida for introduzida na metade inferior do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 porcento em peso corrente de alimentação em fase líquida são introduzidos na metade inferior do meio de reação 36 e/ou

zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos 90 porcento em peso da corrente de alimentação em fase líquida são introduzidos metade inferior do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Além do mais, é preferível que pelo menos cerca de 30 porcento em peso da corrente de alimentação em fase líquida sejam introduzidos na zona de reação 28 em cerca de 1,5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28. Esta localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28 é tipicamente na base do aspersor de oxidante; entretanto, uma variedade de configurações alternativas para introduzir a corrente de oxidante na zona de reação 28 é contemplada por uma forma de realização preferida da presente invenção. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 porcento em peso da alimentação em fase líquida são introduzidos em cerca de 2,5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 porcento em peso da corrente de alimentação em fase líquida são introduzidos em cerca de 5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28.

Cada abertura de alimentação define uma área aberta através da qual a alimentação é descarregada. É preferível que pelo menos cerca de 30 porcento da área aberta acumulada de todas as entradas de alimentação fiquem localizadas em cerca de 1,5 D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 porcento da área aberta acumulada de todas as entradas de alimentação ficam localizadas em cerca de 2,5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante são introduzidos na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75

porcento da área aberta acumulada de todas as entradas de alimentação ficam localizadas em cerca de 5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28.

Referindo-se novamente à figura 1, em uma forma de realização da presente invenção, as entradas de alimentação 32a,b,c,d são simplesmente uma série de aberturas alinhadas verticalmente ao longo de um lado da carcaça do vaso 22. Essas aberturas de alimentação preferivelmente têm diâmetros substancialmente similares de menos que cerca de 7 centímetros, mas preferivelmente na faixa de cerca de 0,25 a cerca de 5 centímetros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,4 a 2 centímetros. O reator de coluna de bolhas 20 é preferivelmente equipado com um sistema para controlar a vazão da corrente de alimentação em fase líquida para fora de cada abertura de alimentação. Tal sistema de controlo preferivelmente inclui uma válvula de controlo de fluxo individual 74a,b,c,d para cada respetiva entrada de alimentação 32a,b,c,d. Além do mais, é preferível que o reator de coluna de bolhas 20 seja equipado com um sistema de controlo de fluxo que permite que pelo menos uma parte da corrente de alimentação em fase líquida seja introduzida na zona de reação 28 a uma elevada velocidade superficial de entrada de pelo menos cerca de 2 metros por segundo, mas preferivelmente pelo menos cerca de 5 metros por segundo, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 6 metros por segundo e acima de tudo preferivelmente na faixa de 8 a 20 metros por segundo. Na forma aqui usada, o termo "velocidade superficial de entrada" denota vazão volumétrica média ao longo do tempo da corrente de alimentação para fora da abertura de alimentação dividida pela área da abertura de alimentação. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 porcento em peso da corrente de alimentação são introduzidos na zona de reação

28 a uma elevada velocidade superficial de entrada. Acima de tudo preferivelmente, substancialmente toda a corrente de alimentação é introduzida na zona de reação 28 a uma elevada velocidade superficial de entrada.

Referindo-se agora à figuras 6-7, está ilustrado um sistema alternativo para introduzir a corrente de alimentação em fase líquida na zona de reação 28. Nesta forma de realização, a corrente de alimentação é introduzida na zona de reação 28 em quatro diferentes elevações. Cada elevação é equipada com um respetivo sistema de distribuição de alimentação 76a,b,c,d. Cada sistema de distribuição de alimentação 76 inclui um conduta de alimentação principal 78 e um coletor 80. Cada coletor 80 é provido com pelo menos duas saídas 82, 84 acopladas no respetivo conduta de inserção 86,88, que estende-se na zona de reação 28 da carcaça do vaso 22. Cada conduta de inserção 86,88 apresenta uma respetiva abertura de alimentação 87, 89 para descarregar a corrente de alimentação na zona de reação 28. As aberturas de alimentação 87, 89 preferivelmente têm diâmetros substancialmente similares de menos que cerca de 7 centímetros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,25 a cerca de 5 centímetros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,4 a 2 centímetros. É preferível que as aberturas de alimentação 87, 89 de cada sistema de distribuição de alimentação 76a,b,c,d sejam diametralmente opostas de maneira a introduzir a corrente de alimentação na zona de reação 28 em direções opostas. Adicionalmente, é preferível que as aberturas de alimentação diametralmente opostas 86, 88 dos sistemas de distribuição de alimentação adjacentes 76 sejam orientadas 90 graus de rotação umas em relação às outras. Em operação, a corrente de alimentação em fase líquida é carregada no conduta de alimentação principal 78 e subsequentemente entra no coletor 80. O coletor 80 distribui a corrente de

alimentação uniformemente para introdução simultânea em lados opostos do reator 20 pelas aberturas de alimentação 87, 89.

A figura 8 ilustra uma configuração alternativa em que cada sistema de distribuição de alimentação 76 é equipado com tubos baioneta 90, 92, em vez de condutas de inserção 86, 88 (mostrados na figura 7). Tubos baioneta 90, 92 projetam-se na zona de reação 28 e incluem uma pluralidade de pequenas aberturas de alimentação 94, 96 para descarregar a alimentação em fase líquida na zona de reação 28. É preferível que as pequenas aberturas de alimentação 94, 96 de tubos baioneta 90, 92 tenham substancialmente os mesmos diâmetros de menos que cerca de 50 milímetros, mais preferivelmente cerca de 2 a cerca de 25 milímetros e acima de tudo preferivelmente 4 a 15 milímetros.

As figuras 9-11 ilustram um sistema de distribuição de alimentação alternativo 100. O sistema de distribuição de alimentação 100 introduz a corrente de alimentação em fase líquida em uma pluralidade de localizações espaçadas verticalmente e espaçadas lateralmente sem exigir múltiplas penetrações da parede lateral do reator de coluna de bolhas 20. O sistema de introdução de alimentação 100 em geral inclui um único conduta de entrada 102, um tubo de comunicação 104, uma pluralidade de tubos de distribuição vertical 106, um mecanismo de suporte lateral 108, e um mecanismo de suporte vertical 110. O conduta de entrada 102 penetra na parede lateral do corpo principal 46 da carcaça do vaso 22. O conduta de entrada 102 é acoplado fluidicamente no tubo de comunicação 104. O tubo de comunicação 104 distribui a corrente de alimentação recebida da conduta de entrada 102 uniformemente entre tubos de distribuição vertical 106. Cada tubo de distribuição 106 tem uma pluralidade de aberturas de

alimentação espaçadas verticalmente 112a,b,c,d para descarregar a corrente de alimentação na zona de reação 28. O mecanismo de suporte lateral 108 é acoplado a cada tubo de distribuição 106 e inibe o movimento lateral relativo dos tubos de distribuição 106. O mecanismo de suporte vertical 110 é preferivelmente acoplado no mecanismo de suporte lateral 108 e no topo do aspersor de oxidante 34. O mecanismo de suporte vertical 110 inibe substancialmente movimento vertical dos tubos de distribuição 106 na zona de reação 28. É preferível que aberturas de alimentação 112 tenham substancialmente os mesmos diâmetros de menos que cerca de 50 milímetros, mais preferivelmente cerca de 2 a cerca de 25 milímetros e acima de tudo preferivelmente 4 a 15 milímetros. O espaçamento vertical das aberturas de alimentação 112 do sistema de distribuição de alimentação 100 ilustrado nas figuras 9-11 pode ser substancialmente o mesmo supradescrito com referência ao sistema de distribuição de alimentação da figura 1.

Verificou-se que os padrões de fluxo do meio de reação em muitos reatores de coluna de bolhas podem permitir distribuição azimutal diferente do composto oxidável no meio de reação, especialmente quando o composto oxidável é basicamente introduzido ao longo de um lado do meio de reação. Na forma aqui usada, o termo "azimutal" deve denotar um ângulo ou espaçamento em torno do eixo vertical de alongamento da zona de reação. Na forma aqui usada, "vertical" deve significar em 45° em relação à vertical. Em uma forma de realização da presente invenção, a corrente de alimentação contendo o composto oxidável (por exemplo, para-xileno) é introduzida na zona de reação por meio de uma pluralidade de aberturas de alimentação espaçadas azimutalmente. Essas aberturas de alimentação espaçadas azimutalmente podem ajudar impedir regiões de concentrações de composto oxidável excessivamente altas e excessivamente

baixas no meio de reação. Os vários sistemas de introdução de alimentação ilustrados nas figuras 6-11 são exemplos de sistemas que fornecem espaçamento azimutal adequado das aberturas de alimentação.

Referindo-se novamente à figura 7, a fim de quantificar a introdução espaçada azimutalmente da corrente de alimentação em fase líquida no meio de reação, o meio de reação pode ser dividido teoricamente em quatro quadrantes azimutais verticais " $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$ " de volumes aproximadamente iguais. Esses quadrantes azimutais " $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$ " são definidos por um par de planos verticais perpendiculares imaginários que se intercetam " $P_1, P_2$ " que estende-se além da dimensão vertical máxima e dimensão radial máxima do meio de reação. Quando o meio de reação é contido em um vaso cilíndrico, a linha de interseção dos planos verticais imaginários que se intercetam  $P_1, P_2$  será aproximadamente coincidente com a linha de centro vertical do cilindro, e cada quadrante azimutal  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$  será um volume vertical no geral cuneiforme com uma altura igual à altura do meio de reação. É preferível que uma parte substancial do composto oxidável seja descarregada no meio de reação pelas aberturas de alimentação localizadas em pelo menos dois quadrantes azimutais diferentes.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, não mais que cerca de 80 porcento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação pelas aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Mais preferivelmente, não mais que cerca de 60 porcento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação pelas aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Acima de tudo preferivelmente, não mais de 40 porcento em peso do composto oxidável são descarregados no

meio de reação pelas aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Esses parâmetros para distribuição azimutal do composto oxidável são medidos quando os quadrantes azimutais são orientados azimutalmente de maneira tal que a máxima quantidade possível de composto oxidável seja descarregada em um dos quadrantes azimutais. Por exemplo, se toda a corrente de alimentação for descarregada no meio de reação por meio de duas aberturas de alimentação que são separadas azimutalmente uma da outra 89 graus, com propósitos de determinação da distribuição azimutal em quatro quadrantes azimutais, 100 porcento em peso da corrente de alimentação são descarregados no meio de reação em um único quadrante azimutal em virtude de os quadrantes azimutais poderem ser orientados azimutalmente de uma maneira tal que ambas as aberturas de alimentação fiquem localizadas em um único quadrante azimutal.

Além das vantagens associadas com o devido espaçamento azimutal das aberturas de alimentação, verificou-se também que o devido espaçamento radial das aberturas de alimentação a um reator de coluna de bolhas pode ser também importante. É preferível que uma parte substancial do composto oxidável introduzido no meio de reação seja descarregada pelas aberturas de alimentação que são radialmente espaçadas para dentro das paredes laterais do vaso. Assim, em uma forma de realização da presente invenção, uma parte substancial do composto oxidável entra na zona de reação pelas aberturas de alimentação localizadas em uma "zona de alimentação radial preferida" que é espaçada para dentro das paredes laterais verticais que definem a zona de reação.

Referindo-se novamente à figura 7, a zona de alimentação radial preferida "FZ" pode tomar a forma de um cilindro

vertical teórico centralizado na zona de reação 28 e com um diâmetro externo "D<sub>o</sub>" de 0,9D, onde "D" é o diâmetro da zona de reação 28. Assim, um espaço anular externo "OA" com uma espessura de 0,05D é definida entre a zona de alimentação radial preferida FZ e o lado de dentro da parede lateral que define zona de reação 28. É preferível que pouco ou nada do composto oxidável seja introduzido na zona de reação 28 pelas aberturas de alimentação localizadas neste espaço anular externo OA.

Em uma outra forma de realização, é preferível que pouco ou nada do composto oxidável seja introduzido no centro da zona de reação 28. Assim, conforme ilustrado na figura 8, a zona de alimentação radial preferida FZ pode tomar a forma de um espaço anular vertical teórico centralizado na zona de reação 28, com um diâmetro externo D<sub>o</sub> de 0,9D, e com um diâmetro interno D<sub>i</sub> de 0,2D. Assim, nesta forma de realização, um cilindro interno IC com um diâmetro de 0,2D é "recortado" do centro da zona de alimentação radial preferida FZ. É preferível que pouco ou nada do composto oxidável seja introduzido na zona de reação 28 pelas aberturas de alimentação localizadas neste cilindro interno IC.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, uma parte substancial do composto oxidável é introduzida no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida, independente se a zona de alimentação radial preferida tem a forma cilíndrica ou anular supradescrita. Mais preferivelmente, pelo menos cerca de 25 porcento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida. Ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 50 porcento em peso do composto

oxidável são descarregados no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos 75 porcento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida.

Embora os quadrantes azimutais teóricos e a zona de alimentação radial teórica preferidos ilustrados nas figuras 7 e 8 estejam descritos com referência à distribuição da corrente de alimentação em fase líquida, verificou-se que a devida distribuição azimutal e radial da corrente de oxidante em fase gasosa pode também proporcionar certas vantagens. Assim, em uma forma de realização da presente invenção, a descrição da distribuição azimutal e radial da corrente de alimentação em fase líquida, provida anteriormente, também aplica-se à maneira na qual a corrente de oxidante em fase gasosa é introduzida no meio de reação 36.

Referindo-se agora às figuras 12-15, está ilustrado aspersor de oxidante 200 alternativo compreendendo em geral um elemento anular 202 e um par de condutas de entrada de oxidante 204, 206. O aspersor de oxidante 200 das figuras 12-15 é similar ao aspersor de oxidante 34 das figuras 1-11 com as três diferenças básicas seguintes: (1) o aspersor de oxidante 200 não inclui um elemento transversal diagonal; (2) a parte superior do elemento anular 202 não tem aberturas para descarregar o oxidante em uma direção ascendente; e (3) aspersor de oxidante 200 tem muito mais aberturas na parte inferior do elemento anular 202.

Conforme talvez mais bem ilustrado nas figuras 14 e 15, a parte inferior do anel do aspersor de oxidante 202 apresenta uma pluralidade de aberturas de oxidante 208. As

aberturas de oxidante 208 são preferivelmente configuradas de maneira tal que pelo menos cerca de 1 porcento da área aberta total definida pelas aberturas de oxidante 208 fique localizado abaixo da linha de centro 210 (figura 15) do elemento anular 202, onde a linha de centro 210 fica localizada na elevação do centróide volumétrico do elemento anular 202. Mais preferivelmente, pelo menos cerca de 5 porcento da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 ficam localizados abaixo da linha de centro 210, com pelo menos cerca de 2 porcento da área aberta total sendo definidos por aberturas 208 que descarregam a corrente de oxidante em uma direção em geral descendente em cerca de 30 graus em relação à vertical. Ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 20 porcento da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 ficam localizados abaixo da linha de centro 210, com pelo menos cerca de 10 porcento da área aberta total sendo definidos por aberturas 208 que descarregam a corrente de oxidante em uma direção em geral descendente em 30 graus com relação à vertical. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos cerca de 75 porcento da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 ficam localizados abaixo da linha de centro 210, com pelo menos cerca de 40 porcento da área aberta total sendo definida por aberturas 208 que descarregam a corrente de oxidante em uma direção em geral descendente em 30 graus em relação à vertical. A fração da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 que ficam localizadas acima da linha de centro 210 é preferivelmente menor que cerca de 75 porcento, mais preferivelmente menor que cerca de 50 porcento, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 25 porcento e acima de tudo preferivelmente menor que 5 porcento.

Conforme ilustrado nas figuras 14 e 15, as aberturas de oxidante 208 incluem aberturas voltadas para baixo 208a e aberturas assimétricas 208b. As aberturas voltadas para baixo 208a são configuradas para descarregar a corrente de oxidante em geral para baixo em um ângulo cerca de 30 graus com a vertical, mais preferivelmente em cerca de 15 graus com a vertical e acima de tudo preferivelmente em 5 graus com a vertical. As aberturas assimétricas 208b são configuradas para descarregar a corrente de oxidante em geral para fora e para baixo em um ângulo "A" que é na faixa de cerca de 15 a cerca de 75 graus em relação à vertical, mais preferivelmente ângulo A é na faixa de cerca de 30 a cerca de 60 graus em relação à vertical e acima de tudo preferivelmente ângulo A é na faixa de 40 a 50 graus em relação à vertical.

É preferível que substancialmente todas as aberturas de oxidante 208 tenham aproximadamente o mesmo diâmetro. O diâmetro das aberturas de oxidante 208 é preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 300 milímetros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 4 a cerca de 120 milímetros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 8 a 60 milímetros. O número total de aberturas de oxidante 208 no elemento anular 202 é selecionado para atender o critério de baixa queda de pressão detalhado a seguir. Preferivelmente, o número total de aberturas de oxidante 208 formadas no elemento anular 202 é pelo menos cerca de 10, mais preferivelmente o número total de aberturas de oxidante 208 é na faixa de cerca de 20 a cerca de 200 e acima de tudo preferivelmente o número total de aberturas de oxidante 208 é na faixa de 40 a 100.

Embora as figuras 12-15 ilustrem uma configuração bastante específica do aspersor de oxidante 200, nota-se agora que uma variedade configurações do aspersor de oxidante pode

ser empregada para se alcançarem as vantagens aqui descritas. Por exemplo, o aspersor de oxidante não precisa necessariamente ter a configuração octogonal do elemento anular ilustrada nas figuras 12-13. Em vez disso, é possível que o aspersor de oxidante seja formado de qualquer configuração de conduta(s) de fluxo que empregue uma pluralidade de aberturas separadas para descarregar a corrente de oxidante. O tamanho, número e direção de descarga das aberturas de oxidante no conduta de fluxo são preferivelmente na faixa estabelecida anteriormente. Adicionalmente, o aspersor de oxidante é preferivelmente configurado para fornecer a distribuição azimutal e radial de oxigénio molecular supradescrita.

Independente da configuração específica do aspersor de oxidante, é preferível que o aspersor de oxidante seja fisicamente configurado e operado de uma maneira que minimize a queda de pressão associada com a descarga da corrente de oxidante para fora do(s) conduta(s) de fluxo, pelas aberturas de oxidante e na zona de reação. Tal queda de pressão é calculada como a pressão estática média ao longo do tempo da corrente de oxidante dentro da conduta de fluxo na entradas de oxidante 66a,b do aspersor de oxidante menos a pressão estática média ao longo do tempo na zona de reação na elevação onde a metade da corrente de oxidante é introduzida acima dessa localização vertical, e a metade da corrente de oxidante é introduzida abaixo dessa localização vertical. Em uma forma de realização preferida da presente invenção, a queda de pressão média ao longo do tempo associada com a descarga da corrente de oxidante pelo aspersor de oxidante é menor que cerca de 0,3 megapascal (MPa), mais preferivelmente menor que cerca de 0,2 MPa, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,1 MPa e acima de tudo preferivelmente menor que 0,05 MPa. Sob condições operacionais preferidas do reator de coluna de

bolhas aqui descrito, a pressão da corrente de oxidante dentro do(s) conduta(s) de fluxo do aspersor de oxidante é preferivelmente na faixa de cerca de 0,35 a cerca de 1 MPa, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,45 a cerca de 0,85 MPa e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,5 a 0,7 MPa.

Conforme mencionado anteriormente com referência à configuração de aspersor de oxidante ilustrado nas figuras 2-5, pode ser desejável lavar continua ou periodicamente o aspersor de oxidante com um líquido (por exemplo, ácido acético, água, e/ou para-xileno) para impedir formação de depósitos de sólidos do aspersor de oxidante. Quando é empregada uma lavagem de líquido como essa, é preferível que uma quantidade efetiva do líquido (isto é, não apenas uma quantidade secundária de gotículas de líquido que possa estar naturalmente presente na corrente de oxidante) passe através do aspersor de oxidante e saia pela aberturas de oxidante pelo menos por um período de mais de um minuto por dia. Quando um líquido é descarregado continua ou periodicamente pelo aspersor de oxidante, é preferível que a relação média ao longo do tempo da vazão da massa do líquido através do aspersor de oxidante para vazão de massa de oxigénio molecular através do aspersor de oxidante fique na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 30:1, ou na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 2:1, ou ainda na faixa de 0,2:1 a 1:1.

Em uma forma de realização da presente invenção, uma parte significativa do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) pode ser introduzida na zona de reação através do aspersor de oxidante. Em uma configuração como essa, é preferível que o composto oxidável e o oxigénio molecular sejam descarregados pelo aspersor de oxidante pelas mesmas aberturas no aspersor de oxidante. Conforme notado antes, o

composto oxidável é tipicamente um líquido na CNTP. Portanto, nesta forma de realização, uma corrente bifásica podem ser descarregada pelo aspersor de oxidante, com a fase líquida compreendendo o composto oxidável e a fase gasosa compreendendo o oxigénio molecular. Entretanto, deve-se perceber que pelo menos uma parte do composto oxidável pode estar em um estado gasoso quando descarregado pelo aspersor de oxidante. Em uma forma de realização, a fase líquida descarregada pelo aspersor de oxidante é formada predominantemente do composto oxidável. Em uma outra forma de realização, a fase líquida descarregada pelo aspersor de oxidante tem substancialmente a mesma composição da corrente de alimentação, conforme descrito anteriormente. Quando a fase líquida descarregada pelo aspersor de oxidante tem substancialmente a mesma composição da corrente de alimentação, tal fase líquida pode compreender um solvente e/ou um sistema catalítico em quantidades e relações supradescritas com referência à composição da corrente de alimentação.

Em uma forma de realização da presente invenção, é preferível que pelo menos cerca de 10 porcento em peso de todo o composto oxidável introduzido na zona de reação sejam introduzidos via o aspersor de oxidante, mais preferivelmente pelo menos cerca de 40 porcento em peso do composto oxidável são introduzidos na zona de reação via o aspersor de oxidante e acima de tudo preferivelmente pelo menos 80 porcento em peso do composto oxidável são introduzidos na zona de reação por meio do aspersor de oxidante. Quando todo ou parte do composto oxidável são introduzidos na zona de reação via o aspersor de oxidante, é preferível que pelo menos cerca de 10 porcento em peso de todo o oxigénio molecular introduzido na zona de reação sejam introduzidos via o mesmo aspersor de oxidante, mais preferivelmente pelo menos cerca de 40 porcento em peso do

composto oxidável sejam introduzidos na zona de reação via o mesmo aspersor de oxidante e acima de tudo preferivelmente pelo menos 80 porcento em peso do composto oxidável sejam introduzidos na zona de reação por meio do mesmo aspersor de oxidante. Quando uma parte significativa do composto oxidável são introduzidos na zona de reação por meio do aspersor de oxidante, é preferível que um ou mais dispositivos de deteção de temperatura (por exemplo, termopares) fiquem dispostos no aspersor de oxidante. Esses sensores de temperatura podem ser empregues para ajudar certificar que a temperatura no aspersor de oxidante não fica perigosamente alta.

Referindo-se agora às figuras 16-18, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um vaso de desaeração interna 300 disposto na base da zona de reação 28 próxima à saída de lama 38. Verificou-se que as reações adversas formadoras de impurezas ocorrem a uma velocidade relativamente alta durante desaeração do meio de reação 36. Na forma aqui usada, "desaeração" deve denotar o desencaixe da fase gasosa do meio de reação multifásico. Quando o meio de reação 36 é altamente aerado (retenção de gás  $>0,3$ ), a formação de impurezas é mínima. Quando o meio de reação 36 não é altamente aerado (retenção de gás  $<0,01$ ), a formação de impurezas é também mínima. Entretanto, quando meio de reação é parcialmente aerado (retenção de gás  $0,01-0,3$ ), reações adversas indesejadas são promovidas, e mais impurezas são geradas. O vaso de desaeração 300 aborda este e outros problemas minimizando o volume do meio de reação 36 em um estado parcialmente aerado, e minimizando o tempo que leva para desaerar o meio de reação 36. Uma lama substancialmente desaerada é produzida pela base do vaso de desaeração 300 e sai do reator 20 pela saída de lama 38. A lama substancialmente desaerada preferivelmente contém menos que cerca de 5 porcento em volume de fase gasosa,

mais preferivelmente menos que cerca de 2 porcento em volume de fase gasosa e acima de tudo preferivelmente menos que 1 porcento em volume de fase gasosa.

Na figura 16, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um controlador de nível 302 e uma válvula de controlo de fluxo 304. O controlador de nível 302 e a válvula de controlo de fluxo 304 cooperam para manter o meio de reação 36 a uma elevação substancialmente constante na zona de reação 28. O controlador de nível 302 é operável para detetar (por exemplo, detetando o nível de pressão diferencial ou detetando o nível nuclear) a elevação de superfície superior 44 do meio de reação 36 e gerar um sinal de controlo 306 em resposta à elevação do meio de reação 36. A válvula de controlo de fluxo 304 recebe sinal de controlo 306 e ajusta a vazão de uma lama pelo conduta de saída de lama 308. Assim, a vazão da lama na saída de lama 38 pode variar entre uma vazão volumétrica de lama máxima ( $F_{\max}$ ) quando a elevação do meio de reação 36 é muito alta e uma vazão volumétrica de lama mínima ( $F_{\min}$ ) quando a elevação do meio de reação 36 é muito baixa.

A fim de remover produto da oxidação da fase sólida da zona de reação 28, uma parte tem que primeiramente passar através do vaso de desaeração 300. O vaso de desaeração 300 fornece um volume interno de baixa turbulência que permite que a fase gasosa do meio de reação 36 suba naturalmente no líquido e as fases sólidas do meio de reação 36 enquanto o líquido e sólidos escoam para baixo em direção à saída de lama 38. A subida da fase gasosa para fora das fases líquida e sólida é causada pela flutuabilidade natural ascendente da fase gasosa nas fases líquida e sólida. Quando o vaso de desaeração 300 é empregue, a transição do meio de reação 36 de um meio trifásico completamente aerado

para uma lama bifásica completamente desaerada é rápida e eficiente.

Referindo-se agora às figuras 17 e 18, vaso de desaeração 300 inclui a parede lateral em geral vertical 308 que define a zona de desaeração 312 entre ela. Preferivelmente, a parede lateral 308 estende-se para cima em cerca de 30 graus em relação à vertical, mais preferivelmente em cerca de 10 graus em relação à vertical. Acima de tudo preferivelmente, a parede lateral 308 é substancialmente vertical. A zona de desaeração 312 é separada da zona de reação 28 e tem altura "h" e um diâmetro "d". Uma extremidade superior 310 da parede lateral 308 é aberta de maneira a receber meio de reação da zona de reação 28 no volume interno 312. A extremidade inferior da parede lateral 308 é fluidicamente acoplada na saída de lama 38 por meio de uma seção de transição 314. Em certos casos, tais como quando a abertura de saída de lama 38 é grande, ou quando o diâmetro "d" da parede lateral 308 é pequeno, a seção de transição 314 pode ser eliminada. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 18, o vaso de desaeração 300 pode também incluir um dispositivo anti turbilhonamento 316 disposto na zona de desaeração 312. O dispositivo anti turbilhonamento 316 pode ser qualquer estrutura operável para inibir a formação de vórtices à medida que as fases sólidas e líquida escoam para baixo em direção à saída de lama 38.

A fim de permitir o devido desprendimento da fase gasosa das fases sólida e líquida no vaso de desaeração 300, a altura "h" e a área seccional transversal horizontal da zona de desaeração interna 312 são cuidadosamente selecionadas. A altura "h" e a área seccional transversal horizontal da zona de desaeração interna 312 devem proporcionar uma distância e tempo suficientes para que,

mesmo quando a máxima quantidade de lama estiver sendo extraída (isto é, quando lama estiver sendo extraída a  $F_{max}$ ) substancialmente todo o volume de bolhas de gás pode subir nas fases sólida e líquida antes que as bolhas de gás atinjam a saída inferior do vaso de desaeração 300. Assim, é preferível que a área seccional transversal da zona de desaeração 312 seja tal que a máxima velocidade descendente ( $V_{dmax}$ ) das fases líquida e sólida através da zona de desaeração 312 seja substancialmente menor que a velocidade de subida natural ( $V_u$ ) das bolhas da fase gasosa através das fases líquida e sólida. A máxima velocidade descendente ( $V_{dmax}$ ) das fases líquida e sólida através da zona de desaeração 312 ocorre na máxima vazão volumétrica de lama ( $F_{max}$ ), discutida anteriormente. A velocidade de subida natural ( $V_u$ ) das bolhas de gás através das fases líquida e sólida varia dependendo do tamanho das bolhas; entretanto, a velocidade de subida natural ( $V_{u0,5}$ ) de bolhas de gás de 0,5 centímetro de diâmetro através das fases líquida e sólida pode ser usada como um valor de corte, em virtude de substancialmente todo o volume de bolhas inicialmente no meio de reação 36 sem em geral maior que 0,5 centímetros. Preferivelmente, a área seccional transversal da zona de desaeração 312 é de maneira tal que  $V_{dmax}$  seja menor que cerca de 75 porcento de  $V_{u0,5}$ , mais preferivelmente  $V_{dmax}$  é menor que cerca de 40 porcento de  $V_{u0,5}$ , acima de tudo preferivelmente  $V_{dmax}$  é menor que 20 porcento de  $V_{u0,5}$ .

A velocidade descendente das fases líquida e sólida na zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 é calculada como a vazão volumétrica da lama desaerada através da saída de lama 38 dividida pela área seccional transversal mínima da zona de desaeração 312. A velocidade descendente das fases líquida e sólida na zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 é preferivelmente menor que cerca de 50 centímetros por segundo, mais preferivelmente menor que

cerca de 30 centímetros por segundo e acima de tudo preferivelmente menor que 10 centímetros por segundo.

Nota-se agora que, embora a parede lateral vertical 308 do vaso de desaeração 300 esteja ilustrada com uma configuração cilíndrica, a parede lateral 308 poderia compreender uma pluralidade de paredes laterais que forma uma variedade de configurações (por exemplo, triangular, quadrada ou oval), desde que as paredes definam um volume interno com um volume, área seccional transversal, largura "d" e altura "h" apropriados. Em uma forma de realização preferida da presente invenção, "d" é na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 2 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 1,5 metro e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,4 a 1,2 metro. Em uma forma de realização preferida da presente invenção, "h" é na faixa de cerca de 0,3 metro a cerca de 5 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 3 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,75 a 2 metros.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, a parede lateral 308 é substancialmente vertical para que a área seccional transversal horizontal da zona de desaeração 312 fique substancialmente constante ao longo de toda altura "h" da zona de desaeração 312. Preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 é menor que cerca de 25 porcento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de reação 28. Mais preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 é na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10 porcento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 é na faixa de

0,25 a 4 porcento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de reação 28. Preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 tem na faixa de cerca de 0,02 a cerca de 3 metros quadrados, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 2 metros quadrados e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,1 a 1,2 metros quadrados. O volume da zona de desaeração 312 é preferivelmente menor que cerca de 5 porcento do volume total do meio de reação 36 ou zona de reação 28. Mais preferivelmente, o volume da zona de desaeração 312 é na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 2 porcento do volume total do meio de reação 36 ou zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, o volume da zona de desaeração 312 é na faixa de 0,05 a cerca de 1 porcento do volume total do meio de reação 36 ou zona de reação 28. O volume da zona de desaeração 312 é preferivelmente menor que cerca de 2 metros cúbicos, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 1 metro cúbico e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,05 a 0,5 metro cúbico.

De volta agora à figura 19, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um vaso de desaeração externa 400. Nesta configuração, meio de reação aerado 36 é extraído da zona de reação 28 por meio de uma abertura elevada no lado da carcaça do vaso 22. O meio aerado extraído é transportado para o vaso de desaeração externa 400 por meio de um conduta de saída 402 para desprendimento da fase gasosa das fases sólida e líquida. A fase gasosa separada sai do vaso de desaeração 400 por meio da conduta 404, enquanto a lama substancialmente desaerada sai do vaso de desaeração 400 por meio da conduta 406.

Na figura 19, o conduta de saída 402 está mostrado aproximadamente reto, horizontal e ortogonal à carcaça do

vaso 22. Isto é meramente uma configuração conveniente; e o conduta de saída 402 pode ser de outra foram sob todos os aspectos, desde que ele conecte de forma operacional o reator de coluna de bolhas 20 com vaso de desaeração externa 400. De volta ao conduta 404, é de praxe que este conduta seja conectado no vaso superior de desaeração 400, ou próximo a ele, a fim de controlar problemas de segurança relacionados a uma bolsa de gás estagnado contendo composto oxidável e oxidante. Além disso, os condutas 402 e 404 podem convenientemente compreender mecanismos para isolamento de fluxo, tais como válvulas.

Quando o meio de reação 36 é extraído do reator 20 por meio de uma saída elevada, conforme mostrado na figura 19, é preferível que o reator de coluna de bolhas 20 seja equipado com uma saída inferior 408 próxima à base 52 da zona de reação 28. A saída inferior 408 e o conduta inferior 410, acoplado nela, podem ser usados para remover o estoque (isto é, esvaziar) do reator 20 durante paradas. Preferivelmente, uma ou mais saídas inferiores 408 são providas na base a um terço da altura do meio de reação 36, mais preferivelmente na base a um quarto do meio de reação 36 e acima de tudo preferivelmente no ponto mais baixo da zona de reação 28.

Com o sistema de extração e desaeração de lama elevado mostrado na figura 19, o conduta inferior 410 e a saída 408 não são usados para extrair lama da zona de reação 28 durante a oxidação. É conhecido na técnica que sólidos tendem sedimentar por forças de gravidade em partes não aeradas e de outra forma não agitadas da lama, incluindo condutas de fluxos estagnante. Além disso, os sólidos sedimentados (por exemplo, ácido tereftálico) podem tender solidificar em grandes aglomerados continuando a precipitação e/ou reorganização cristalina. Assim, a fim de

evitar entupimento da conduta inferior de fluxo 410, a fração da lama desaerada da base do vaso de desaeração 400 pode ser usada para lavar de forma contínua ou intermitente o conduta inferior 410 durante operação normal do reator 20. Um mecanismo preferido de prover uma lavagem de lama como essa ao conduta 410 é abrir periodicamente uma válvula 412 no conduta 410 e deixar que uma fração da lama desaerada escoe através da conduta 410 e na zona de reação 28 via a abertura inferior 408. Mesmo quando a válvula 412 estiver completa ou parcialmente aberta, somente uma fração da lama desaerada escoa através da conduta inferior 410 e de volta para a zona de reação 28. A fração remanescente da lama desaerada não usada para lavar o conduta inferior 410 é levada por meio da conduta 414 para fora do reator 20 para processamento adicional à jusante (por exemplo, purificação).

Durante operação normal do reator de coluna de bolhas 20 por um período de tempo substancial (por exemplo, >100 horas), é preferível que a quantidade de lama desaerada usada para lavar o conduta inferior 410 seja menor que 50 porcento em peso da lama desaerada total produzida pela base do vaso de desaeração 400, mais preferivelmente menor que cerca de 20 porcento em peso e acima de tudo preferivelmente menor que 5 porcento em peso. Adicionalmente, é preferível que em um período de tempo substancial a vazão média de massa de lama desaerada usada para lavar o conduta inferior 410 seja menor que cerca de 4 vezes a vazão média de massa do composto oxidável na zona de reação 28, mais preferivelmente menor que cerca de 2 vezes a vazão média de massa do composto oxidável na zona de reação 28, ainda mais preferivelmente menor que a vazão média de massa do composto oxidável na zona de reação 28 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,5 vez a vazão média de massa do composto oxidável na zona de reação 28.

Referindo-se novamente à figura 19, o vaso de desaeração 400 inclui uma parede lateral preferivelmente cilíndrica substancialmente vertical 416 que define uma zona de desaeração 418. A zona de desaeração 418 tem um diâmetro "d" e altura "h." A altura "h" é medida como a distância vertical entre a localização onde o meio de reação aerado entra no vaso de desaeração 400 e a base da parede lateral 416. A altura "h", diâmetro "d", área e volume da zona de desaeração 418 são de preferência substancialmente os mesmos supraescritos com referência à zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 ilustrado nas figuras 16-18. Além do mais, o vaso de desaeração 400 inclui uma seção superior 420 formada estendendo a parede lateral 416 acima da zona de desaeração 418. A seção superior 420 do vaso de desaeração 400 pode ser de qualquer altura, embora preferivelmente ela estenda-se para cima até o nível do meio de reação 36, ou mais, na zona de reação 28. A seção superior 420 garante que a fase gasosa tem ambiente para se separar devidamente das fases líquida e sólida antes de sair do vaso de desaeração 400 por meio da conduta 404. Nota-se agora que, embora o conduta 404 esteja ilustrado retomando a fase gasosa separada para a zona de desprendimento do reator 20, o conduta 404 alternativamente poderia ser acoplado na carcaça do vaso 22 em qualquer elevação acima da conduta de saída 402. Opcionalmente, o conduta 404 poderia ser acoplado no conduta de saída de gás 40 para que a fase gasosa separada do vaso de desaeração 400 combine com a corrente de vapor superior removida no conduta 40 e seja transmitida à jusante para processamento adicional.

De volta agora à figura 20, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um vaso de desaeração interna-externa híbrido 500. Nesta configuração, uma parte do meio de reação 36 é extraída da zona de reação 28 através de uma

abertura elevada relativamente grande 502 na parede lateral da carcaça do vaso 22. O meio de reação extraído 36 é então transportado através de um conduta de cotovelo 504 de diâmetro relativamente grande e entra no topo do vaso de desaeração 500. Na figura 20, o conduta de cotovelo 504 está mostrado conectando ortogonalmente na parede lateral da carcaça do vaso 22 e compreendendo uma curva suave com um ângulo de cerca de 90 graus. Isto é meramente uma configuração conveniente; e o conduta de cotovelo 504 pode ser de outra forma sob todos os aspectos, desde que ele conecte proveitosamente o reator de coluna de bolhas 20 com vaso de desaeração externa 500, da maneira descrita anteriormente. Além disso, o conduta de cotovelo 504 pode compreender proveitosamente mecanismos de isolamento de fluxo, tais como válvulas.

No vaso de desaeração 500, a fase gasosa move-se para cima, enquanto as fases sólida e líquida movem-se para baixo. A fase gasosa em movimento ascendente pode entrar novamente no conduta de cotovelo 504 e em seguida escapar pela abertura 502 de volta para a zona de reação 28. Assim, um fluxo contracorrente que entra no meio de reação 36 e o gás separado que sai podem ocorrer na abertura 502. A lama desaerada sai do vaso de desaeração 500 por meio da conduta 506. O vaso de desaeração 500 inclui a parede lateral preferivelmente cilíndrica substancialmente vertical 508 que define a zona de desaeração 510. A zona de desaeração 510 tem uma altura "h" e um diâmetro "d." É preferível que abertura elevada 502 e conduta de cotovelo 504 tenham um diâmetro igual ou maior que o diâmetro "d" da zona de desaeração 510. A altura "h", diâmetro "d", área e volume da zona de desaeração 510 são de forma preferível substancialmente os mesmos supradescritos com referência à zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 ilustrado nas figuras 16-18.

As figuras 19 e 20 ilustram uma forma de realização do reator de coluna de bolhas 20 onde o produto sólido (por exemplo, ácido tereftálico bruto) produzido na zona de reação 28 é extraído da zona de reação 28 por meio de uma saída elevada. A extração do meio de reação aerado 36 de uma localização elevada acima da base do reator de coluna de bolhas 20 pode ajudar evitar acúmulo e estagnação do meio de reação fracamente aerado 36 na base 52 da zona de reação 28. De acordo com outros aspectos da presente invenção, as concentrações de oxigénio e o composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação 36 próximo ao topo do meio de reação 36 são preferivelmente menores do que próximas à base. Assim, a extração do meio de reação 36 em uma localização elevada pode aumentar o rendimento reduzindo a quantidade de reagentes não reagidos extraída do reator 20. Também, a temperatura do meio de reação 36 varia significativamente na direção vertical quando o reator de coluna de bolhas 20 é operado com a alta STR e os gradientes de composição química aqui revelados. Em tais condições, a temperatura do meio de reação 36 tipicamente terá o mínimo local próximo à extremidade inferior e à extremidade superior da zona de reação 28. Próximo à extremidade inferior, o mínimo está relacionado com a evaporação de solvente próximo a onde todo ou parte do oxidante é admitida. Próximo à extremidade superior, o mínimo é novamente por causa da evaporação de solvente, embora aqui por causa da queda de pressão no meio de reação. Além do mais, outros mínimos locais podem ocorrer entre as extremidades superior e inferior sempre que alimentação ou oxidante adicional for admitido no meio de reação. Assim, existe uma ou mais temperaturas máximas, ativadas pelo calor exotérmico de reações de oxidação, entre a extremidade inferior e extremidade superior da zona de reação 28. A extração do meio de reação 36 em uma

localização elevada de maior temperatura pode ser particularmente vantajosa quando o processamento à jusante ocorre a maiores temperaturas, em virtude de os custos de energia associados com o aquecimento do meio extraído para processamento à jusante serem reduzidos.

Assim, em uma forma de realização preferida da presente invenção, e especialmente quando o processamento à jusante ocorre a maiores temperaturas, o meio de reação 36 é extraído do reator de coluna de bolhas 20 por meio de uma(s) saída(s) elevada(s) posicionada(s) acima da(s) localização(s) onde pelo menos 50 porcento em peso da corrente de alimentação em fase líquida e/ou a corrente de oxidante em fase gasosa entram na zona de reação 28. Mais preferivelmente, o meio de reação 36 é extraído do reator de coluna de bolhas 20 por meio de uma(s) saída(s) elevada(s) posicionada(s) acima da(s) localização(s) onde substancialmente toda a corrente de alimentação em fase líquida e/ou a corrente de oxidante em fase gasosa entra na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos 50 porcento em peso da fase sólida e fase líquida componentes extraídos do reator de coluna de bolhas 20 são extraídos por meio de uma(s) saída(s) elevada(s). Mais preferivelmente, substancialmente todos componentes da fase sólida e da fase líquido extraídos do reator de coluna de bolhas 20 são extraídos por meio de uma(s) saída(s) elevada(s). Preferivelmente, a(s) saída(s) elevada(s) fica(m) localizada(s) pelo menos cerca de 1D acima da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, a(s) saída(s) elevada(s) fica(m) localizada(s) pelo menos cerca de 2D acima da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, a(s) saída(s) elevada(s) fica(m) localizada(s) pelo menos 3D acima da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Dada uma altura "H" do meio de reação 36, é preferível que a(s)

saída(s) elevada(s) fiquem localizadas verticalmente entre cerca de 0,2H e cerca de 0,8H, mais preferivelmente entre cerca de 0,3H e cerca de 0,7H e acima de tudo preferivelmente entre 0,4H e 0,6H. Além disso, é preferível que a temperatura do meio de reação 36 em uma saída elevada da zona de reação 28 seja pelo menos 1 °C superior à temperatura do meio de reação 36 na extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, a temperatura do meio de reação 36 na saída elevada da zona de reação 28 é na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 16 °C mais alta que a temperatura do meio de reação 36 na extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, a temperatura do meio de reação 36 na saída elevada da zona de reação 28 é na faixa de 2 a 12 °C mais alta que a temperatura do meio de reação 36 na extremidade inferior 52 da zona de reação 28.

Referindo-se agora à figura 21, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um vaso de desaeração híbrido alternativo 600 posicionado na base do reator 20. Nesta configuração, o meio de reação aerado 36 é extraído da zona de reação 28 por meio de uma abertura relativamente grande 602 na extremidade inferior 52 da carcaça do vaso 22. A abertura 602 define a extremidade superior aberta do vaso de desaeração 600. No vaso de desaeração 600, a fase gasosa move-se para cima, enquanto as fases sólida e líquida movem-se para baixo. A fase gasosa que move-se para cima pode entrar novamente na zona de reação 28 pela abertura 602. Assim, um fluxo contracorrente do meio de reação que entra 36 e o gás separado que sai pode ocorrer na abertura 602. A lama desaerada sai do vaso de desaeração 600 por meio da conduta 604. O vaso de desaeração 600 inclui a parede lateral preferivelmente cilíndrica substancialmente vertical 606 que define uma zona de desaeração 608. Zona de desaeração 608 tem uma altura "h" e

um diâmetro "d." É preferível que a abertura 602 tenha um diâmetro igual ou maior que o diâmetro "d" da zona de desaeração 608. A altura "h", diâmetro "d", área e o volume da zona de desaeração 608 são de preferência substancialmente os mesmos supradescritos com referência à zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 ilustrado nas figuras 16-18.

Referindo-se agora à figura 22, o reator de coluna de bolhas 20 da figura. 21 está ilustrado incluindo um aspersor de oxidante 620 alternativo. O aspersor de oxidante 620 inclui um elemento anular 622 e um par de condutas de entrada 624, 626. Elemento anular 622 de preferência tem substancialmente a mesma configuração que o elemento anular 202, descrito anteriormente com referência às figuras 12-15. Os condutas de entrada 624, 626 estendem-se para cima pelas aberturas na cabeça inferior 48 da carcaça do vaso 22 e fornecem uma corrente de oxidante ao elemento anular 622.

Referindo-se agora à figura 23, o reator de coluna de bolhas 20 da figura. 21 está ilustrado incluindo um mecanismo sem aspersor para introduzir a corrente de oxidante na zona de reação 28. Na configuração da figura. 23, a corrente de oxidante é provida ao reator 20 por meio dos condutas de oxidante 630, 632. Os condutas de oxidante 630, 632 são acoplados nas respetivas aberturas de oxidante 634, 636 na cabeça inferior 48 da carcaça do vaso 22. A corrente de oxidante é introduzida diretamente na zona de reação 28 pelas aberturas de oxidante 634, 636. Chapas de colisão 638, 640 opcionais podem ser providas para defletir o fluxo da corrente de oxidante uma vez que ela tenha inicialmente entrado na zona de reação 28.

Conforme mencionado anteriormente, é preferível que o reator de oxidação seja configurado e operado de uma maneira a evitar zonas de alta concentração de composto oxidável no meio de reação em virtude de tais zonas poderem levar à formação de impurezas. Uma maneira de melhorar a dispersão inicial do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação é diluindo o composto oxidável com um líquido. O líquido usado para diluir o composto oxidável pode originar-se de uma parte do meio de reação localizada a uma distância substancial da(s) localização(s) onde o composto oxidável é alimentado na zona de reação. Este líquido de uma parte distante do meio de reação pode ser circulado para uma localização próxima à localização de entrada do composto oxidável por meio de um conduta de fluxo que é disposto internamente e/ou externamente ao vaso de reação principal.

As figuras 24 e 25 ilustram dois métodos preferidos de circular líquido de uma parte distante do meio de reação para uma localização próxima à entrada do composto oxidável usando um conduta interno (figura 24) ou externo (figura 25). Preferivelmente, o comprimento da conduta de fluxo de sua entrada (isto é, abertura(s) onde o líquido entra no conduta) até sua saída (isto é, abertura(s) onde o líquido é descarregado da conduta) é maior que cerca de 1 metro, mais preferivelmente maior que cerca de 3 metros, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 6 metros e acima de tudo preferivelmente maior que 9 metros. Entretanto, o verdadeiro comprimento da conduta toma-se menos relevante se o líquido for obtido de um vaso separado, talvez localizado imediatamente acima ou ao lado do vaso no qual o composto oxidável alimentado é inicialmente liberado. Líquido de qualquer vaso separado contendo pelo menos parte do meio de reação é uma fonte preferida para diluição inicial do composto oxidável.

É preferível que o líquido que escoa através da conduta, qualquer que seja a fonte, tem uma concentração fixa de composto oxidável inferior à do meio de reação imediatamente adjacente a pelo menos uma saída da conduta. Além disso, é preferível que o líquido que escoa pelo conduta tenha uma concentração de composto oxidável na fase líquida abaixo de cerca de 100.000 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 10.000 ppm em peso, ainda mais preferivelmente abaixo de cerca de 1.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente abaixo de 100 ppm em peso, onde as concentrações são medidas antes da adição no conduta do incremento da alimentação do composto oxidável e de qualquer alimentação de solvente opcional separado. Quando medida depois da adição do incremento da alimentação do composto oxidável e alimentação de solvente opcional, é preferível que a corrente de líquido combinada que entra no meio de reação tenha uma concentração de composto oxidável na fase líquida abaixo de cerca de 300.000 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 50.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente abaixo de 10.000 ppm em peso.

É desejável manter o fluxo através da conduta em um valor baixo o suficiente para que o líquido circulado suprima o gradiente geral desejado de composto oxidável no meio de reação. A este respeito, é preferível que a rácio da massa da fase líquida na zona de reação na qual o incremento de composto oxidável é inicialmente liberado para a vazão de massa de líquido que escoa pelo conduta seja maior que cerca de 0,3 minutos, mais preferivelmente maior que cerca de 1 minuto, ainda mais preferivelmente entre cerca de 2 minutos e cerca de 120 minutos e acima de tudo preferivelmente entre 3 minutos e 60 minutos.

Existem muitos mecanismos para forçar o líquido a escoar pelo conduta. Mecanismos preferidos incluem gravidade, edutores de todos os tipos que empregam tanto gás como líquido, como ambos, como o fluido motriz, e bombas mecânicas de todos os tipos. Durante o uso de um edutor, uma forma de realização da invenção usa como um fluido motriz pelo menos um fluido selecionado do grupo que consiste em: alimentação do composto oxidável (líquido ou gás), alimentação de oxidante (gás), alimentação de solvente (líquido), e uma fonte bombeada do meio de reação (lama). Uma outra forma de realização usa como um fluido motriz pelo menos dois fluidos selecionados do grupo que consiste em: alimentação do composto oxidável, alimentação de oxidante e alimentação de solvente. Ainda uma outra forma de realização usa como um fluido motriz uma combinação combinada de alimentação do composto oxidável, alimentação de oxidante e alimentação de solvente.

O diâmetro ou diâmetros apropriados da conduta de circulação podem variar de acordo com a quantidade e propriedades do material que está sendo transferido, a energia disponível para compelir o movimento de fluxo, e consideração de custo de capital. É preferível que o diâmetro mínimo para tal conduta seja maior que cerca de 0,02 metros, mas preferivelmente entre cerca de 0,06 metro e cerca de 2 metros e acima de tudo preferivelmente entre 0,12 e 0,8 metro.

Conforme notado anteriormente, é desejável controlar o fluxo através da conduta em certas faixas preferidas. Existem muitos mecanismos conhecidos na técnica para realizar este controlo estabelecendo uma geometria fixa apropriada durante a construção da conduta de fluxo. Uma outra forma de realização preferida é usar geometrias que são variáveis durante operação, notavelmente incluindo

válvulas de todos os tipos e descrições, incluindo tanto de operação manual como de operação acionada por qualquer mecanismo, incluindo circuitos de controlo de realimentação de um elemento de deteção, ou sem o mesmo. Um outro mecanismo preferido para controlar o fluxo do líquido de diluição é variar a entrada de energia entre a entrada e saída da conduta. Mecanismos preferidos incluem mudar a vazão de um ou mais fluidas motrizes para um edutor, mudar a entrada de energia em um acionador de bomba, e mudar a diferença de densidade ou diferença de elevação quando se usa força gravitacional. Esses mecanismos preferidos podem ser igualmente usados em todas as combinações.

O conduta usado para circulação de líquido do meio de reação pode ser de qualquer tipo conhecido na técnica. Uma forma de realização emprega um conduta construído no todo ou em parte usando materiais de tubulação convencionais. Uma outra forma de realização emprega um conduta construído no todo ou em parte usando a parede do vaso de reação como uma parte da conduta. Um conduta pode ser construído completamente encerrado nos limites do vaso de reação (figura 24), ou pode ser construído completamente fora do vaso de reação (figura 25), ou pode compreender seções tanto com como sem o vaso de reação.

Os inventores contemplam que, particularmente em reatores maiores, pode ser desejável ter múltiplos condutas e de vários projetos para o movimento do líquido através da conduta. Adicionalmente, pode ser desejável fornecer múltiplas saídas em múltiplas posições em um ou todos os condutas. As particularidades do projeto equilibrarão o gradiente geral desejável nas concentrações fixas de composto oxidável com a diluição inicial desejável de alimentação do composto oxidável, de acordo com outros aspectos da presente invenção.

As figuras 24 e 25 ilustram ambas projetos que empregam um vaso de desaeração acoplado no conduta. Este vaso de desaeração garante que a parte do meio de reação usada para diluir o composto oxidável que chega é lama substancialmente desaerada. Entretanto, nota-se agora que o líquido ou lama usada para diluir o composto oxidável que chega podem estar em uma forma aerada bem como em uma forma desaerada.

O uso de um líquido que escoa através de um conduta para proporcionar diluição da alimentação do composto oxidável é usado particularmente em reatores de coluna de bolhas. Além disso, em reatores de coluna de bolhas, um bom benefício para a diluição inicial da alimentação do composto oxidável pode ser alcançado mesmo sem adição da alimentação do composto oxidável diretamente no conduta, desde que a saída dos condutas fique disposta suficientemente próxima à posição de adição do composto oxidável. Em uma forma de realização como essa, é preferível que a saída da conduta fique localizada em cerca de 27 diâmetros da saída da conduta da localização de adição mais próxima para o composto oxidável, mais preferivelmente em cerca de 9 diâmetros da saída da conduta, ainda mais preferivelmente em cerca de 3 diâmetros da saída da conduta e acima de tudo preferivelmente em 1 diâmetro da saída da conduta.

Verificou-se também que edutores de fluxo podem ser usados para diluição inicial de alimentação do composto oxidável em colunas de bolhas de oxidação de acordo com uma forma de realização da presente invenção, mesmo sem o uso de condutas para obter líquido de diluição de uma parte distante do meio de reação. Em tais casos, o edutor fica localizado no meio de reação e tem um caminho aberto do meio de reação para a garganta do edutor, onde a baixa pressão arrasta o meio de reação adjacente. Exemplos de

duas possíveis configurações de edutores estão ilustrados nas figuras 26 e 27. Em uma forma de realização preferida desses edutores, a localização de alimentação do composto oxidável mais próxima é em cerca de 4 metros, mais preferivelmente em cerca de 1 metro e acima de tudo preferivelmente 0,3 metro da garganta do edutor. Em uma outra forma de realização, o composto oxidável é alimentado sob pressão as a fluido motriz. Ainda em uma outra forma de realização, tanto o solvente como o oxidante são alimentados sob pressão como fluido motriz adicional juntamente com o composto oxidável. Também em uma outra forma de realização, tanto o solvente como um oxidante são alimentados sob pressão como fluido motriz adicional juntamente com o composto oxidável.

Os inventores contemplam que, particularmente em reatores maiores, pode ser desejável ter múltiplos edutores e de vários projetos situados em várias posições no meio de reação. As particularidades do projeto equilibrarão o gradiente geral desejado em concentrações fixas do composto oxidável com diluição inicial desejável da alimentação do composto oxidável, de acordo com outros aspectos da presente invenção. Além do mais, os inventores contemplam que as fumaças do fluxo de saída de um edutor podem ser orientadas em qualquer direção. Quando são usados múltiplos edutores, cada edutor podem ser orientados separadamente, novamente em qualquer direção.

Conforme mencionado anteriormente, certos recursos físicos e operacionais do reator de coluna de bolhas 20, descrito anteriormente com referência às figuras 1-27, proporcionam gradientes verticais na pressão, temperatura e concentrações de reagente (isto é, oxigénio e composto oxidável) do meio de reação 36. Conforme discutido anteriormente, esses gradientes verticais podem

proporcionar um processo de oxidação mais efetivo e económico, comparado com processos de oxidação convencionais, que preferem um meio de reação bem misturado de pressão, temperatura e concentração de reagente bem uniforme. Os gradientes verticais para oxigénio, composto oxidável (por exemplo, para-xileno) e temperatura viabilizados empregando um sistema de oxidação de acordo com uma forma de realização da presente invenção serão agora discutidos com mais detalhes.

Referindo-se agora à figura 28, a fim de quantificar a gradientes de concentração de reagente existentes no meio de reação 36 durante a oxidação no reator de coluna de bolhas 20, todo o volume do meio de reação 36 pode ser dividido teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume. A figura 28 ilustra o conceito de dividir o meio de reação 36 em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume. Com a exceção das fatias horizontais mais altas e mais baixas, cada fatia horizontal é um volume discreto delimitado no seu topo e base por planos horizontais imaginários e delimitado nos seus lados pela parede do reator 20. A fatia horizontal mais alta é delimitada na sua base por um plano horizontal imaginário e no seu topo pela superfície superior do meio de reação 36. A fatia horizontal mais baixa é delimitada no seu topo por um plano horizontal imaginário e na sua base pela base da carcaça do vaso. Uma vez que o meio de reação 36 tenha sido dividido teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume, a concentração média ao longo do tempo e média no volume de cada fatia horizontal pode ser então determinada. A fatia horizontal individual que tem a máxima concentração de todas as 30 fatias horizontais pode ser identificada como a "fatia horizontal C-max". A fatia horizontal individual localizada acima da fatia horizontal C-max e que tem a mínima concentração de todas as fatias

horizontais localizadas acima da fatia horizontal C-max pode ser identificada como a "fatia horizontal C-min". O gradiente de concentração vertical pode então ser calculado como a rácio da concentração na fatia horizontal C-max para a concentração na fatia horizontal C-min.

Com relação à quantificação do gradiente de concentração de oxigénio, quando meio de reação 36 é dividida teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume, uma fatia horizontal O<sub>2</sub>-max é identificada como a que tem a máxima concentração de oxigénio de todas as 30 fatias horizontais, e uma fatia horizontal O<sub>2</sub>-min é identificada como a que tem a mínima concentração de oxigénio das fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal O<sub>2</sub>-max. As concentrações de oxigénio das fatias horizontais são medidas na fase gasosa do meio de reação 36 com base molhar molhada média ao longo do tempo e média no volume. É preferível que rácio da concentração de oxigénio da fatia horizontal O<sub>2</sub>-max para a concentração de oxigénio da fatia horizontal O<sub>2</sub>-min fique na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 25:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 15:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4:1 a 10:1.

Tipicamente, a fatia horizontal O<sub>2</sub>-max ficará localizada próxima à base do meio de reação 36, enquanto a fatia horizontal (V<sub>min</sub> ficará localizada próxima ao topo do meio de reação 36. Preferivelmente, a fatia horizontal O<sub>2</sub>-min é uma das 5 fatias horizontais mais superiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal O<sub>2</sub>-min é a mais superior das 30 fatias horizontais discretas, conforme ilustrado na figura 28. Preferivelmente, a fatia horizontal O<sub>2</sub>-max é uma das 10 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a

fatia horizontal O<sub>2</sub>-max é uma das 5 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Por exemplo, a figura 28 ilustra a fatia horizontal O<sub>2</sub>-max como a terceira fatia horizontal a partir da base do reator 20. É preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais O<sub>2</sub>-min e O<sub>2</sub>-max seja pelo menos cerca de 2W, mais preferivelmente pelo menos cerca de 4W e acima de tudo preferivelmente pelo menos 6W. É preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais O<sub>2</sub>-min e O<sub>2</sub>-max seja pelo menos cerca de 0,2H, mais preferivelmente pelo menos cerca de 0,4H e acima de tudo preferivelmente pelo menos 0,6H.

A concentração de oxigénio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, da fatia horizontal O<sub>2</sub>-min é preferivelmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 3 porcento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 2 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,5 a 1,5 porcento em moles. A concentração de oxigénio média ao longo do tempo e média no volume da fatia horizontal O<sub>2</sub>-max é preferivelmente na faixa de cerca de 4 a cerca de 20 porcento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 15 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 6 a 12 porcento em moles. A concentração de oxigénio média ao longo do tempo, com base seca, no efluente gasoso descarregado pelo reator 20 pela saída de gás 40 é preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 9 porcento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 7 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,5 a 5 porcento em moles.

Em virtude de a concentração de oxigénio diminuir bastante acentuadamente em direção ao topo do meio de reação 36, é desejável que a demanda de oxigénio seja reduzida no topo

do meio de reação 36. Esta menor demanda de oxigénio próximo ao topo do meio de reação 36 pode ser obtida criando-se um gradiente vertical na concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno), onde a mínima concentração de composto oxidável fica localizada próxima ao topo do meio de reação 36.

Com relação à quantificação do gradiente de concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno), quando o meio de reação 36 é dividido teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume, uma fatia horizontal OC-max é identificada com a máxima concentração do composto oxidável de todas as 30 fatias horizontais, e uma fatia horizontal OC-min é identificada com a mínima concentração do composto oxidável das fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal OC-max. As concentrações do composto oxidável das fatias horizontais são medidas na fase líquida com base em fração de massa média ao longo do tempo e média no volume. É preferível que a razão da concentração do composto oxidável da fatia horizontal OC-max para a concentração do composto oxidável da fatia horizontal OC-min seja maior que cerca de 5:1, mais preferivelmente maior que cerca de 10:1, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 20:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40:1 a 1.000:1.

Tipicamente, a fatia horizontal OC-max ficará localizada próxima à base do meio de reação 36, enquanto a fatia horizontal OC-min ficará localizada próxima ao topo do meio de reação 36. Preferivelmente, a fatia horizontal OC-min é uma das 5 fatias horizontais mais superiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal OC-min é a mais superior das 30 fatias horizontais discretas, conforme ilustrado na figura 28. Preferivelmente, a fatia horizontal OC-max é uma das 10

fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal OC-max é uma das 5 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Por exemplo, a figura 28 ilustra a fatia horizontal OC-max como a quinta fatia horizontal a partir da base do reator 20. É preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais OC-min e OC-max seja pelo menos cerca de 2W, onde "W" é a largura máxima do meio de reação 36. Mais preferivelmente, o espaçamento vertical entre as fatias horizontais OC-min e OC-max é pelo menos cerca de 4W e acima de tudo preferivelmente pelo menos 6W. Dada uma altura "H" do meio de reação 36, é preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais OC-min e OC-max seja pelo menos cerca de 0,2H, mais preferivelmente pelo menos cerca de 0,4H e acima de tudo preferivelmente pelo menos 0,6H.

A concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) média ao longo do tempo e média no volume na fase líquida da fatia horizontal OC-min é preferivelmente menor que cerca de 5.000 ppm em peso, mais preferivelmente menor que cerca de 2.000 ppm em peso, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 400 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1 ppm em peso a 100 ppm em peso. A concentração do composto oxidável médio ao longo do tempo e média no volume na fase líquida da fatia horizontal OC-max é preferivelmente na faixa de cerca de 100 ppm em peso a cerca de 10.000 ppm em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 200 ppm em peso a cerca de 5.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 500 ppm em peso a 3.000 ppm em peso.

Embora seja preferível que reator de coluna de bolhas 20 forneça gradientes verticais na concentração do composto

oxidável, é também preferível que o volume percentual do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 1.000 ppm em peso seja minimizado. Preferivelmente, o volume percentual médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 1.000 ppm em peso é menor que cerca de 9 porcento, mais preferivelmente menor que cerca de 6 porcento e acima de tudo preferivelmente menor que 3 porcento. Preferivelmente, o volume percentual médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 2.500 ppm em peso é menor que cerca de 1,5 porcento, mais preferivelmente menor que cerca de 1 porcento e acima de tudo preferivelmente menor que 0,5 porcento. Preferivelmente, o volume percentual médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 10.000 ppm em peso é menor que cerca de 0,3 porcento, mais preferivelmente menor que cerca de 0,1 porcento e acima de tudo preferivelmente menor que 0,03 porcento. Preferivelmente, o volume percentual médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 25.000 ppm em peso é menor que cerca de 0,03 porcento, mais preferivelmente menor que cerca de 0,015 porcento e acima de tudo preferivelmente menor que 0,007 porcento. Os inventores notam que o volume do meio de reação 36 com os níveis elevados de composto oxidável não precisa ficar em um único volume contíguo. Muitas vezes, padrões de fluxo caóticos num vaso de reação de coluna de bolhas produzem simultaneamente duas ou mais partes do meio de reação 36 contínuas, porém segregadas, com os elevados níveis de composto oxidável. Cada vez que são usados no cálculo da média, todos tais volumes contínuos porém segregados maiores que 0,0001 do volume percentual do meio de reação

total são adicionados para determinar o volume total que tem os níveis elevados de concentração do composto oxidável na fase líquida.

Além dos gradientes de concentração de oxigénio e composto oxidável, discutidos anteriormente, é preferível que exista um gradiente de temperatura no meio de reação 36. Referindo-se novamente à figura 28, este gradiente de temperatura pode ser quantificado de uma maneira similar aos gradientes de concentração dividindo teoricamente o meio de reação 36 em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume e medindo a temperatura média ao longo do tempo e média no volume de cada fatia. A fatia horizontal com temperatura mais baixa das 15 fatias horizontais mais baixas pode ser identificada como a fatia horizontal T-min, e a fatia horizontal localizada acima da fatia horizontal T-min e com máxima temperatura de todas as fatias acima da fatia horizontal T-min pode então ser identificada como a "fatia horizontal T-max". É preferível que a temperatura da fatia horizontal T-max seja pelo menos cerca de 1 °C mais alta que a temperatura da fatia horizontal T-min. Mais preferivelmente, a temperatura da fatia horizontal T-max é na faixa de cerca de 1,25 a cerca de 12 °C mais alta que a temperatura da fatia horizontal T-min. Acima de tudo preferivelmente, a temperatura da fatia horizontal T-max é na faixa de 2 a 8 °C mais alta que a temperatura da fatia horizontal T-min. A temperatura da fatia horizontal T-max é preferivelmente na faixa de cerca de 125 a cerca de 200 °C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 140 a cerca de 180 °C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 150 a 170 °C.

Tipicamente, a fatia horizontal T-max ficará localizada próxima ao centro do meio de reação 36, enquanto a fatia horizontal T-min ficará localizada próxima à base do meio

de reação 36. Preferivelmente, a fatia horizontal T-min é uma das 10 fatias horizontais mais inferiores das 15 fatias horizontais mais inferiores. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal T-min é uma das 5 fatias horizontais mais inferiores das 15 fatias horizontais mais inferiores. Por exemplo, a figura 28 ilustra a fatia horizontal T-min como a segunda fatia horizontal a partir da base do reator 20. Preferivelmente, a fatia horizontal T-max é uma das 20 fatias horizontais médias das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal T-min é uma das 14 fatias horizontais médias das 30 fatias horizontais discretas. Por exemplo, a figura 28 ilustra a fatia horizontal T-max como a vigésima fatia horizontal a partir da base do reator 20 (isto é, uma das 10 fatias horizontais médias). É preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais T-min e T-max seja pelo menos cerca de 2W, mais preferivelmente pelo menos cerca de 4W e acima de tudo preferivelmente pelo menos 6W. É preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais T-min e T-max seja pelo menos cerca de 0,2H, mais preferivelmente pelo menos cerca de 0,4H e acima de tudo preferivelmente pelo menos 0,6H.

Conforme discutido anteriormente, quando existe um gradiente de temperatura vertical no meio de reação 36, pode ser vantajoso extrair o meio de reação 36 em uma localização elevada onde a temperatura do meio de reação é mais alta, especialmente quando o produto extraído é submetido a processamento adicional à jusante a maiores temperaturas. Assim, quando meio de reação 36 é extraído da zona de reação 28 por meio de uma ou mais saídas elevadas, conforme ilustrado nas figuras 19 e 20, é preferível que a(s) saída(s) elevada(s) fique(m) localizada(s) próxima(s) à fatia horizontal T- max. Preferivelmente, a saída elevada fica localizada em 10 fatias horizontais da fatia

horizontal T-max, mais preferivelmente em 5 fatias horizontais da fatia horizontal T-max e acima de tudo preferivelmente em 2 fatias horizontais da fatia horizontal T-max.

Nota-se agora que muitos dos recursos inventivos aqui descritos podem ser empregues em múltiplos sistemas de oxidação de reator - não somente a sistemas que empregam um único reator de oxidação. Além do mais, certos recursos inventivos aqui descritos podem ser empregues em reatores de oxidação agitados mecanicamente e/ou agitados por fluxo - não apenas em reatores agitados por bolhas (isto é, reatores de coluna de bolhas). Por exemplo, os inventores verificaram certas vantagens associadas com estágio/variação da concentração de oxigénio e/ou taxa de consumo de oxigénio no meio de reação. As vantagens obtidas pelo estágio da concentração/consumo de oxigénio no meio de reação podem ser obtidas tanto se o volume total do meio de reação for contido em um único vaso como em múltiplos vasos. Adicionalmente, as vantagens obtidas pela formação de estágios de concentração/consumo de oxigénio no meio de reação podem ser obtidas tanto se o(s) vaso(s) de reação for(m) agitado(s) mecanicamente, agitado(s) por fluxo como agitadores de bolhas.

Uma maneira de quantificar o grau de estágio da concentração e/ou taxa de consumo de oxigénio em um meio de reação é comparar dois ou mais volumes contínuos distintos de 20 porcento do meio de reação. Esses volumes contínuos de 20 porcento não precisam ser definidos por nenhuma forma particular. Entretanto, cada volume contínuo de 20 porcento deve ser formado de um volume contíguo do meio de reação (isto é, cada volume é "contínuo"), e os volumes contínuos de 20 porcento não devem se sobrepor um ao outro (isto é, os volumes são "distintos"). As figuras 29-31 ilustram que

esses volumes contínuos distintos de 20 porcento podem ser localizados no mesmo reator (figura 29) ou em múltiplos reatores (figuras 30 e 31). Nota-se que os reatores ilustrados nas figuras 29-31 podem ser reatores agitados mecanicamente, agitados por fluxo e/ou agitados por bolhas. Em uma forma de realização, é preferível que os reatores ilustrados nas figuras 29-31 sejam reatores agitados por bolhas (isto é, reatores de coluna de bolhas).

Referindo-se agora à figura 29, o reator 20 está ilustrado contendo um meio de reação 36. O meio de reação 36 inclui um primeiro volume contínuo distinto de 20 porcento 37 e um segundo volume contínuo distinto de 20 porcento 39.

Referindo-se agora à figura 30, está ilustrado um sistema de múltiplos reatores incluindo um primeiro reator 720a e um segundo reator 720b. Os reatores 720a,b têm cooperativamente um volume total de um meio de reação 736. O primeiro reator 720a tem uma primeira parte do meio de reação 736a, enquanto o segundo reator 720b tem uma segunda parte do meio de reação 736b. Um primeiro volume contínuo distinto de 20 porcento 737 do meio de reação 736 está mostrado definido no primeiro reator 720a, enquanto um segundo volume contínuo distinto de 20 porcento 739 do meio de reação 736 está mostrado definido no segundo reator 720b.

Referindo-se agora à figura 31, está ilustrado um sistema de múltiplos reatores incluindo um primeiro reator 820a, um segundo reator 820b e um terceiro reator 820c. Os reatores 820a,b,c têm cooperativamente um volume total de um meio de reação 836. O primeiro reator 820a tem uma primeira parte do meio de reação 836a; o segundo reator 820b tem uma segunda parte do meio de reação 836b; e o terceiro reator 820c tem uma terceira parte do meio de reação 836c. Um

primeiro volume contínuo distinto de 20 porcento 837 do meio de reação 836 está mostrado definido no primeiro reator 820a; um segundo volume contínuo distinto de 20 porcento 839 do meio de reação 836 está mostrado definido no segundo reator 820b; e um terceiro volume contínuo distinto de 20 porcento 841 do meio de reação 836 está mostrado definido no terceiro reator 820c.

O estágio da disponibilidade de oxigénio no meio de reação pode ser quantificado referindo-se ao volume contínuo de 20 porcento do meio de reação que tem a fração molar de oxigénio mais abundante na fase gasosa e referindo-se ao volume contínuo de 20 porcento do meio de reação que tem a fração molar mais esgotada de oxigénio na fase gasosa. Na fase gasosa do volume contínuo distinto de 20 porcento do meio de reação contendo a concentração mais alta de oxigénio na fase gasosa, a concentração de oxigénio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, é preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 18 porcento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3,5 a cerca de 14 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 10 porcento em moles. Na fase gasosa do volume contínuo distinto de 20 porcento do meio de reação contendo a concentração mais baixa de oxigénio na fase gasosa, a concentração de oxigénio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, é preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 5 porcento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 4 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,9 a 3 porcento em moles. Além disso, a rácio da concentração de oxigénio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, no volume contínuo de 20 porcento mais abundante do meio de reação comparada com o volume contínuo de 20 porcento mas esgotado do meio de reação é preferivelmente na faixa de cerca de

1.5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 12:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 9:1.

O estágio da taxa de consumo de oxigénio no meio de reação pode ser quantificado em termos da STR de oxigénio, inicialmente supradescrita. STR de oxigénio previamente descrita em um sentido global (isto é, da perspetiva da STR média de oxigénio de todo o meio de reação); entretanto, STR de oxigénio pode também considerada em um sentido local (isto é, uma parte do meio de reação) a fim de quantificar o estágio da taxa de consumo de oxigénio no meio de reação.

Os inventores verificaram que é muito útil fazer a STR do oxigénio variar no meio de reação em harmonia geral com os gradientes desejados aqui revelados relacionando a pressão no meio de reação e com a fração molar de oxigénio molecular na fase gasosa do meio de reação. Assim, é preferível que a rácio da STR de oxigénio de um primeiro volume contínuo distinto de 20 porcento do meio de reação comparada com a STR de oxigénio de um segundo volume contínuo distinto de 20 porcento do meio de reação fique na faixa de cerca de 1,5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 12:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 9:1. Em uma forma de realização, o "primeiro volume contínuo distinto de 20 porcento" fica localizado mais próximo do "segundo volume contínuo distinto de 20 porcento" da localização onde oxigénio molecular é inicialmente introduzido no meio de reação. Esses grandes gradientes de STR de oxigénio são desejáveis tanto se o meio de reação de oxidação parcial for contido em um reator de oxidação de coluna de bolhas como em qualquer outro tipo de vaso de reação no qual gradientes são criados em pressão e/ou fração molar de oxigénio molecular na fase gasosa do meio de reação (por

exemplo, vaso agitado mecanicamente com múltiplas zonas de agitação dispostas verticalmente obtido usando múltiplos propulsores com intenso fluxo radial, possivelmente aumentado por um conjunto de defletores no geral horizontais, com o fluxo de oxidante indo em geral para cima de uma alimentação próxima à parte inferior do vaso de reação, não importando que uma remistura considerável de fluxo de oxidante possa ocorrer em cada z; de agitação disposta verticalmente, e que parte da remistura do fluxo de oxidante possa ocorrer entre zonas de agitação dispostas verticalmente adjacentes). Ou seja, quando existe um gradiente de pressão e/ou fração molar de oxigénio molecular na fase gasosa do meio de reação, os inventores verificaram que é desejável criar um gradiente similar na demanda química de oxigénio dissolvido pelo mecanismo aqui revelado.

Um mecanismo preferido de fazer com que a STR de oxigénio local varie é controlando as localizações de alimentação do composto oxidável e controlando a mistura da fase líquida do meio de reação de forma a controlar gradientes na concentração de composto oxidável de acordo com outras revelações da presente invenção. Outros mecanismos utilizados de fazer com que a STR local de oxigénio varie incluem provocar variação na atividade de reação provocando variação de temperatura local e provocando uma mistura local de componentes catalisador e solvente (por exemplo, introduzindo um gás adicional para causar resfriamento evaporativo em uma parte particular do meio de reação e adicionando uma corrente de solvente contendo uma maior quantidade de água para diminuir a atividade em uma parte particular do meio de reação).

Conforme discutido anteriormente com referência às figuras 30 e 31, a reação de oxidação parcial pode ser

proveitosamente conduzida em múltiplos vasos de reação em que pelo menos uma parte, preferivelmente pelo menos 25 porcento, mais preferivelmente pelo menos 50 porcento e acima de tudo preferivelmente pelo menos 75 porcento do oxigénio molecular que sai de um primeiro vaso de reação é conduzido para um ou mais vasos de reação subsequentes para consumo de um incremento adicional, preferivelmente mais de 10 porcento, mais preferivelmente mais de 20 porcento e acima de tudo preferivelmente mais de 40 porcento, do oxigénio molecular que saem do primeiro vaso de reação/vaso à montante. Durante o uso de um fluxo em série como esse de oxigénio molecular de um reator para outros, é desejável que o primeiro vaso de reação seja operado com uma maior intensidade de reação que pelo menos um dos vasos de reação subsequentes, preferivelmente com a rácio da STR de oxigénio média do vaso no primeiro vaso de reação para a STR de oxigénio média do vaso no vaso de reação subsequente na faixa de cerca de 1,5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 12:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 9:1.

Conforme discutido anteriormente, todos tipos de primeiro vaso de reação (por exemplo; coluna de bolhas, agitado mecanicamente, contra misturado, estagiado internamente, de fluxo tamponado e assim por diante) e todos tipos de vasos de reação subsequentes, que podem ser ou não de tipos diferentes do primeiro vaso de reação, são usados para fluxo em série de oxigénio molecular para vasos de reação subsequente de acordo com a presente invenção. Os mecanismos de fazer com que a STR de oxigénio média do vaso diminua nos vasos de reação subsequentes proveitosamente incluem menor temperatura, menores concentrações de composto oxidável e menor atividade de reação da mistura particular de componentes catalíticos e solvente (por exemplo, menor concentração de cobalto, maior concentração

de água e adição de um retardante catalítico tais como pequenas quantidades de cobre iônico).

Seguindo do primeiro vaso de reação para um vaso de reação subsequente, a corrente de oxidante pode ser tratada por qualquer mecanismo conhecido na técnica, tais como compressão ou redução de pressão, resfriamento ou aquecimento, e remoção ou adição de massa de qualquer quantidade ou qualquer tipo. Entretanto, o uso de diminuição da STR de oxigénio média do vaso em vasos de reação subsequentes é usado particularmente quando a pressão absoluta na parte superior do primeiro vaso de reação é menor que cerca de 2,0 megapascal, mais preferivelmente menor que cerca de 1,6 megapascal e acima de tudo preferivelmente menor que 1,2 megapascal. Além disso, o uso de diminuição da STR de oxigénio média do vaso em vasos de reação subsequentes é usado particularmente quando a razão da pressão absoluta na parte superior do primeiro vaso de reação comparada com a pressão absoluta na parte superior de pelo menos um vaso de reação subsequente é na faixa de cerca de 0,5:1 a 6:1, mais preferivelmente em uma range de cerca de 0,6:1 a cerca de 4:1 e acima de tudo preferivelmente em uma faixa de 0,7:1 a 2:1. Reduções de pressão em vasos subsequentes abaixo dessas sobreposições do limite inferior reduzem a disponibilidade de oxigénio molecular, e aumentos de pressão acima desses limites superiores são cada vez mais caros, comparados com o uso de um suprimento de oxidante fresco.

Quando se usa um fluxo de oxigénio molecular em série para vasos de reação subsequentes que têm STR de oxigénio média do vaso decrescente, correntes de alimentação frescas do composto oxidável, solvente e oxidante podem escoar para os vasos de reação subsequentes e/ou para o primeiro vaso de reação. Fluxos da fase líquida e da fase sólida, se

presentes, do meio de reação podem escoar em qualquer direção entre vasos de reação. Toda ou parte da fase gasosa que deixa o primeiro vaso de reação e que entra em um vaso de reação subsequente pode escoar separadamente ou misturada com partes da fase líquida ou da fase sólida, se presentes, do meio de reação do primeiro vaso de reação. Um fluxo de corrente de produto compreendendo fase líquida e fase sólida, se presentes, pode ser extraído do meio de reação em qualquer vaso de reação no sistema.

Referindo-se novamente às figuras 1-29, em uma forma de realização da presente invenção, a reator de oxidação de coluna de bolhas 20 tem uma taxa de produção significativamente mais alta que reatores de coluna de bolhas de oxidação convencionais, particularmente reatores de coluna de bolhas convencionais usados para produzir ácido tereftálico. A fim de proporcionar maiores taxas de produção, o tamanho do reator de coluna de bolhas 20 tem que ser aumentado. Entretanto, a dinâmica de fluxo de fluido multifásico naturalmente convectivo em tal reator de coluna de bolhas de maior escala é significativamente complicada de forma diferente da dinâmica de fluxo em reatores convencionais menores. Verificou-se que certos parâmetros de projeto e operacionais são importantes para a devida funcionalidade de reatores de coluna de bolhas de oxidação de maior escala de alta taxa de produção.

Quando a coluna de bolhas 20 é um reator de coluna de bolhas de oxidação de maior escala de alta taxa de produção de acordo com uma forma de realização da presente invenção, a altura "H" do meio de reação 36 é preferivelmente pelo menos cerca de 30 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 35 a cerca de 70 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 a 60 metros. A densidade e altura do meio de reação 36 reator de coluna de bolhas de

maior escala 20 causam um diferencial de pressão significativo entre o topo do meio de reação 36 e a base do meio de reação 36. Preferivelmente, o diferencial de pressão entre o topo e a base do meio de reação 36 é pelo menos cerca de 1 bar, mais preferivelmente pelo menos cerca de 1,4 bar e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,6 a 3 bar. A largura máxima "W" do meio de reação 36 é preferivelmente pelo menos cerca de 2.5 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 20 metros, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 3,25 a cerca de 12 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 10 metros. A relação H:W do meio de reação 36 é preferivelmente pelo menos cerca de 6:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 8:1 a cerca de 20:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 9:1 a 15:1. O volume total do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28 é preferivelmente pelo menos cerca de 250 metros cúbicos, mais preferivelmente pelo menos cerca de 500 metros cúbicos e acima de tudo preferivelmente pelo menos 1.000 metros cúbicos.

Durante a operação do reator de coluna de bolhas de oxidação de maior escala 20, é preferível que a velocidade superficial média ao longo do tempo da fase gasosa do meio de reação 36 a um quarto da altura, metade da altura e/ou três quartos da altura fique na faixa de cerca de 0,8 a cerca de 5 metros por segundo, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,9 a cerca de 3 metros por segundo e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1 a 2 metros por segundo. Quando é empregue um reator de coluna de bolhas de oxidação de maior escala 20 para produzir ácido tereftálico por meio da oxidação parcial de para-xileno, é preferível que para-xileno seja alimentado na zona de reação 28 a uma taxa de pelo menos cerca de 11.000 quilogramas por hora, mais preferivelmente a uma taxa na faixa de cerca de 20.000

a cerca de 100.000 quilogramas por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 30.000 aa 80.000 quilogramas por hora. A taxa de produção de ácido tereftálico de coluna de bolhas de maior escala 20 é preferivelmente pelo menos cerca de 400 tons por dia, mais preferivelmente pelo menos cerca de 700 tons por dia e acima de tudo preferivelmente na faixa de 750 a 3.000 tons por dia. Outros parâmetros de projeto e operacionais de reator de coluna de bolhas de oxidação de maior escala 20 podem ser substancialmente os mesmos inicialmente supradescritos com referência às figuras 1-29.

Verificou-se que a variação na área seccional transversal horizontal da zona de reação de um reator de coluna de bolhas ao longo da altura do reator pode ajudar melhorar a dinâmica de fluxo de fluido do meio de reação, especialmente nos projetos de reator de coluna de bolhas de oxidação de grande escala supradiscutidos. Referindo-se agora à figura 32, em uma forma de realização da presente invenção, a carcaça do vaso 22 de reator de oxidação de coluna de bolhas 20 inclui uma seção inferior larga 23, uma seção superior estreita 25 e uma seção de transição 27. Preferivelmente, as seções inferiores e superior 23, 25 têm forma substancialmente cilíndrica e são alinhadas ao longo de um eixo vertical central. A seção de transição 27 pode ter muitas formas adequadas (por exemplo, uma forma plana horizontal, uma forma elíptica 2:1, uma forma hemisférica e assim por diante). Preferivelmente, a seção de transição 27 é um elemento em geral tronco- cónico que faz a transição da carcaça do vaso 22 da seção inferior larga 23 para a seção superior estreita 25. A seção inferior 23 da carcaça do vaso 22 define uma zona de reação inferior ampla 29. A seção superior 25 da carcaça do vaso 22 define uma zona de reação superior estreita 31. A seção de transição 27 define uma zona de transição localizada entre as zonas de reação

inferior e superior 29, 31. A zona de reação inferior 29, zona de reação superior 31 e zona de transição formam cooperativamente zona de reação total do reator de coluna de bolhas de oxidação 20 que recebe meio de reação multifásico 36.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, a área seccional transversal horizontal máxima do meio de reação 36 na zona de reação inferior 29 é pelo menos cerca de 10 porcento maior que a área seccional transversal mínima do meio de reação 36 na zona de reação superior 31. Mais preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima do meio de reação 36 na zona de reação inferior 29 é na faixa de cerca de 25 a cerca de 210 porcento maior que a área seccional transversal mínima horizontal do meio de reação 36 na zona de reação superior 31. Acima de tudo preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima do meio de reação 36 na zona de reação inferior 29 é na faixa de 35 a 160 porcento maior que a área seccional transversal mínima horizontal do meio de reação 36 na zona de reação superior 31.

Conforme ilustrado na figura 32, a zona de reação inferior 29 tem um diâmetro máximo " $D_i$ " que é maior que o diâmetro mínimo " $D_u$ " da zona de reação superior 31. Preferivelmente, " $D_i$ " é pelo menos cerca de 5 porcento maior que  $D_u$ . Mais preferivelmente,  $D_i$  é na faixa de cerca de 10 a cerca de 100 porcento maior que cerca de  $D_u$ . Acima de tudo preferivelmente,  $D_i$  é na faixa de 15 a 50 porcento maior que  $D_u$ . A figura 32 também ilustra que a zona de reação inferior 29 tem uma altura máxima " $L_1$ ", a zona de reação superior 31 tem uma altura máxima " $L_u$ ", e a zona de transição tem uma altura máxima " $L_t$ ". Deve-se notar que a altura da parte do meio de reação 36 contida na zona de reação inferior 29 é  $L_1$  e a altura da parte do meio de

reação 36 contida na zona de transição é  $L_t$ . Em uma forma de realização, a altura da parte do meio de reação 36 localizada na zona de reação superior 31 é  $L_u$ . Entretanto, em certos casos, a altura do meio de reação 36 na zona de reação superior 31 pode ser menor que  $L_u$ . Em outros casos, a altura total do meio de reação 36 pode estender-se acima da extremidade superior 50 da zona de reação superior 31 (isto é, a altura total do meio de reação 36 é maior que a soma de  $L_1$  e  $L_t$  e  $L_u$ ). Preferivelmente, a altura total do meio de reação 36 é 50, 25 ou 10 porcento de  $L_u$  medida tanto para cima como para baixo da extremidade superior 50 da zona de reação superior 31. Preferivelmente, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 tem um rácio  $L_1:L_u$  na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 5:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 2,5:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,15:1 a 1,5:1. Preferivelmente, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 tem um rácio  $L_1:D_i$  maior que cerca de 0,5:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 10:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,5:1 a 8:1. O reator de coluna de bolhas de oxidação 20 preferivelmente tem um rácio  $L_u:D_u$  maior que cerca de 2:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2,5:1 a cerca de 20:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 15:1. Em uma forma de realização preferida da presente invenção,  $L_1$  é pelo menos cerca de 2 metros, mais preferivelmente  $L_1$  é na faixa de cerca de 4 a cerca de 50 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 6 a 40 metros. Preferivelmente,  $L_u$  é pelo menos cerca de 4 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 80 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 10 a 60 metros. Preferivelmente,  $D_i$  é na faixa de cerca de 2 a cerca de 12 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3,1 a

cerca de 10 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 9 metros.

A figura 32 também ilustra que o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 tem uma seção de desprendimento 26 localizada acima da seção superior de reação 31. A seção de desprendimento 26 define a zona de desprendimento 30. Conforme mostrado na figura 32, a zona de desprendimento 30 tem uma altura máxima "Y" e uma largura máxima "X". É preferível que o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 tenha um rácio  $X:D_i$  na faixa de cerca de 0,8:1 a cerca de 4:1, acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,1:1 a 2:1. O reator de coluna de bolhas de oxidação 20 preferivelmente tem um rácio  $L_u:Y$  na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, acima de tudo preferivelmente na faixa de 2:1 a 5:1. O reator de coluna de bolhas de oxidação 20 preferivelmente tem um rácio  $L_l:Y$  na faixa de cerca de 0,4:1 a cerca de 8:1, acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,6:1 a 4:1. A seção de transição 27 da carcaça do vaso 22 tem um diâmetro máximo " $D_i$ " adjacente à seção inferior 23 e diâmetro mínimo " $D_u$ " adjacente à seção superior 25. O reator de coluna de bolhas de oxidação 20 preferivelmente tem um rácio  $L_t:D_i$  na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 5:1, acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,1:1 a 2:1.

A área seccional transversal horizontal que varia verticalmente do reator de coluna de bolhas de oxidação 20 ilustrado na figura 32 provê a parte do meio de reação 36 contida na zona de reação superior 31 com uma maior velocidade superficial do gás e maior retenção de gás que a parte do meio de reação 36 contido na zona de reação inferior 29. Preferivelmente, a velocidade superficial do gás média ao longo do tempo da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação superior 31 na metade da altura do meio de reação na zona de reação superior 31 é pelo

menos cerca de 15 porcento maior que a velocidade superficial do gás média ao longo do tempo da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação inferior 29 na metade da altura do meio de reação na zona de reação inferior 29. Mais preferivelmente, a parte do meio de reação 36 contida na zona de reação superior 31 tem a velocidade superficial do gás média ao longo do tempo na metade da altura do meio de reação na zona de reação superior 31 que é na faixa de cerca de 25 a cerca de 210 porcento maior que a velocidade superficial do gás média ao longo do tempo da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação inferior 29 na metade da altura do meio de reação na zona de reação inferior 29. Acima de tudo preferivelmente, a velocidade superficial do gás média ao longo do tempo da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação superior 31 na metade da altura do meio de reação na zona de reação superior 31 é na faixa de 35 a 160 porcento maior que a velocidade superficial do gás média ao longo do tempo da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação inferior 29 na metade da altura do meio de reação na zona de reação inferior 29. Preferivelmente, a retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação superior 31 é pelo menos cerca de 4 porcento maior que a retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação inferior 29. Mais preferivelmente, a retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação superior 31 é na faixa de cerca de 6 a cerca de 80 porcento maior que o volume retenção de gás médio ao longo do tempo e médio no volume da parte do meio de reação 36 contida na zona de reação inferior 29. Acima de tudo preferivelmente, o volume retenção de gás médio ao longo do tempo e médio no volume

da parte do meio de reação 36 contida na zona de reação superior 31 é na faixa de 8 a 70 porcento maior que o volume retenção de gás médio ao longo do tempo e médio no volume da parte do meio de reação 36 contido na zona de reação inferior 29.

Embora a figura 32 ilustre um projeto de coluna de bolhas de parede lateral cilíndrico de dois estágios bastante específico, deve-se entender que muitos outros projetos podem se enquadrar no âmbito desta forma de realização da invenção. Por exemplo, as seções superior estreita e inferior ampla do reator podem ser formadas de uma ou mais paredes laterais inclinadas e/ou uma pluralidade de segmentos de parede lateral de diâmetros escalonados. De qualquer maneira, as reivindicações, não o projeto, guarda a essência desta forma de realização.

Conforme mencionado anteriormente, em certos casos, pode ser desejável empregar reatores de coluna de bolhas maiores a fim de permitir maiores taxas de produção para um único reator. Entretanto, à medida que o tamanho dos reatores de coluna de bolhas aumenta, o comportamento do fluxo de fluido do meio de reação multifásico neles contido muda significativamente em relação ao comportamento de fluxo de reatores menores. Verificou-se que a mudança de comportamento do fluxo de fluido de reatores de coluna de bolhas maiores pode ser contrabalançada colocando em contato o meio de reação multifásico contido no reator de coluna de bolhas com superfícies verticais adicionais. Dessa maneira, as figuras 33-44 ilustram várias maneiras de prover área superficial vertical adicional na zona de reação de um reator de coluna de bolhas de maior escala. Cada um dos reatores de coluna de bolhas ilustrado nas figuras 33-44 inclui um ou mais elementos internos verticais contidos na zona de reação do reator de coluna de

bolhas. Esses elementos internos verticais são providos além das paredes laterais de contenção de pressão verticais do reator. Conforme previamente discutido, o meio de reação contido no reator de coluna de bolhas tem uma altura máxima "H" e uma largura máxima "W". A mínima largura do meio de reação que ocorre acima da altura  $H/5$  é aqui referida como " $W_{min}$ ". Em uma forma de realização preferida da presente invenção, a área superficial vertical total do reator de coluna de bolhas que faz contato com o meio de reação é preferivelmente maior que cerca de  $3,25W_{min}H$ , mais preferivelmente na faixa de cerca de  $3,5W_{min}H$  a cerca de  $20W_{min}H$ , ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de  $4W_{min}H$  a cerca de  $15W_{min}H$  e acima de tudo preferivelmente na faixa de  $5W_{min}H$  a  $10W_{min}H$ . Esta área superficial vertical total que faz contato com o meio de reação inclui toda a área das superfícies verticais, incluindo superfícies verticais das superfícies de parede lateral do reator de contenção de pressão e superfícies verticais de qualquer elemento interno presente na zona de reação. Na forma aqui usada, o termo "vertical" denota menos que  $45^\circ$  em relação à vertical. Preferivelmente, a superfície vertical que faz contato com o meio de reação no reator de coluna de bolhas estendem-se em um ângulo de  $30^\circ$  em relação à vertical, mais preferivelmente de  $15^\circ$  em relação à vertical, ainda mais preferivelmente de  $5^\circ$  em relação à vertical e acima de tudo de preferência substancialmente vertical.

É adicionalmente preferível que a quantidade total de área superficial vertical que faz contato com o meio de reação que é atribuída aos elementos internos de não contenção de pressão seja pelo menos cerca de 10 porcento da quantidade total de área superficial vertical colocar em contato o meio de reação que é atribuída às paredes laterais de contenção de pressão do vaso. Mais preferivelmente, a área

superficial vertical exposta total apresentada pelos elementos internos e que entra em contato com o meio de reação é na faixa de cerca de 15 a cerca de 600 porcento da área superficial vertical exposta total apresentada pelas paredes laterais de contenção de pressão e que entra em contato com o meio de reação, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 25 a cerca de 400 porcento e acima de tudo preferivelmente na faixa de 35 a 200 porcento. A presença de área superficial vertical incorporada na coluna de bolhas oxidação pode permitir menores relações H:W do que seria possível em reatores de coluna de bolhas convencionais com pouca ou nenhuma área superficial vertical incorporada. Assim, é preferível que a relação H:W de um reator de coluna de bolhas que emprega área superficial vertical incorporada seja na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3.5:1 a cerca de 15:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4:1 a 12:1.

Referindo-se agora à forma de realização ilustrada nas figuras 33 e 34, um reator de oxidação de coluna de bolhas 20 pode incluir uma única parede divisória 33 que estende-se diametralmente de um lado da parede lateral 46 até o lado oposto da parede lateral 46. A parede divisória 33 fica disposta acima do aspersor 34 para que substancialmente toda a corrente de oxidante seja introduzida abaixo da base da parede divisória 33. Assim, aproximadamente metade da fase gasosa do meio de reação 36, que inclui uma parte da corrente de oxidante não dissolvida, escoa para cima em cada lado da parede divisória 33. Preferivelmente, aproximadamente a metade da corrente de alimentação é introduzida pela entrada de alimentação 32a em um lado da parede divisória 33, e a outra metade da corrente de alimentação é introduzida pela entrada de alimentação 32b no outro lado da parede

divisória 33. A altura da parede divisória 33 é substancialmente igual à altura da parede lateral cilíndrica 46.

A parede divisória 33 divide a zona de reação 28 em aproximadamente duas metades, com o meio de reação 36 sendo disposto em cada lado da parede divisória 33. Substancialmente toda a área superficial vertical do reator 20 que faz contato com meio de reação 36 é atribuída às superfícies expostas internas da parede lateral 46 e as superfícies expostas externas da parede divisória 33. Se a parede divisória 33 não estivesse presente na zona de reação 28, então substancialmente toda a área superficial vertical em contato com o meio de reação 36 seria atribuída às paredes laterais 46 da carcaça do vaso de contenção de pressão 22. A parede divisória 33 fornece área superficial adicional que afeta a dinâmica de fluxo do fluido do meio de reação 36 e permite que o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 seja levado para uma maior escala sem efeitos negativos significativos no desempenho do reator.

Referindo-se agora à forma de realização ilustrada na figura 35, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 está ilustrado incluindo uma parede divisória truncada 35. A parede divisória 35 da figura 35 é similar à parede divisória 33 das figuras 33 e 34; entretanto, a parede divisória 35 da figura 35 tem uma altura que é significativamente menor que a altura geral do meio de reação 36. Na configuração ilustrada na figura 35, é preferido para que substancialmente toda a corrente de alimentação e a corrente de oxidante sejam introduzidas na zona de reação 28 abaixo do fundo da parede divisória 35. A parte superior da parede divisória 35 está de preferência espaçada a uma distância substancial da superfície superior 44 do meio de reação 36. Nesta configuração, as duas

metades do meio de reacção 36 dispostas em ambos os lados da parede divisora 35 podem misturar-se entre si acima e abaixo da parede divisória 35.

Referindo-se agora à forma de realização ilustrada nas figuras 36 e 37, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 pode incluir uma parede divisória não plana 37 que permite que uma quantidade substancial de área superficial vertical seja adicionada ao reator 20, sem exigir uma pluralidade de elementos internos adicionais na zona de reação 28. Como as paredes divisórias 33, 35 das figuras 33-35, a parede divisória 37 das figuras 36 e 37 é acoplada e estende-se entre as superfícies de paredes laterais internas diametralmente opostas da parede lateral 46.

Na forma de realização ilustrada nas figuras 38 e 39, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 inclui um elemento interno vertical 41 que tem uma configuração em geral em forma de X. As bordas verticais externas do elemento interno 41 são espaçadas para dentro das superfícies internas da parede lateral 46 para que o meio de reação 36 possa escoar entre os quadrantes parciais definidos pelo elemento interno em forma de X 41. As várias superfícies verticais externas expostas do elemento interno 71 adicionam uma quantidade significativa de área superficial que faz contato com o meio de reação 36.

As figuras 40-42 ilustram uma forma de realização onde uma parte da zona de reação 28 é dividida em 4 quadrantes verticais por meio do elemento interno 53, enquanto uma outra parte da zona de reação 28 é dividida em 8 seções cuneiformes verticais por meio do elemento interno 55. Conforme ilustrado na figura 40, a zona de reação 28 alterna verticalmente entre divisão em 4 quadrantes

verticais com elemento interno 53 e 8 seções verticais cuneiformes por meio do elemento interno 55.

Referindo-se agora às figuras 43 e 44, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 está ilustrado incluindo uma pluralidade de elementos internos de forma geral helicoidal 61a,b,c,d e um elemento divisor vertical em forma de X 63 disposto acima dos elementos helicoidais 61. Os elementos helicoidais 61 apresentam superfícies externas inclinadas que induzem um padrão de fluxo turbulento na parte de escoamento ascendente do meio de reação 36. É preferível que a direção de inclinação dos elementos helicoidais 61 seja de maneira tal que elementos helicoidais adjacentes 61 causem turbilhonamento do meio de reação 36 em direções no geral opostas. Assim, se o elemento helicoidal 61a fizer com que o meio de reação gire no sentido horário à medida que o meio de reação 36 sobe na zona de reação 28, o elemento helicoidal 61b (disposto imediatamente acima do elemento helicoidal 61a) faz com que o meio de reação em movimento ascendente 36 turbilhone no sentido anti-horário. O elemento divisor interno vertical 93 incorpora área superficial vertical adicional ao reator de coluna de bolhas de oxidação 20, e pode também funcionar para minimizar o redemoinho/turbulência do meio de reação 36 à medida que a fase gasosa sobe em direção à superfície superior 44 do meio de reação 36.

Independente de qual configuração ilustrada nas figuras 33-44 é empregada no reator de coluna de bolhas de oxidação 20, é preferível que a corrente de oxidante e a corrente de alimentação sejam introduzidas na zona de reação 28 de uma maneira tal que uma parte substancial do oxigénio molecular e composto oxidável seja introduzida na zona de reação 28 abaixo de uma parte significativa do elemento ou elementos internos verticais. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50

porcento em peso de todo o oxigénio molecular e composto oxidável introduzidos na zona de reação 28 entram na zona de reação 28 abaixo de pelo menos 50 porcento da área superficial externa exposta vertical do elemento ou elementos internos, mais preferivelmente pelo menos cerca de 75 porcento em peso do oxigénio molecular e composto oxidável entram na zona de reação abaixo de pelo menos 50 porcento da área superficial externa exposta vertical do(s) elemento(s) interno(s), ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 90 porcento em peso do oxigénio molecular e composto oxidável entram na zona de reação abaixo de pelo menos 50 porcento da área superficial externa exposta vertical do(s) elemento(s) interno (s) e acima de tudo de preferência substancialmente todo o oxigénio molecular e composto oxidável entram na zona de reação abaixo de pelo menos 50 porcento da área superficial externa exposta vertical do(s) elemento(s) interno (s). Além do mais, é preferível que a corrente de oxidante e a corrente de alimentação sejam introduzidas de uma maneira tal que uma parte substancial da fase gasosa do meio de reação 36 escoe para cima em todos os lados da área superficial externa exposta adicional provida pelo elemento ou elementos internos. É adicionalmente preferível que as correntes de oxidante e de alimentação sejam introduzidas na zona de reação 28 de acordo com os esquemas de distribuição radial e azimutal supradescritos.

Embora certos reatores de oxidação da técnica anterior possam empregar superfícies de troca de calor que fazem contato com o meio de reação de uma maneira similar à do(s) elemento(s) interno(s) aqui descrito(s), deve-se notar que é indesejável que o(s) elemento(s) interno(s) da presente invenção forneça(m) qualquer grau significativo de aquecimento ou resfriamento ao meio de reação. Assim, é preferível que o fluxo de calor da superfície vertical

exposta (isto é, que faz contato com o meio de reação) do(s) elemento(s) interno(s) aqui descrito(s) seja menor que cerca de 30.000 watts por metro quadrado.

As figuras 45-53 ilustram formas de realização da presente invenção onde o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 é equipado com um ou mais defletores que fazem contato com meio de reação multifásico 36 a fim de facilitar uma melhor oxidação com mínima formação de impurezas. Defletores são especialmente usados para projetos de reator de coluna de bolhas de maior escala supradascritos. Em cada um dos reatores de coluna de bolhas com defletor 20 ilustrados nas figuras 45-53, é preferível que o defletor ou defletores tenham uma área aberta na faixa de cerca de 10 a cerca de 90 porcento. Na forma aqui usada, percentagem de área aberta de um defletor significa a mínima percentagem da área seccional transversal horizontal da zona de reação que é aberta (ou seja, não preenchida pela estrutura do defletor) na localização vertical do defletor. Mais preferivelmente, a área aberta do defletor ou defletores ilustrados nas figuras 45-53 é na faixa de cerca de 25 a cerca de 75 porcento, acima de tudo preferivelmente na faixa de 35 a 65 porcento.

Um recurso significativo dos defletores ilustrados nas figuras 45-53 é a capacidade de os defletores resistirem à formação de depósitos. Conforme mencionado anteriormente, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 é preferivelmente empregue em serviço de oxidação de precipitação, onde sólidos são formados no meio de reação 36 durante oxidação. Defletores que têm uma quantidade significativa de área superficial voltada para cima praticamente horizontal são propensos a formação de depósitos em um reator que opera sob condições de precipitação. Quando defletores apresentam formação de depósitos, sólidos acumulam-se nas superfícies

voltadas para cima dos defletores e, à medida que a quantidade de sólidos depositada nos defletores aumenta, pedaços de sólidos precipitados podem se desalojar dos defletores e cair na base do reator. Esses pedaços de sólidos desalojados podem acumular-se na base do reator e podem causar inúmeros problemas incluindo, por exemplo, inibição da descarga de lama na base do reator.

Em vista do exposto, é preferível em uma forma de realização que o defletor ou defletores empregues no reator de coluna de bolhas de oxidação 20 apresentem superfícies externas planas voltadas pra cima (por exemplo, o defletor pode ser construído de materiais de tubulação que têm uma seção transversal circular). A menos que de outra forma aqui definida, uma superfície voltada para cima é uma superfície que tem um vetor normal que projeta-se acima da horizontal. Em uma outra forma de realização, uma pequena quantidade de superfícies substancialmente planas pode ser utilizada, desde que menos que cerca de 50 porcento da área superficial externa exposta total voltada para cima (isto é, que entra em contato com o meio de reação 36) do defletor ou defletores é atribuída às superfícies substancialmente planas inclinadas menos que  $30^\circ$ , ou  $20^\circ$ , ou mesmo  $10^\circ$  em relação à horizontal. Mais preferivelmente, menos que cerca de 35 porcento da área superficial externa exposta total voltada para cima do defletor ou defletores são atribuídas a superfícies planas inclinadas menos que  $30^\circ$ , ou  $20^\circ$ , ou mesmo  $10^\circ$  em relação à horizontal. Acima de tudo preferivelmente, menos que 25 porcento da área superficial externa exposta total voltada para cima do defletor ou defletores é atribuída a superfícies substancialmente planas inclinadas menos que  $30^\circ$ , ou  $20^\circ$ , ou mesmo  $10^\circ$  em relação à horizontal. É adicionalmente preferível que as superfícies externas expostas voltadas para cima do defletor ou defletores tenha um acabamento

substancialmente liso de maneira a resistir ainda mais à formação de depósitos. Preferivelmente, pelo menos uma parte substancial das superfícies externas expostas voltadas par acima do defletor ou defletores tem uma rugosidade superficial menor que cerca de 125 micron RMS, mais preferivelmente menor que cerca de 64 micron RMS e acima de tudo preferivelmente menor que 32 micron RMS. Acabamentos de eletropolimento e acabamentos de laminação a frio (2B) são usadas particularmente.

Além do projeto sem formação de depósitos do defletor ou defletores ilustrado nas figuras 45-53, é preferível que o(s) defletor(s) sejam devidamente espaçados das extremidades superior e inferior do meio de reação 36 de maneira a proporcionar efetividade otimizada. Em uma forma de realização preferida da presente invenção. O defletor ou defletores são espaçados pelo menos 0,5W e/ou 0,05H tanto da extremidade superior como inferior do meio de reação 36, onde "W" é a largura máxima do meio de reação 36 e "H" é a altura máxima do meio de reação 36. Mais preferivelmente, o defletor ou defletores são espaçados pelo menos 1W e/ou 0,1H de ambas as extremidades superior e inferior do meio de reação 36. Acima de tudo preferivelmente, o defletor ou defletores são espaçados pelo menos 1,5W e/ou 0,15H de ambas as extremidades superior e inferior do meio de reação 36. A presença de um defletor ou defletores no reator de coluna de bolhas de oxidação 20 pode permitir menores relações H:W do que seria possível com reatores sem defletor similares. Assim, é preferível que a relação H:W de reatores de coluna de bolhas com defletor fique na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3.5:1 a cerca de 15:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4:1 a 12:1.

Referindo-se agora às figuras 45-47 com detalhes, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 está ilustrado incluindo uma pluralidade de defletores espaçados verticalmente 71a,b,c,d. Preferivelmente, o reator de coluna de bolhas de oxidação 20 inclui na faixa de 2 a 20 defletores espaçados verticalmente, acima de tudo preferivelmente 3 a 8 defletores espaçados verticalmente. Preferivelmente, cada defletor 71 comprehende uma pluralidade de elementos defletores individuais alongados 73. Nesta forma de realização, cada elemento defletor individual 73 apresenta uma superfície externa exposta substancialmente cilíndrica que faz contato com o meio de reação 36. Na forma de realização ilustrada nas figuras 45-47, os defletores 71a,b,c,d são rotacionados uns em relação aos outros para que elementos defletores individuais 73 de defletores adjacentes 71 estendam-se substancialmente perpendiculares um ao outro.

Referindo-se agora às figuras 48-50 com detalhes, são ilustrados defletores alternativos 81a,b,c,d compreendendo uma pluralidade de elementos defletores individuais alongados 83. Nesta forma de realização, cada elemento defletor 83 é formado de um elemento de seção em L e apresenta uma superfície externa exposta voltada para cima no geral em forma de V invertido. A configuração das superfícies externas expostas de elementos defletores individuais 83 ajuda impedir a formação de depósitos com sólidos que se precipitam no meio de reação 36. O número, espaçamento e orientação de ângulo dos elementos defletores 83 podem ser substancialmente os mesmos supradescritos para elementos defletores cilíndricos 73 das figuras 45-47.

Referindo-se agora às figuras 51-53 com detalhes, está ilustrado um reator de coluna de bolhas de oxidação 20 incluindo um único defletor monolítico 91 que tem em geral

a forma de cones verticais que estendem-se de forma oposta 93a,b unidos na sua base. A inclinação da superfície externa voltada para cima exposta do defletor monolítico 91 ajuda impedir formação de depósitos no defletor 91 com os sólidos que se precipitam no meio de reação 36.

As várias configurações do defletor ilustrado nas figuras 51- 53 são somente exemplares, e muitas outras configurações de defletor podem se enquadrar no âmbito da presente invenção. Deve-se notar também que as configurações do defletor ilustrado nas figuras 45-53 podem ser usadas em combinação.

Embora certos reatores de oxidação da técnica anterior possam empregar tubos de troca de calor que fazem contato com o meio de reação de uma maneira similar à do(s) defletor(s) aqui descrito(s), deve-se notar que é indesejável que os defletores da presente invenção forneçam qualquer grau significativo de aquecimento ou resfriamento do meio de reação. Assim, é preferível que o fluxo de calor das superfícies externas expostas (isto é, que entram em contato com o meio de reação) dos defletores aqui descritos seja menor que cerca de 30.000 watts por metro quadrado.

Referindo-se novamente às figuras 1-53, a oxidação é preferivelmente realizada no reator de coluna de bolhas 20 sob condições que são notoriamente diferentes, de acordo com formas de realização preferidas aqui reveladas, que reatores de oxidação convencionais. Quando o reator de coluna de bolhas 20 é usado para realizar a oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em ácido tereftálico bruto (CTA) de acordo com formas de realização preferidas aqui reveladas, os perfis espaciais de intensidade de reação local, de intensidade de evaporação local e de temperatura local combinados com os padrões de

fluxo de líquido no meio de reação e as temperaturas de oxidação relativamente baixas preferidas contribuem para a formação de partículas de CTA com propriedades exclusivas e vantajosas.

As figuras 54A e 54B ilustram partículas de CTA base produzidas de acordo com uma forma de realização da presente invenção. A figura 54A mostra as partículas de CTA base com ampliação de 500 vezes, enquanto a figura 54B amplifica uma das partículas de CTA base e mostra a partícula com ampliação de 2.000 vezes. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 54B, cada partícula de CTA base é tipicamente formada de uma grande quantidade de pequenas subpartículas de CTA aglomeradas, dando assim à partícula de CTA base uma área superficial relativamente grande, alta porosidade, baixa densidade e boa dissolubilidade. As partículas de CTA base tipicamente têm um tamanho de partícula médio na faixa de cerca de 20 a cerca de 150 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 30 a cerca de 120 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 a 90 microns. As subpartículas de CTA tipicamente têm um tamanho de partícula médio na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 30 microns, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 15 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 2 a 5 microns. A área superficial relativamente grande das partículas de CTA base ilustradas nas figuras 54A e 54B pode ser quantificada usando um método de medição de área superficial de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferivelmente, as partículas de CTA base têm uma superfície BET média de pelo menos cerca de 0,6 metro quadrados por grama ( $m^2/g$ ). Mais preferivelmente, as partículas de CTA base têm uma área superficial BET média na faixa de cerca de 0,8 a cerca de 4  $m^2/g$ . Acima de tudo preferivelmente, as partículas de CTA base têm uma área

superficial BET média na faixa de 0,9 a 2 m<sup>2</sup>/g. As propriedades físicas (por exemplo, tamanho de partícula, área superficial BET, porosidade e dissolubilidade) das partículas de CTA base formadas por um processo de oxidação otimizado da forma de realização preferida da presente invenção permitem purificação das partículas de CTA por métodos mais efetivos e/ou económicos, descritos com mais detalhes a seguir com relação à figura 57.

Os valores de tamanho de partícula médio providos anteriormente foram determinados usando microscopia ótica polarizada e análise de imagem. O equipamento empregue na análise de tamanho de partícula incluiu um microscópio ótico Nikon E800 com uma objetiva 4x Plan Flour N. A. 0.13, uma câmara digital Spot RT<sup>TM</sup>, e um computador pessoal que roda o suporte lógico Image Pro Plus<sup>TM</sup> V4.5.0.19. O método de análise de tamanho de partícula incluiu as seguintes etapas principais: (1) dispersar os pós de CTA óleo mineral; (2) preparar uma lâmina de microscópio da dispersão; (3) examinar a lâmina usando microscopia de luz polarizada (condição polar cruzada - as partículas aparecem como objetos brancos em um fundo preto); (4) capturar diferentes imagens para cada preparação de amostra (tamanho do campo = 3 x 2,25 mm; tamanho de pixel = 1,84 microns/pixel); (5) realizar análise de imagem com o suporte lógico Image Pro Plus<sup>TM</sup>; (6) exportar as medições de partícula para uma planilha; e (7) fazer caracterização estatística na planilha. A etapa (5) de "realizar análise de imagem com suporte lógico Image Pro Plus<sup>TM</sup>" incluiu as subetapas de: (a) ajustar o limiar de imagem para detetar partículas brancas em fundo preto; (b) criar uma imagem binária; (c) usar um filtro aberto de uma única passagem para filtrar ruído de pixel; (d) medir todas partículas na imagem; e (e) reportar o diâmetro médio medido para cada partícula. O suporte lógico Imagem Pro Plus<sup>TM</sup> define

diâmetro médio de partículas individual como o comprimento médio de diâmetros de uma partícula medido em intervalos de 2 graus e que passa pelo centróide das partículas. A etapa 7 de "realizar caracterização estatística na planilha" compreende calcular o tamanho de partícula médio ponderado pelo volume como se segue. O volume de cada uma das n partículas em uma amostra é calculado como se ela fosse esférica usando  $\pi/6 \cdot d_i^3$ ; multiplicar o volume de cada partícula pelo seu diâmetro para encontrar  $\pi/6 \cdot d_i^4$ ; somando todas as partículas na amostra dos valores de  $\pi/6 \cdot d_i^4$ ; somando os volumes de todas as partículas na amostra; e calculando o diâmetro de partícula ponderado pelo volume como a soma de todas as n partículas na amostra de  $(\pi/6 \cdot d_i^4)$  dividido pela soma de todas n partículas na amostra de  $(\pi/6 \cdot d_i^3)$ . Na forma aqui usada, "tamanho de partícula médio" refere-se ao tamanho de partícula médio ponderado pelo volume determinado de acordo com o método de teste supradescrito; ele é também referido como  $D(4,3)$ .

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

Além do mais, a etapa 7 compreende encontrar o tamanho de partículas para o qual várias frações do volume total da amostra são menores. Por exemplo,  $D(v,0,1)$  é o tamanho de partícula para o qual 10 porcento do volume total da amostra são menores e 90 porcento são maiores;  $D(v,0,5)$  é o tamanho de partícula para o qual a metade do volume de amostra é maior e a metade é menor;  $D(v,0,9)$  é o tamanho de partícula para o qual 90 porcento do volume total da amostra é menor e assim por diante. Além do mais, a etapa 7 compreende calcular o valor de  $D(v,0,9)$  menos  $D(v,0,1)$ , que é aqui definido como a "dispersão de tamanho de

partícula"; e etapa 7 compreende calcular o valor da dispersão de tamanho de partícula dividido por D(4,3), que é aqui definido como a "dispersão relativa de tamanho de partícula".

Além disso, é preferível que o D(v,0, 1) das partículas de CTA da maneira medida anteriormente fique na faixa de cerca de 5 a cerca de 65 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 55 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 25 a 45 microns. É preferível que o D(v,0,5) das partículas de CTA medido anteriormente fique na faixa de cerca de 10 a cerca de 90 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 20 a cerca de 80 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 30 a 70 microns. É preferível que o D(v,0,9) das partículas de CTA medido anteriormente fique na faixa de cerca de 30 a cerca de 150 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 40 a cerca de 130 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 50 a 110 microns. É preferível que a dispersão relativa de tamanho de partícula fique na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2,0, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 1,5 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,7 a 1,3.

Os valores BET de área superficial providos anteriormente foram medidos em um Micromeritics ASAP2000 (disponível pela Micromeritics Instrument Corporation of Norcross, GA). Na primeira etapa do processo de medição, 2 a 4 gramas de amostra das partículas foram pesados e secos a vácuo a 50 °C. A amostra foi então colocada no coletor de gás de análise e resfriado a 77 °K. Uma isoterma de adsorção de nitrogénio foi medida em um mínimo de 5 pressões de equilíbrio expondo-se a amostra a volumes conhecidos de gás nitrogénio e medindo a queda de pressão. As pressões de equilíbrio ficaram devidamente na faixa de  $P/P_0 = 0,01$  -

0,20, onde P é pressão de equilíbrio e  $P_0$  é pressão de vapor de nitrogénio líquido a 77 °K. A isoterma resultante foi então colocada em gráfico de acordo com a seguinte equação de BET:

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

onde  $V_a$  é o volume de gás adsorvido pela amostra em P,  $V_m$  é o volume de gás necessário para cobrir toda a superfície da amostra com uma monocamada de gás, e C é uma constante. A partir deste gráfico,  $V_m$  e C foram determinado.  $V_m$  foi então convertido em uma área superficial usando área seccional transversal de nitrogénio a 77 °K por:

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

onde  $\sigma$  é área seccional transversal de nitrogénio a 77 °K, T é 77 °K, e R é a constante dos gases.

Conforme referido anteriormente, o CTA formado do de acordo com uma forma de realização da presente invenção apresenta propriedades de dissolução superiores em relação a CTA convencional produzido por outros processos. Esta melhor taxa de dissolução permite que o CTA inventivo seja purificado por processos de purificação mais eficientes e/ou mais efetivos. A descrição seguinte aborda a maneira na qual a taxa de dissolução de CTA pode ser quantificada.

A taxa de dissolução de uma quantidade conhecida de sólidos em uma quantidade conhecida de solvente em uma mistura agitada pode ser medida por vários protocolos. Na forma aqui usada, um método de medição denominado "teste de dissolução cronometrado" é definido como se segue. Uma

pressão ambiente de cerca de 0,1 megapascal é usada por todo o teste de dissolução cronometrado. A temperatura ambiente usada em todo o teste de dissolução cronometrado é cerca de 22 °C. Além disso, os sólidos, solvente e todo o aparelho de dissolução são termicamente equilibrados por completo nesta temperatura antes de começar o teste, e não há aquecimento ou resfriamento apreciável béquer ou seus conteúdos durante o período de tempo de dissolução. A parte de solvente de tetraidrofurano grau analítico de HPLC fresco (>99,9 porcento de pureza), doravante THF, pesando 250 gramas, é colocada em uma forma KIMAX limpa pequena de um béquer de vidro de 400 mililitros (Kimble® número da parte 14020, Kimble/ Kontes, Vineland, NJ), que não é isolado, com lados lisos e em geral de forma cilíndrica. Uma barra de agitação magnética revestida com Teflon (VWR número da parte 58948-230, cerca de 1 polegada de comprimento com 3/8 de polegada de diâmetro, seção transversal octogonal, VWR International, West Chester, PA 19380) é colocada no béquer, onde ela naturalmente se sedimenta na base. A amostra é agitada usando um agitador magnético de 15 multipontos Variomag® (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemanha) ajustado a 800 revoluções por minuto. A agitação começa não mais de 5 minutos antes da adição de sólidos e continua estavelmente pelo menos por 30 minutos depois da adição de sólidos. Uma amostra de sólido de particulados de TPA brutos ou purificados chegando a 250 miligramas é pesada em um recipiente de pesagem de amostra sem aderência. No momento inicial designado como t=0, os sólidos pesados são vertidos todos de uma vez no agitador THF, e um cronómetro é iniciado simultaneamente. Feito devidamente, o THF molha rapidamente os sólidos e forma uma lama bem agitada diluída em 5 segundos. Subsequentemente, amostras desta mistura são obtidas nos tempos seguintes, medidos em minutos a partir de 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 e 30,00. Cada pequena amostra é extraída da mistura bem agitada diluída usando uma seringa nova descartável (Becton, Dickinson e Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Imediatamente após extração do bêquer, aproximadamente 2 mililitros de amostra de líquido claro são rapidamente descarregados por meio de um filtro de seringa não usada nova (25 mm diâmetro, 0,45 micron, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) em um novo vial de amostra de vidro rotulado. A duração de enchimento de cada seringa, colocação do filtro e descarregamento no vial de amostra é corretamente menor que cerca de 5 segundos, e este intervalo é apropriadamente iniciado e terminado em cerca de 3 segundos em cada lado de cada tempo de amostragem visado. Em cerca de cinco minutos de cada enchimento, os viais de amostra tampados e mantidos a temperatura aproximadamente constante até a realização da análise química seguinte. Depois que a amostra final é retirada no tempo de 30 minutos depois de  $t=0$ , todas as dezesseis amostras são analisadas com relação à quantidade de TPA dissolvido usando um método HPLC- DAD descrito de forma geral em algum lugar nesta revelação. Entretanto, no presente teste, os padrões de calibração e os resultados reportados são ambos baseados em miligramas de TPA dissolvido por grama de solvente de THF (doravante "ppm em THF"). Por exemplo, se todos os 250 miligramas de sólidos fossem TPA muito puro e se toda esta quantidade fossem completamente dissolvidos nos 250 gramas de solvente THF antes de uma particular amostra ser retirada, a concentração corretamente medida seria cerca de 1.000 ppm em THF.

Quando CTA de acordo com a presente invenção é submetido ao teste de dissolução cronometrado supradescrito, é

preferível que a amostra retirada um minuto depois de t=0 dissolva até uma concentração de pelo menos cerca de 500 ppm em THF, mais preferivelmente a pelo menos 600 ppm em THF. Para uma amostra retirada dois minutos depois de t=0, é preferível que CTA de acordo com a presente invenção dissolva até uma concentração de pelo menos cerca de 700 ppm em THF, mais preferivelmente a pelo menos 750 ppm em THF. Para uma amostra retirada a quatro minutos depois t=0, é preferivel que CTA de acordo com a presente invenção dissolverá até uma concentração de pelo menos cerca de 840 ppm in THF, mais preferivelmente até pelo menos 880 ppm em THF.

Os inventores observaram que um modelo de crescimento exponencial negativo relativamente simples pode ser usado para descrever a dependência do tempo de todo o conjunto de dados de um teste de dissolução cronometrado completo, sem importar a complexidade das amostras do particulado do processo de dissolução. A forma da equação, doravante o "modelo de dissolução cronometrado", é a seguinte:

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

onde

t = tempo em unidades de minutos;

S = solubilidade, em unidades de ppm em THF, no tempo t;  
exp = função exponencial na base do logaritmo natural 2;

A, B = constantes da regressão em unidades de ppm em THF, onde A está mais basicamente relacionado à rápida dissolução das partículas menores em tempos muito pequenos, e onde a soma de A + B está mais basicamente relacionado com a quantidade total de dissolução próxima ao fim do período de teste especificado; e

C = constante de tempo da regressão em unidades de minutos inversos.

As constantes da regressão são ajustadas de forma a minimizar a soma dos quadrados dos erros entre os pontos de dados reais e os valores correspondentes do modelo, método é normalmente denominado ajustes dos "mínimos quadrados". Um pacote de suporte lógico preferido para executar esta regressão de dados é JMP Release 5.1.2 (SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC 27513).

Quando CTA de acordo com a presente invenção é testado com o teste de dissolução cronometrado e ajustado ao modelo de dissolução cronometrado supradescrito, é preferível que o CTA tenha uma constante de tempo "C" maior que cerca de 0,5 minutos inversos, mais preferivelmente maior que cerca de 0,6 minutos inversos e acima de tudo preferivelmente maior que 0,7 minutos inversos.

As figuras 55A e 55B ilustram uma partícula de CTA convencional feita por um processo de oxidação a alta temperatura convencional em um reator de tanque de agitação contínua (CSTR). A figura 55A mostra a partícula de CTA convencional com 500 vezes de aumento, enquanto a figura 55B amplia e mostra a partícula de CTA com 2.000 vezes de aumento. Uma comparação visual das partículas de CTA inventivas ilustradas nas figuras 54A e 54B e da partícula de CTA convencional ilustrada nas figuras 55A e 55B mostra que a partícula de CTA convencional tem uma maior densidade, menor área superficial, menor porosidade e maior tamanho de partícula que as partículas de CTA inventivas. De fato, o CTA convencional representada nas figuras 55A e 55B têm um tamanho de partícula médio de cerca de 205 microns e uma área superficial BET de cerca de 0,57 m<sup>2</sup>/g.

A figura 56 ilustra um processo convencional para produzir ácido tereftálico purificado (PTA). No processo PTA convencional, para-xileno é parcialmente oxidado em um reator de oxidação de alta temperatura agitado mecanicamente 700. A lama compreendendo CTA é extraída do reator 700 e em seguida purificada em um sistema de purificação 702. O produto PTA do sistema de purificação 702 é introduzido no sistema de separação 706 para separação e secagem das partículas de PTA. O sistema de purificação 702 reapresenta uma grande parte dos custos associados com a produção de partículas de PTA por métodos convencionais. O sistema de purificação 702 em geral inclui um sistema de adição/troca de água 708, um dispositivo de dissolução 710, um sistema de hidrogenação 712 e três vasos de cristalização separados 704a,b,c. No sistema de adição/troca de água 708, uma parte substancial do licor-mãe é deslocado com água. Depois da adição de água, a lama água/CTA é introduzida no sistema de dissolução 710 onde a mistura água/CTA é aquecida até que as partículas de CTA se dissolvam completamente na água. Depois da dissolução de CTA, a solução CTA-em- água é submetida a hidrogenação no sistema de hidrogenação 712. O efluente hidrogenado proveniente do sistema de hidrogenação 712 é então submetido a três etapas de cristalização em vasos de cristalização 704a,b,c, seguido por separação de PTA no sistema de separação 706.

A figura 57 ilustra um processo melhorado para produzir PTA que emprega um reator de oxidação de coluna de bolhas 800 configurado de acordo com uma forma de realização da presente invenção. Uma lama inicial compreendendo partículas de CTA sólidas e um licor-mãe líquido é extraída do reator 800. Tipicamente, a lama inicial pode conter na faixa de cerca de 10 a cerca de 50 porcento em peso de partículas de CTA sólidas, com o equilíbrio sendo licor-mãe

líquido. As partículas de CTA sólidas presentes na lama inicial tipicamente contém pelo menos cerca de 400 ppm em peso de 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), mais tipicamente pelo menos cerca de 800 ppm em peso de 4-CBA e acima de tudo tipicamente na faixa de 1.000 a 15.000 ppm em peso de 4-CBA. A lama inicial extraída do reator 800 é introduzida em um sistema de purificação 802 para reduzir a concentração de 4-CBA e outras impurezas presentes no CTA. Uma lama mais pura/purificada é produzida pelo sistema de purificação 802 e é submetida a separação e secagem em um sistema de separação 804 para produzir assim partículas de ácido tereftálico sólido mais puro compreendendo menos que cerca de 400 ppm em peso de 4-CBA, mais preferivelmente menos que cerca de 250 ppm em peso de 4-CBA e acima de tudo preferivelmente na faixa de 10 a 200 ppm em peso de 4-CBA.

O sistema de purificação 802 do sistema de produção de PTA ilustrado na figura 57 proporciona inúmeras vantagens em relação ao sistema de purificação 802 da técnica anterior ilustrada na figura 56. Preferivelmente, o sistema de purificação 802 em geral inclui um sistema de troca de licor 806, um digestor 808 e um único cristalizador 810. No sistema de troca de licor 806, pelo menos cerca de 50 porcento em peso do licor-mãe presentes na lama inicial são trocados por um solvente de reposição fresco para fornecer assim um lama com o solvente trocado compreendendo partículas de CTA e o solvente de reposição. A lama com o solvente trocado que sai do sistema de troca de licor 806 é introduzida no digestor (ou reator de oxidação secundário) 808. No digestor 808, uma reação de oxidação secundária é realizada a temperaturas ligeiramente maiores do que as usadas na reação de oxidação inicial/primária realizada no reator de coluna de bolhas 800. Conforme discutido anteriormente, a grande área superficial, pequeno tamanho de partícula e baixa densidade das partículas de CTA

produzidas no reator 800 fazem com que certas impurezas aprisionadas nas partículas de CTA fiquem disponíveis para oxidação no digestor 808 sem exigir completa dissolução das partículas de CTA no digestor 808. Assim, a temperatura no digestor 808 pode ser menor que muitos processos similares da técnica anterior. A oxidação secundária realizada no digestor 808 preferivelmente reduz a concentração de 4-CBA no CTA em pelo menos 200 ppm em peso, mais preferivelmente pelo menos cerca de 400 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 600 a 6,000 ppm em peso. Preferivelmente, a temperatura de oxidação secundária no digestor 808 é pelo menos cerca de 10 °C maior que a temperatura de oxidação primária no reator de coluna de bolhas 800, mais preferivelmente cerca de 20 a cerca de 80 °C mais alta que a temperatura de oxidação primária no reator 800 e acima de tudo preferivelmente 30 a 50 °C mais alta que a temperatura de oxidação primária no reator 800. A temperatura de oxidação secundária é preferivelmente na faixa de cerca de 160 a cerca de 240 °C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 180 a cerca de 220 °C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 190 a 210 °C. O produto purificado do digestor 808 exige somente uma única etapa de cristalização no cristalizador 810 antes da separação no sistema de separação 804. Técnicas de oxidação/digestão secundária adequadas estão discutidas com detalhes na publicação do pedido de patente U.S. 2005/0065373, cuja revelação está aqui expressamente incorporada na íntegra pela referência. Ácido tereftálico (por exemplo, PTA) produzido pelo sistema ilustrado na figura 57 é preferivelmente formado de partículas de PTA com um tamanho de partícula médio de pelo menos cerca de 40 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 50 a cerca de 2.000 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 60 a 200 microns. As partículas de PTA

preferivelmente têm uma área superficial BET média menor que cerca de 0,25 m<sup>2</sup>/g, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,005 a cerca de 0,2 m<sup>2</sup>/g e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,01 a 0,18 m<sup>2</sup>/g. PTA produzido pelo sistema ilustrado na figura 57 é adequado para uso como um estoque de alimentação na produção de PET. Tipicamente, PET é produzido via esterificação de tereftálico com etileno glicol, seguido por policondensação. Preferivelmente, ácido tereftálico produzido por uma forma de realização da presente invenção é empregue como uma alimentação ao processo PET de reator de tubos descrito no pedido de patente U.S. número de série 10/013.318, depositado em 7 de dezembro de 2001, cuja revelação está aqui incorporada na íntegra pela referência. As partículas de CTA com morfologia preferida aqui revelada são usadas particularmente no processo de digestão oxidativa descrito para redução do teor de 4-CBA. Além do mais, essas partículas de CTA preferidas proporcionam vantagens em uma ampla faixa de outros pós-processos envolvendo dissolução e/ou reação química das partículas. Esses pós- processos adicionais incluem, mas sem limitações, reação com pelo menos um composto contendo hidroxilo para formar compostos ésteres, especialmente a reação de CTA com metanol para formar tereftalato de dimetilo e ésteres impurezas; a reação com pelo menos um diol para formar compostos de monómero e/ou polímero de éster, especialmente a reação de CTA com etileno glicol para formar poli(tereftalato de etileno) (PET); e dissolução total ou parcial em solventes, incluindo, mas também sem limitações, água, ácido acético e N-metil-2-pirrolidona, que podem incluir processamento adicional, incluindo, mas também sem limitações, ré- precipitação de ácido tereftálico mais puro e/ou redução química seletiva de grupos carbonila sem ser grupos de ácido carboxílico.

Notavelmente incluído é a dissolução substancial de CTA em um solvente compreendendo água acoplada com hidrogenação parcial que reduz a quantidade de aldeídos, especialmente 4-CBA, fluorenonas, fenonas e/ou antraquinonas.

Os inventores também contemplam que partículas de CTA com as propriedades preferidas aqui revelados podem ser produzidos a partir de partículas de CTA sem estar de acordo com as propriedades preferidas aqui reveladas (partículas de CTA não conformes) incluindo, mas também sem limitações, redução mecânica do tamanho de partículas de CTA não conformes e dissolução total ou parcial de partículas de CTA não conformes seguida por ré-precipitação total ou parcial.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, é provido um processo para oxidar parcialmente um composto aromático oxidável em um ou mais tipos de ácido carboxílico aromático em que a pureza da parte do solvente de alimentação (isto é, a "alimentação de solvente") e a pureza da parte do composto oxidável da alimentação (isto é, a "alimentação do composto oxidável") são controladas em certas faixas especificadas a seguir. Juntamente com outras formas de realização da presente invenção, isto permite que a pureza da fase líquida e, se presente, da fase sólida e da fase lama combinada (isto é, sólido mais líquido) do meio de reação sejam controladas em certas faixas preferidas, delineadas a seguir.

Com relação à alimentação de solvente, é de conhecimento oxidar um(s) composto(s) aromático(s) oxidável(s) para produzir um ácido carboxílico aromático em que a alimentação de solvente introduzida no meio de reação é uma mistura de ácido acético de pureza analítica e água, geralmente empregue em escala de laboratório e escala

piloto. Similarmente, é de conhecimento conduzir a oxidação do composto aromático oxidável em ácido carboxílico aromático em que o solvente que deixa o meio de reação é separado do ácido carboxílico aromático produzido e em seguida reciclado para o meio de reação como solvente de alimentação, basicamente por motivos de custo de fabricação. Esta reciclagem de solvente faz com que certas impurezas da alimentação e subprodutos do processo se acumulem com o tempo no solvente reciclado. Vários mecanismos são conhecidos na técnica para ajudar purificar solvente reciclado antes da re-introdução no meio de reação. Em geral, um maior grau de purificação do solvente reciclado leva a um custo de fabricação significativamente mais alto do que um menor grau de purificação por mecanismos similares. Uma forma de realização da presente invenção diz respeito ao entendimento e definição das faixas preferidas de um grande número de impurezas na alimentação de solvente, muitos dos quais foram até então considerados bastante benignos, a fim de encontrar um equilíbrio ideal entre o custo de fabricação geral e a pureza do produto geral.

"Alimentação de solvente reciclado" é aqui definida como alimentação de solvente compreendendo pelo menos cerca de 5 porcento em peso que passou previamente por um meio de reação contendo um ou mais compostos aromáticos oxidáveis que passam por oxidação parcial. Por motivos de estoque de solvente e de tempo na corrente em uma unidade de fabricação, é preferível que partes de solvente reciclado passem por um meio de reação pelo menos uma vez por dia de operação, mais preferivelmente pelo menos uma vez por dia pelo menos por sete dias consecutivos de operação e acima de tudo preferivelmente pelo menos uma vez por dia pelo menos por 30 dias consecutivos de operação. Por motivos económicos, é preferível que pelo menos cerca de 20

porcento em peso da alimentação de solvente ao meio de reação da presente invenção sejam solvente reciclado, mais preferivelmente pelo menos cerca de 40 porcento em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 porcento em peso e acima de tudo preferivelmente pelo menos 90 porcento em peso.

Os inventores verificaram que, por motivos de atividade de reação e consideração de impurezas metálicas deixadas em um produto da oxidação, as concentrações de metais multivalentes selecionados na alimentação de solvente reciclado são preferivelmente nas faixas especificadas logo a seguir. A concentração de ferro no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 150 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 40 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 8 ppm em peso. A concentração de níquel no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 150 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 40 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 8 ppm em peso. A concentração de cromo no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 150 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 40 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 8 ppm em peso. A concentração de molibdénio no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 75 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 20 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 4 ppm em peso. A concentração de titânio no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 75 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 20 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 4 ppm em peso. A concentração de cobre no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 20 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 4 ppm em peso e acima de

tudo preferivelmente entre 0 e 1 ppm em peso. Outras impurezas metálicas são também tipicamente presentes no solvente reciclado, em geral variando a níveis inferiores proporcionalmente a uma ou mais dos metais supralistados. O controlo dos metais supralistados nas faixas preferidas manterá outras impurezas metálicas em níveis adequados.

Esses metais podem surgir como impurezas em qualquer das alimentações de processo que chegam (por exemplo, em composto oxidável, solvente, oxidante e compostos catalisadores que chegam). Alternativamente, os metais podem surgir como produtos de corrosão de qualquer das unidades de processo que entram em contato o meio de reação e/ou que entra em contato com o solvente reciclado. Os mecanismos para controlar os metais nas faixas de concentração reveladas incluem a especificação e monitoramento adequados da pureza de várias alimentações e o uso apropriado de materiais de construção, incluindo, mas sem limitações, muitos graus comerciais de titânio e de aços inoxidáveis incluindo os graus conhecidos como aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis alto molibdénio.

Os inventores também verificaram faixas preferidas para os compostos aromáticos selecionados no solvente reciclado. Esses incluem tanto compostos aromáticos precipitados como dissolvidos no solvente reciclado.

Surpreendentemente, mesmo produto precipitado (por exemplo, TPA) de uma oxidação parcial de para-xileno, é um contaminante a ser controlado no solvente reciclado. Em virtude de existirem faixas surpreendentemente preferidas para os níveis de sólidos no meio de reação, qualquer produto precipitado na alimentação de solvente diretamente reduz a quantidade de composto oxidável que pode ser alimentado combinado. Além disso, verificou-se que a

alimentação de sólidos de TPA precipitados no solvente reciclado em níveis elevados afeta adversamente o caráter das partículas formadas em um meio de oxidação precipitante, levando a um caráter indesejável em operações à jusante (por exemplo, filtração de produto, lavagem de solvente, digestão oxidativa do produto bruto, dissolução do produto bruto para processamento adicional e assim por diante). Uma outra característica indesejável de sólidos precipitados na alimentação de solvente de reciclagem é que esses geralmente têm níveis muito altos de impurezas precipitadas, comparado com concentrações de impurezas na massa dos sólidos nas lamas de TPA das quais a maior parte do solvente reciclado é obtida. Possivelmente, os elevados níveis de impurezas observados nos sólidos suspensos no filtrado reciclado podem estar relacionados com os tempos de nucleação para a precipitação de certas impurezas do solvente reciclado e/ou para resfriamento do solvente reciclado, tanto intencional ou por causa de perdas para o ambiente. Por exemplo, concentrações de 2,6-dicarboxifluorenona altamente colorido e indesejável foram observadas em níveis bem mais altos em sólidos presentes no solvente reciclado a 80 °C do que os observados em sólidos de TPA separados do solvente reciclado a 160 °C. Similarmente, concentrações de ácido isoftálico foram observadas em níveis muito mais altos em sólidos presentes no solvente reciclado, comparadas com os níveis observados em sólidos TPA do meio de reação. Exatamente como impurezas precipitadas específicas aprisionadas no solvente reciclado se comportam quando reintroduzidas no meio de reação parece variar. Isto depende talvez da solubilidade relativa da impureza na fase líquida do meio de reação, talvez como a impureza precipitada e estratificada nos sólidos precipitados, e talvez da taxa local de precipitação de TPA onde o sólido primeiro entra novamente no meio de reação.

Assim, os inventores observaram que é útil controlar o nível de certas impurezas no solvente reciclado, conforme revelado a seguir, independente se essas impurezas estão presentes no solvente reciclado na forma dissolvida ou se são particulados aprisionados nele.

A quantidade de sólidos precipitados presente no filtrado reciclado é determinada por um método gravimétrico seguinte. Uma amostra representativa é extraída do suprimento de solvente do meio de reação enquanto o solvente está escoando em uma conduta em direção ao meio de reação. Um tamanho de amostra usado é cerca de 100 gramas capturada em um recipiente de vidro com cerca de 250 mililitros de volume interno. Antes de ser liberado para a pressão atmosférica, mas enquanto ainda escoa continuamente em direção ao recipiente de amostra, o filtrado reciclado é resfriado a menos que 100 °C; este resfriamento é a fim de limitar evaporação de solvente durante um pequeno intervalo antes de ser selado hermeticamente no recipiente de vidro. Depois que a amostra é capturada à pressão atmosférica, o recipiente de vidro é imediatamente selado hermeticamente. Em seguida, a amostra é resfriada naturalmente a cerca de 20 °C enquanto envolvida por ar a cerca de 20 °C e sem convecção forçada. Depois de atingir cerca de 20 °C, a amostra é mantida nesta condição pelo menos por cerca de 2 horas. Em seguida, o recipiente selado é agitado vigorosamente até que uma distribuição de sólidos visivelmente uniformes seja obtida. Imediatamente em seguida, uma barra do agitador magnético é adicionada ao recipiente de amostra e rotacionado a uma velocidade suficiente para manter uma distribuição efetivamente uniforme de sólidos. Uma alíquota de 10 mililitros do líquido misturado com sólidos suspensos é extraída por pipeta e pesada. Em seguida, a massa da fase líquida desta alíquota é separada por filtração a vácuo, ainda a cerca de

20 °C e efetivamente sem perda de sólidos. A maior parte dos sólidos filtrados desta alíquota é em seguida seca, efetivamente sem sublimação de sólidos, e esses sólidos secos são pesados. O rácio do peso dos sólidos secos para o peso da alíquota de lama original é a fração de sólidos, tipicamente expressa como uma percentagem e aqui referida como o teor de filtrado reciclado dos sólidos precipitados a 20 °C.

Os inventores verificaram que compostos aromáticos dissolvidos na fase líquida do meio de reação e compreendendo ácido carboxílico aromáticos faltando grupos hidrocarbilo não-aromáticos (por exemplo; ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido ftálico, 2,5,4'- tricarboxibifenilo) são componentes surpreendentemente perniciosos. Embora esses compostos sejam muito mais reduzidos na atividade química no meio de reação em questão comparados com compostos oxidáveis que têm grupos hidrocarbilo não-aromático, os inventores verificaram que esses compostos no entanto passam por inúmeras reações detrimetais. Assim, é vantajosa controlar o teor desses compostos em faixas preferidas na fase líquida do meio de reação. Isto leva a faixas preferidas de compostos selecionados na alimentação de solvente reciclado e também a faixas preferidas de precursores selecionados na alimentação de composto aromático oxidável.

Por exemplo, em uma oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em ácido tereftálico (TPA), os inventores verificaram que a impureza altamente colorida e indesejável 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF) é virtualmente indetectável no meio de reação e remoção de produto quando compostos aromáticos meta-substituídos estão em níveis muito baixos no meio de reação. Os inventores verificaram que, quando impureza de ácido isofítálico está presente em

níveis crescentes na alimentação de solvente, a formação de 2,7-DCF aumenta praticamente em proporção direta. Os inventores verificaram também que, quando impureza de meta-xileno está presente na alimentação de para-xileno, a formação de 2,7-DCF novamente aumenta praticamente em proporção direta. Além disso, mesmo se a alimentação de solvente e alimentação do composto oxidável forem desprovidas de compostos aromáticos meta-substituídos, os inventores verificaram que parte do ácido isoftálico é formado durante uma oxidação parcial típica de para-xileno muito puro, particularmente quando ácido benzoico está presente na fase líquida do meio de reação. Este ácido isoftálico autogerado, graças à sua maior solubilidade que TPA no solvente compreendendo ácido acético e água, pode acumular-se com o tempo em unidades comerciais que empregam solvente reciclado. Assim, a quantidade de ácido isoftálico na alimentação de solvente, a quantidade de meta-xileno na alimentação do composto aromático oxidável e a taxa de autocriação de ácido isoftálico no meio de reação são todos devidamente considerados no equilíbrio uns com os outros e no equilíbrio com qualquer reação que consome ácido isoftálico. Verificou-se que ácido isoftálico passa por reações consumistas adicionais além da formação de 2,7-DCF, conforme revelado a seguir. Além do mais, os inventores verificaram que existem outras questões a considerar durante o estabelecimento das faixas apropriadas para espécies aromáticas meta-substituídas em uma oxidação parcial de para-xileno em TPA. Outras impurezas altamente coloridas e indesejáveis, tal como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6- DCF), parecem estar bastante relacionadas com espécies aromáticas para-substituídas dissolvidas, que estão sempre presentes na alimentação de para-xileno a uma oxidação em fase líquida. Assim, a supressão de 2,7-DCF é

mais bem considerada na perspetiva do nível de outras impurezas coloridas que são produzidas.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que a formação de ácido trimelítico aumenta à medida que os níveis de ácido isoftálico e ácido itálico aumentam no meio de reação. Ácido trimelítico é ácido carboxílico tri-fimcional que leva à ramificação de cadeias de polímero durante a produção de PET a partir de TPA. Em muitas aplicações de PET, os níveis de ramificação devem ser controlados em baixos níveis e, consequentemente, ácido trimelítico tem que ser controlado em baixos níveis em TPA purificado. Além de levar a ácido trimelítico, a presença de espécies meta-substituída e orto-substituída no meio de reação também dá origem a outros ácidos tricarboxílicos (por exemplo, 1,3,5-tricarboxibenzeno). Além disso, a maior presença de ácidos tricarboxílicos no meio de reação aumenta a quantidade de formação de ácido tetracarboxílico (por exemplo, 1,2,4,5-tetracarboxibenzeno). O controlo da produção somada de todos ácidos carboxílicos aromáticos com mais de dois grupos de ácido carboxílico é um fator no estabelecimento dos níveis preferidos de espécies meta-substituída e orto-substituída na alimentação de solvente reciclado, na alimentação do composto oxidável, e no meio de reação de acordo com a presente invenção.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que maiores níveis na fase líquida do meio de reação de diversos ácidos carboxílicos aromáticos dissolvidos faltando grupos hidrocarbonilos não-aromáticos leva diretamente à maior produção de monóxido de carbono e dióxido de carbono. Esta maior produção de óxidos de carbono representa a perda de rendimento tanto no oxidante como no composto oxidável

posteriormente, uma vez que muitos dos ácidos carboxílicos aromáticos co-produzidos, que, por um lado, podem ser vistos como impurezas, por outro lado também têm valor comercial. Assim, a remoção apropriada de ácidos carboxílicos relativamente solúveis faltando grupos hidrocarbilo não-aromáticos do solvente de reciclagem tem um valor económico na prevenção de perda de rendimento de composto aromático oxidável e de oxidante, além de suprimir a geração de impurezas altamente indesejadas tais como vários fluorenonas e ácido trimelítico.

Por exemplo, em uma oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que a formação de 2,5,4'-tricarboxibifenilo é similarmente inevitável. O 2,5,4'-tricarboxibifenilo é um triácido carboxílico aromático formado pelo acoplamento de dois anéis aromáticos, talvez pelo acoplamento de uma espécie aromática para- substituída dissolvida com um radical arila, talvez um radical arila formado por descarboxilação ou decarbonilação de uma espécie aromática para- substituída. Felizmente, o 2,5,4'-tricarboxibifenilo é tipicamente produzido a níveis mais baixos que o ácido trimelítico e normalmente leva a dificuldades significativamente maiores com a ramificação de moléculas de polímero durante a produção de PET. Entretanto, os inventores verificaram que elevados níveis de 2,5,4'-tricarboxibifenilo em um meio de reação compreendendo oxidação de aromáticos de alquilo de acordo com formas de realização preferidas da presente invenção levam a maiores níveis de 2,6- DCF altamente colorido e indesejável. O maior 2,6-DCF é possivelmente criado a partir de 2,5,4'-tricarboxibifenilo pelo fechamento de anel com perda de uma molécula de água, embora o exato mecanismo de reação não seja conhecido com certeza. Se 2,5,4'-tricarboxibifenilo, que é mais solúvel no solvente compreendendo ácido acético

e água do que TPA, puder se acumular muito alto no solvente reciclado, taxas de conversão em 2,6-DCF podem tomar-se inaceitavelmente altas.

Por exemplo, em uma oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que ácidos carboxílicos aromáticos faltando grupos hidrocarbilos não-aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico) em geral levam a supressão branda da atividade química do meio de reação quando presentes na fase líquida em concentração suficiente.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que precipitação muito frequentemente não é ideal (isto é, sem equilíbrio) com relação às concentrações relativas de diferentes espécies químicas na fase sólida e na fase líquida. Talvez, isto é devido à taxa de precipitação ser muito alta nas taxas de reação espaço-tempo aqui preferidas, levando a coprecipitação não ideal de impurezas, ou mesmo oclusão. Assim, quando se deseja limitar a concentração de certas impurezas (por exemplo, ácido trimelítico e 2,6-DCF) em TPA bruto, por causa da configuração de operações de unidades à jusante, é preferível controlar sua concentração na alimentação de solvente bem como sua taxa de geração no meio de reação.

Por exemplo, os inventores verificaram que compostos de benzofenona (por exemplo, 4,4'-dicarboxibenzofenona e 2,5,4'- tricarboxibenzofenona), produzidos durante oxidação parcial de para-xileno, têm efeitos indesejáveis em um meio de reação PET, mesmo que compostos de benzofenona não sejam tão altamente coloridos por si em TPA como as fluorenonas e antraquinonas. Dessa maneira, é desejável limitar a presença de benzofenonas e selecionar precursores no

solvente reciclado e na alimentação do composto oxidável. Além disso, os inventores verificaram que a presença de elevados níveis de ácido benzoico, tanto admitido no solvente reciclado como formado no meio de reação, leva a elevadas taxas de produção de 4,4'- dicarboxibenzofenona.

Durante uma revisão, os inventores verificaram e quantificaram suficientemente um arranjo surpreendente de reações para compostos aromáticos faltando grupos hidrocarbilo não-aromáticos que estão presentes na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA. Recapitulando apenas um único caso de ácido benzoico, os inventores verificaram que maiores níveis de ácido benzoico no meio de reação de certas formas de realização da presente invenção levam a produção muito maior do ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente colorido e indesejável, a níveis bastante elevados de 4,4'-dicarboxibifenilo, a elevados níveis de 4,4'- dicarboxibenzofenona, a uma supressão branda da atividade química de oxidação de para-xileno visada e a maiores níveis de óxidos de carbono e consequentes perdas de rendimentos. Os inventores verificaram que maiores níveis de ácido benzoico no meio de reação também levam a uma maior produção de ácido isoftálico e ácido ftálico, cujos níveis são desejavelmente controlados em baixas faixas de acordo com aspectos similares da presente invenção. O número e importância das reações envolvendo ácido benzoico são talvez ainda mais surpreendentes, uma vez que alguns inventores modernos contemplam o uso de ácido benzoico no lugar de ácido acético como um componente primário de solvente (ver, por exemplo, Patente U.S. 6.562.997). Adicionalmente, os presentes inventores observaram que ácido benzoico é autogerado durante oxidação de para-xileno a taxas que são bastante importantes em relação à sua formação a partir de impurezas, tais como tolueno e etilbenzeno, normalmente

encontradas em alimentação do composto oxidável compreendendo para-xileno de pureza comercial.

Por outro lado, os inventores verificaram pouco valor da regulação adicional da composição de solvente reciclado em relação à presença de composto aromático oxidável e em relação a intermediários de reação aromáticos que tanto retém grupos hidrocarbilo não-aromáticos como são também relativamente solúveis no solvente reciclado. Em geral, esses compostos são tanto alimentados quanto criados no meio de reação a taxas substancialmente maiores que sua presença em solvente reciclado; e a taxa de consumo desses compostos no meio de reação é grande o bastante, retendo um ou mais grupos hidrocarbilo não-aromáticos, para limitar devidamente seu acúmulo no solvente reciclado. Por exemplo, durante oxidação parcial de para-xileno em um meio de reação multifásico, para-xileno evapora até certo ponto juntamente com grandes quantidades de solvente. Quando este solvente evaporado sai do reator como parte do gás de processo é condensado para recuperação como solvente reciclado, uma parte substancial do para-xileno evaporado condensa igualmente aí. Não é necessário limitar a concentração do para-xileno no solvente reciclado. Por exemplo, se solvente for separado dos sólidos mediante a saída da lama do meio de reação de oxidação de para-xileno, este solvente recuperado terá uma concentração similar de ácido para-toluico dissolvido ao presente no ponto de remoção do meio de reação. Embora possa ser importante limitar a concentração fixa de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação, ver a seguir, não é necessário regular separadamente o ácido para-toluico nesta parte do solvente reciclado por causa de sua solubilidade relativamente boa e de sua baixa vazão de massa em relação à criação de ácido para-toluico no meio de reação. Similarmente, os inventores verificaram pouco

motivo para limitar as concentrações em solvente reciclado de compostos aromáticos com substituintes de metilo (por exemplo, ácidos tolúicos), aldeídos aromáticos (por exemplo, tereftaldeído), de compostos aromáticos com substituintes de hidroxi-metil (por exemplo, ácido 4-hidroximetilbenzoico), e de compostos aromáticos bromados que conservam pelo menos um grupo hidrocarbilo não-aromático (por exemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico) abaixo daqueles inherentemente encontrados na fase líquida que sai do meio de reação que ocorre na oxidação parcial de xileno de acordo com formas de realização preferidas da presente invenção. Surpreendentemente, os inventores também verificaram que não é necessário regular no solvente reciclado a concentração de fenóis selecionados produzidos intrinsecamente durante oxidação parcial de xileno, já que esses compostos são criados e destruídos no meio de reação a taxas muito maiores que sua presença em solvente reciclado. Por exemplo, os inventores verificaram que ácido 4-hidroxibenzoico tem efeitos relativamente pequenos na atividade química nas formas de realização preferidas da presente invenção quando co-alimentado a taxas acima de 2 gramas de ácido 4-hidroxibenzoico por 1 quilograma de para-xileno, muito maior que a presença natural em solvente reciclado, a despeito de ser reportado por outros como um veneno expressivo em meio de reação similar (Ver, por exemplo, W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) p. 81).

Assim, existem inúmeras reações e inúmeras considerações no estabelecimento das faixas preferidas de várias impurezas aromáticas na alimentação de solvente agora reveladas. Estas descobertas estão declaradas em termos de média composição média de peso agregado de todas as correntes de solvente que estão sendo alimentadas no meio de reação durante o curso de um período de tempo estabelecido, preferivelmente um dia, mais preferivelmente uma hora e

acima de tudo preferivelmente um minuto. Por exemplo, se uma alimentação de solvente escoa de forma substancialmente contínua com a composição de 40 ppm em peso de ácido isoftálico a uma vazão de 7 quilogramas por minuto, uma segunda alimentação de solvente escoa de forma substancialmente contínua com a composição de 2.000 ppm em peso de ácido isoftálico a uma vazão de 10 quilogramas por minuto, e não existem outras correntes de alimentação de solvente que entram no meio de reação, e então a composição média de peso agregado da alimentação de solvente é calculada como  $(40 * 7 + 2.000 * 10) / (7 + 10) = 1.193$  ppm em peso de ácido isoftálico. Nota-se que o peso de qualquer alimentação do composto oxidável ou de qualquer alimentação de oxidante que é talvez misturado com a alimentação de solvente antes de entrar no meio de reação não é considerada no cálculo da composição média de peso agregado da alimentação de solvente.

A tabela 1, a seguir, lista valores preferidos para certos componentes na alimentação de solvente introduzida no meio de reação. Os componentes da alimentação de solvente listados na Tabela 1 são os seguintes: 4-carboxibenzaldeído (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), fluorenona total incluindo outras fluorenonas não listadas individualmente (fluorenonas totais), 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'-dicarboxibenzílo (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, e ácidos carboxílicos aromáticos totais faltando grupos hidrocarbilo não-aromáticos. A tabela 1 a seguir fornecer quantidades preferidas de três impurezas em CTA produzida de acordo com uma forma de realização da presente invenção.

TABELA 1 - Componentes de Alimentação de Solvente Introduzida no Meio de Reação

Identificação do Componente	Quantidade preferida (ppm em peso)	Quantidade mais preferida (ppm em peso)	Quantidade máxima de tudo mais preferida (ppm em peso)
4-CSA	< 1,200	30 - 600	60 - 300
4,4'-DCS	< 3	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	0.1 - 3	0.2 - 1
2,8-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 Totais	< 40	< 20	1 - 8
4,4'-DCB	< 45	< 15	0.5 - 5
2,5,4'-TCB	< 45	0.1 - 15	0.5 - 5
PA	< 1,000	15 - 400	40 - 150
IPA	2,500	40 - 1,200	120 - 400
BA	< 4,500	50 - 1,500	150 - 500
TMA	< 1,000	15 - 400	40 - 150
2,6-DCBC	< 40	< 20	< 5
4,4'-DCBZ	< 40	< 20	< 5
4,4'-DCBP	< 40	< 20	< 5
2,5,4'-TCBP	< 40	< 20	0.5 - 5
TPA	< 9,000	200 - 6,000	400 - 2,000
Sólidos precipitados a 20° C	< 9,000	200 - 6,000	600 - 2,000
Ácidos carboxílicos aromáticos totais faltando grupos hidrocarbilo não aromáticos	< 18,000	300 - 9,000	450 - 3,000

Muitas outras impurezas aromáticas são também tipicamente presentes no solvente reciclado, em geral variando em níveis ainda mais baixos e/ou em proporção a um ou mais dos compostos aromáticos revelados. Métodos para controlar os compostos aromáticos revelados nas faixas preferidas

tipicamente mantêm outras impurezas aromáticas em níveis adequados.

Quando bromo é usado no meio de reação, sabe-se que existe uma grande quantidade de formas iónicas e orgânicas de bromo equilíbrio dinâmico. Essas várias formas de bromo têm diferentes características de estabilidade uma vez que deixam o meio de reação e passam através de vários unidades operacionais pertinentes ao solvente reciclado. Por exemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico pode persistir como tal em algumas condições ou pode hidrolisar rapidamente em outras condições para formar ácido 4- hidroximetilbenzoico e brometo de hidrogénio. Na presente invenção, é preferível que pelo menos cerca de 40 porcento em peso, mais preferivelmente que pelo menos cerca de 60 porcento em peso e acima de tudo preferivelmente que pelo menos cerca de 80 porcento em peso da massa total de bromo presente na alimentação de solvente agregada ao meio de reação seja em uma ou mais das seguintes formas químicas: bromo iónico, ácido alfa-bromo-para-toluico, e ácido bromoacético.

Embora a importância e valor de se controlar a pureza média do peso de agregado da alimentação de solvente nas faixas desejadas reveladas da presente invenção não tenha sido até hoje descoberta e/ou revelada, mecanismos adequados para controlar a pureza da alimentação de solvente podem ser montados de vários métodos já conhecidos na técnica. Primeiramente, qualquer solvente evaporado do meio de reação é tipicamente de pureza adequada, desde que líquido ou sólidos do meio de reação não fiquem aprisionados com o solvente evaporado. A alimentação de gotículas de solvente de refluxo no espaço de desprendimento de gás de processo acima do meio de reação, aqui revelado, limita devidamente tal aprisionamento; e solvente reciclado de pureza adequada com relação ao composto aromático pode ser condensado de

tal gás de processo. Segundo, a purificação mais difícil e cara de alimentação de solvente reciclado tipicamente está relacionada ao solvente retirado do meio de reação na forma líquida e ao solvente que subsequentemente faz contato com as fases líquida e/ou sólida do meio de reação extraído do vaso de reação (por exemplo, solvente reciclado obtido de um filtro no qual sólidos são concentrados e/ou lavados, solvente reciclado obtido de uma centrífuga na qual sólidos são concentrados e/ou lavados, solvente reciclado extraído da operação de cristalização e assim por diante). Entretanto, são também conhecidos mecanismos na técnica para realizar a purificação necessária dessas correntes de solvente reciclados usando uma ou mais revelações anteriores. Com relação ao controlo de sólidos precipitados no solvente reciclado na faixa especificada, mecanismos de controlo adequados incluem, mas sem limitações, sedimentação gravimétrica, filtração mecânica usando pano de filtro em filtros de correia rotativa e filtros de tambor rotativo, filtração mecânica usando meio de filtro estacionário em vasos de pressão, hidrociclos e centrífugas. Com relação ao controlo de espécies aromáticas dissolvidas no solvente reciclado nas faixas especificadas, os mecanismos de controlo incluem, mas sem limitações, aqueles revelados na patente U.S. 4.939.297 e publicação do pedido de patente U.S. 2005-0038288, aqui incorporados pela referência. Entretanto, nenhuma dessas invenções da técnica anterior verificou e revelou níveis de pureza na alimentação de solvente agregado na forma aqui revelada. Em vez disso, essas invenções da técnica anterior meramente fornecem mecanismos para purificar correntes selecionadas e parciais de solvente reciclado sem deduzir correntes selecionadas e parciais de solvente reciclado sem deduzir os presentes valores ideais inventivos da alimentação de solvente médio do peso agregado ao meio de reação.

De volta agora à pureza da alimentação de composto oxidável, sabe-se que certos níveis de ácido isoftálico, ácido itálico e ácido benzoico estão presentes e são toleráveis a baixos níveis em TPA purificada usada para produção de polímero. Além disso, sabe-se que essas espécies são relativamente mais solúveis em muitos solventes e podem ser vantajosamente removidas de TPA purificado usado para processos de cristalização. Entretanto, a partir de uma forma de realização da invenção aqui revelada, sabe-se que o controlo do nível de diversas espécies aromáticas relativamente solúveis, notavelmente incluindo ácido isoftálico, ácido itálico e ácido benzoico, na fase líquida do meio de reação é surpreendentemente importante para controlar o nível de compostos aromáticos policíclicos e coloridos criados no meio de reação, para controlar compostos com mais de 2 funções de ácido carboxílico por molécula, para controlar atividade de reação em um meio de reação de oxidação parcial e para controlar a perdas de rendimento de oxidante e de composto aromático.

Sabe-se na técnica que ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido benzoico são formados no meio de reação da seguinte maneira. Impureza de alimentação de Meta-Xileno oxida com boa conversão e rendimento em IPA. Impureza de alimentação Orto-Xileno oxida com boa conversão e rendimento em ácido ftálico. Impurezas de alimentação de etilbenzeno e tolueno oxidam com boa conversão e rendimento em ácido benzoico. Entretanto, os inventores observaram que quantidades significativas de ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido benzoico são também formadas em um meio de reação compreendendo para-xileno por meios sem ser oxidação de meta-xileno, orto- xileno, etilbenzeno e tolueno. Essas outras vias químicas intrínsecas possivelmente incluem descarbonilação, descarboxilação, a re-organização de

estados de transição e adição de radicais metilo e carbonila aos anéis aromáticos.

Na determinação de faixas de impurezas preferidas na alimentação de composto oxidável, muitos fatores são relevantes. Qualquer impureza na alimentação provavelmente será uma perda de rendimento direta e custo de purificação de produto se as exigências de pureza do produto oxidado forem suficientemente rigorosas (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, tolueno e etilbenzeno tipicamente encontrados em para-xileno de pureza comercial levam a ácido benzoico, e este ácido benzoico é amplamente removido da maioria dos TPA comerciais). Quando o produto da oxidação parcial da alimentação impureza participa em reações adicionais, fatores sem ser a simples perda de rendimento e remoção tomam-se apropriados quando se considera em quanto custo de purificação de alimentação purificação incorrerá (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, etilbenzeno leva a ácido benzoico, e ácido benzoico subsequentemente leva a ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente colorido, a ácido isofítálico, a ácido ftálico e a maior quantidade de óxidos de carbono, entre outros). Quando o meio de reação autogera quantidades adicionais de uma impureza por mecanismos químicos não diretamente relacionados com impurezas de alimentação, a análise toma-se ainda mais complexa (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, ácido benzoico é também autogerada do próprio para-xileno). Além do mais, o processamento à jusante produto da oxidação bruto pode afetar as considerações da pureza de alimentação preferida. Por exemplo, o custo de remoção até níveis adequados de uma impureza direta (ácido benzoico) e impurezas subsequentes (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, et al.) pode exatamente o

mesmo, podem ser diferentes uns dos outros, e pode ser diferente das exigências de remoção de uma impureza amplamente não relacionada (por exemplo, produto da oxidação incompleta 4-CBA na oxidação de para-xileno em TPA).

As faixas de pureza de alimentação reveladas seguintes para para-xileno são preferidas onde para-xileno é alimentado com solvente e oxidante a um meio de reação para oxidação parcial para produzir TPA. Essas faixas são mais preferidas no processo de produção de TPA que tem etapas pós-oxidação para remover do meio de reação impurezas sem ser oxidante e solvente (por exemplo, metais catalisadores). Essas faixas são ainda mais preferidas em processos de produção de TPA que removem 4-CBA adicional de CTA (por exemplo, pela conversão de CTA em tereftalato de dimetilo mais ésteres de impurezas e a subsequente separação do éster de metilo de 4-CBA por destilação, por métodos de digestão oxidativa para converter 4-CBA em TPA, por métodos de hidrogenização para converter 4-CBA em ácido para-toluico, que é então separado por métodos de cristalização parcial). Essas faixas são mais preferidas em processos de produção de TPA que removem 4-CBA adicional de CTA por métodos de digestão oxidativa para converter 4-CBA em TPA.

Com utilização do novo conhecimento de faixas preferidas de compostos aromáticos de reciclagem e as quantidades relativas dos compostos aromáticos formados diretamente da oxidação de impurezas da alimentação, comparadas com outras vias químicas intrínsecas, melhores faixas de impurezas foram descobertas para para-xileno impuro que é alimentado a um processo de oxidação parcial para produção de TPA. A tabela 2 a seguir fornece valores preferidos para a quantidade de meta-xileno, orto-xileno e etilbenzeno + tolueno na alimentação de para-xileno.

**TABELA 2 – Componentes de Alimentação de para-xileno Impuro**

Identificação do Componente	Quantidade preferida (ppm em peso)	Quantidade mais preferida (ppm em peso)	Quantidade acima de tudo preferida (ppm em peso)
meta-xileno	20 – 800	50 – 600	100 – 400
orto-xileno	10 – 300	20 – 200	30 – 100
etilbenzeno + tolueno*	20 – 700	50 – 500	100 – 300
total	50 – 900	100 – 800	200 – 700

\* Especificação para etilbenzeno + tolueno é cada qual separadamente e em soma

Os condecorados da técnica percebem agora que as impurezas referidas em para-xileno impuro pode ter seu maior efeito nomeio de reação depois de seus produtos de oxidação parcial terem acumulado no solvente reciclado. Por exemplo, a alimentação da quantidade superior da faixa mais preferida de meta-xileno, 400 ppm em peso, produzirá imediatamente cerca de 200 ppm em peso de ácido isoftálico na fase líquida do meio de reação durante operação com cerca de 33 porcento em peso de sólidos no meio de reação. Isto equipara a uma entrada da quantidade superior da faixa mais preferida para ácido isoftálico no solvente reciclado de 400 ppm em peso que, depois de permitir que uma evaporação de solvente típica resfrie o meio de reação, quantidades de cerca de 1.200 ppm em peso de ácido isoftálico na fase líquida do meio de reação. Assim, é o acúmulo de produtos de oxidação parcial com o tempo no solvente reciclado que representa o maior impacto provável

de impurezas de meta-xileno, orto-xileno, etilbenzeno e tolueno na alimentação de para-xileno impuro. Dessa maneira, é preferível que as faixas citadas para impurezas em alimentação de para-xileno impuro sejam mantidas pelo menos na metade de cada dia de operação de qualquer meio de reação de oxidação parcial em uma unidade de fabricação particular, mais preferivelmente pelo menos três quartos de cada dia pelo menos por sete dias consecutivos de operação e acima de tudo preferivelmente quando as médias de massa ponderadas da composição de alimentação de para-xileno impuro estão nas faixas preferidas pelo menos 30 dias consecutivos de operação.

Mecanismos para obter para-xileno impuro de pureza preferida já são conhecidos na técnica e incluem, mas sem limitações, métodos de destilação, cristalização parcial a temperaturas subambientes, e métodos de peneira molecular usando adsorção seletiva com tamanho de poros. Entretanto, as faixas preferidas de pureza aqui especificadas, no seu limite alto, são mais demoradas e caras do que characteristicamente praticadas por fornecedores comerciais de para-xileno; e também no limite inferior, as faixas preferidas evitam purificação onerosa sobrejacente de para-xileno para alimentação a um meio de reação de oxidação parcial descobrindo e revelando onde os efeitos combinados de autogeração de impurezas do próprio para-xileno e das reações de consumo de impurezas no meio de reação tomam-se mais importantes do que as taxas de alimentação de impurezas no para-xileno impuro.

Quando a corrente de alimentação contendo xileno contém impurezas selecionadas, tais como etil-benzeno e/ou tolueno, a oxidação dessas impurezas pode gerar ácido benzoico. Na forma aqui usada, o termo "ácido benzoico gerado de impurezas" deve denotar ácido benzoico derivado

de qualquer fonte sem ser xileno durante oxidação de xileno.

Na forma aqui revelada, uma parte do ácido benzoico produzido durante oxidação de xileno é derivada do próprio xileno. Esta produção de ácido benzoico a partir de xileno é distintamente em adição a qualquer parte da produção de ácido benzoico que pode ser ácido benzoico gerado de impurezas. Sem ficar preso a teoria, acredita-se que ácido benzoico é derivado de xileno no meio de reação quando vários produtos de oxidação intermediários de xileno descarbonilam espontaneamente (perda de monóxido de carbono) ou descarboxilam (perda de dióxido de carbono) para produzir assim radicais de arila. Esses radicais de arila podem então abstrair um átomo de hidrogénio de uma das muitas fontes disponíveis no meio de reação e produzir ácido benzoico autogerado. Qualquer que seja o mecanismo químico, o termo "ácido benzoico autogerado", na forma aqui usada, deve denotar ácido benzoico derivado de xileno durante oxidação de xileno.

Também na forma aqui revelada, quando para-xileno é oxidado para produzir ácido tereftálico (TPA), a produção de ácido benzoico auto-gerado causa perda de rendimento de xileno e perda de rendimento de oxidante. Além do mais, a presença de ácido benzoico autogerado na fase líquida do meio de reação correlaciona-se com aumentos de muitas reações adversas indesejáveis, notavelmente incluindo geração de compostos altamente coloridos denominados mono-carbóxi-fluorenonas. Ácido benzoico autogerado também contribui para o acúmulo indesejável de ácido benzoico no filtrado reciclado que eleva ainda mais a concentração de ácido benzoico na fase líquida do meio de reação. Assim, a formação de ácido benzoico autogerado é desejavelmente minimizada, mas isto é também devidamente considerado

simultaneamente com ácido benzoico gerado de impurezas, com fatores que afetam o consumo de ácido benzoico, com fatores pertinentes a outras questões de seletividade de reação, e com economias gerais.

Os inventores verificaram que a autogeração de ácido benzoico pode ser controlada em baixos níveis pela devida seleção, por exemplo, de temperatura, distribuição de xileno e disponibilidade de oxigénio no meio de reação durante a oxidação. Sem querer ficar preso a teoria, temperaturas mais baixas e maior disponibilidade de oxigénio parecem suprimir as taxas de descarbonilação e/ou descarboxilação, evitando assim o aspeto da perda de rendimento de ácido benzoico autogerado. Disponibilidade de oxigénio suficiente parece direcionar radicais livres para outros produtos mais benignos, em particular ácidos hidroxibenzoicos. A distribuição de xileno no meio de reação pode também afetar o equilíbrio entre a conversão do radical arila a ácido benzoico ou a ácidos hidroxibenzoicos. Qualquer que seja o mecanismo químico, os inventores verificaram condições de reação que, embora brandas o bastante para reduzir a produção de ácido benzoico, são severas o bastante para oxidar uma grande fração da produção de ácido hidroxibenzoico a monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono, que são facilmente removidos do produto de oxidação.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, o reator de oxidação é configurado e operado de uma maneira tal que a formação de ácido benzoico autogerado seja minimizada e a oxidação de ácidos hidroxibenzoicos em monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono seja maximizada. Quando o reator de oxidação é empregue para oxidar para-xileno em ácido tereftálico, é preferível que para-xileno constitua pelo menos cerca de 50 porcento em

peso do xileno total na corrente de alimentação introduzida no reator. Mais preferivelmente, para-xileno constitui pelo menos cerca de 75 porcento em peso do xileno total na corrente de alimentação. Ainda mais preferivelmente, para-xileno constitui pelo menos 95 porcento em peso do xileno total na corrente de alimentação. Acima de tudo preferivelmente, para-xileno constitui substancialmente todo o xileno total na corrente de alimentação.

Quando o reator é empregue para oxidar para-xileno em ácido tereftálico, é preferível que a taxa de produção de ácido tereftálico seja maximizada, enquanto a taxa de produção de ácido benzoico autogerado é minimizada. Preferivelmente, a rácio da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico para a taxa de produção (em peso) de ácido benzoico autogerado é pelo menos cerca de 500:1, mais preferivelmente pelo menos cerca de 1.000:1 e acima de tudo preferivelmente pelo menos 1.500:1. Conforme será visto a seguir, a taxa de produção de ácido benzoico autogerado é preferivelmente medida quando a concentração de ácido benzoico na fase líquida do meio de reação fica abaixo de 2.000 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de 1.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente abaixo de 500 ppm em peso, em virtude de essas concentrações suprimirem reações com taxas devidamente baixas que convertem ácido benzoico em outros componentes.

Combinando o ácido benzoico autogerado e ácido benzoico gerado de impurezas, a rácio da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico para a taxa de produção (em peso) de ácido benzoico total é preferivelmente pelo menos cerca de 400:1, mais preferivelmente pelo menos cerca de 700:1 acima de tudo preferivelmente pelo menos 1.100:1. Conforme pode-se perceber a seguir, a taxa de produção somada de ácido benzoico autogerado e ácido benzoico gerado de impurezas é

preferivelmente medida quando a concentração de ácido benzoico na fase líquida do meio de reação está abaixo de 2.000 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de 1.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente abaixo de 500 ppm em peso, em virtude de essas baixas concentrações suprimirem devidamente reações de baixas taxas que convertem ácido benzoico em outros componentes.

Conforme aqui revelado, elevadas concentrações de ácido benzoico na fase líquida do meio de reação levam a maior formação de muitos outros compostos aromáticos, diversos dos quais são impurezas nocivas em TPA; e, conforme aqui revelado, elevadas concentrações de ácido benzoico na fase líquida do meio de reação levam a maior formação de gás de óxido de carbono, formação esta que representa perda de rendimento de oxidante e de compostos aromáticos e/ou solvente. Além disso, revelou-se atualmente que os inventores verificaram que uma parte considerável desta maior formação de outros compostos aromáticos e de óxido de carbono deriva de reações que convertem parte das próprias moléculas de ácido benzoico, ao contrário do ácido benzoico que catalisa outras reações sem que o próprio seja consumido. Dessa maneira, a "geração líquida de ácido benzoico" é definida aqui como o peso com média ao longo do tempo de todo ácido benzoico existente no meio de reação menos o peso com média ao longo do tempo de todos ácido benzoico que entra no meio de reação durante o mesmo período de tempo. Esta geração líquida de ácido benzoico é geralmente positiva, ativada pelas taxas de formação de ácido benzoico gerado de impurezas e de ácido benzoico autogerado. Entretanto, os inventores verificaram que a taxa de conversão de ácido benzoico em óxidos de carbono, e em diversos outros compostos, parece aumentar de forma aproximadamente linear à medida que a concentração de ácido benzoico aumenta na fase líquida do meio de reação, medida

quando outras condições de reação compreendendo temperatura, disponibilidade de oxigénio, STR e atividade de reação são mantidas aproximadamente constantes. Assim, quando a concentração de ácido benzoico na fase líquida do meio de reação é grande o bastante, talvez por causa de uma elevada concentração de ácido benzoico no solvente reciclado, então a conversão de moléculas de ácido benzoico em outros compostos, incluindo óxidos de carbono, pode tomar-se igual ou maior que a geração química de novas moléculas de ácido benzoico. Neste caso, a geração líquida de ácido benzoico pode tomar-se equilibrada próxima a zero, ou mesmo negativa. Os inventores verificaram que, quando a geração líquida de ácido benzoico é positiva, então a rácio da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico no meio de reação, comparada com a taxa de geração líquida de ácido benzoico no meio de reação, é preferivelmente acima de cerca de 700:1, mais preferivelmente acima de cerca de 1.100:1 e acima de tudo preferivelmente acima de 4.000:1. Os inventores verificaram que, quando a geração líquida de ácido benzoico é negativa, a rácio da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico no meio de reação, comparada com a taxa de geração líquida de ácido benzoico no meio de reação, é preferivelmente acima de cerca de 200:(-1), mais preferivelmente acima de cerca de 1.000:(-1) e acima de tudo preferivelmente acima de 5.000:(-1).

Os inventores também verificaram faixas preferidas para a composição da lama (líquido + sólido) extraída do meio de reação e para a parte de CTA sólido da lama. As composições da lama preferida e de CTA preferido são surpreendentemente superiores e úteis. Por exemplo, TPA purificado produzido a partir deste CTA preferido por digestão oxidativa tem um nível suficientemente baixo de impurezas totais e de impurezas coloridas, de maneira tal que o TPA purificado é adequado, sem hidrogenação de 4- CBA adicional e/ou

impurezas coloridas, para uma ampla faixa de aplicações em fibras de PET e aplicações de embalagem PET. Por exemplo, a composição de lama preferida fornece uma fase líquida do meio de reação que é relativamente baixa em concentração de impurezas importantes e isto reduz de forma importante a criação de outras impurezas ainda mais indesejáveis da maneira aqui revelada. Além do mais, a composição da lama preferida ajuda de forma importante no processamento subsequente de líquido da lama a toma-se um solvente reciclado devidamente puro, de acordo com outras formas de realização da presente invenção. CTA produzido de acordo com uma forma de realização da presente invenção contém menos impurezas de tipos selecionados do que CTA produzido por processos e aparelhos convencionais, notavelmente aqueles que empregam solvente reciclado. Impurezas que podem estar presentes no CTA incluem as seguintes 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), 4,4'-dicarboxibifenilo (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenilo (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzoico (BA), ácido trimelítico (TMA), ácido para-toluico (PTAC), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibenzílo (4,4'-DCBZ) 4,4'-dicarboxibenzofenona (4,4-DCBP), 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4' - TCBP). A tabela 3 a seguir fornece as quantidades preferidas dessas impurezas em CTA produzido de acordo com uma forma de realização da presente invenção.

TABELA 3 – IMPUREZAS DE CTA

<b>Identificação da</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Quantidade</b>
-------------------------	-------------------	-------------------	-------------------

<b>Impureza</b>	<b>preferida (ppm em peso)</b>	<b>mais preferida (ppm em peso)</b>	<b>acima de tudo preferida (ppm em peso)</b>
4-CBA	< 15,000	100 – 8,000	400 – 2,000
4, 4'-DCS	< 12	< 6	< 3
2, 6-DCA	< 9	< 6	< 2
2, 6-DCF	< 100	2 – 50	5 – 25
2, 7-DCF	< 30	< 15	< 5
3, 5-DCF	< 16	< 8	< 2
9F-2CA	< 16	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
Fluorenonas Totais	< 100	2 – 60	4 – 35
4, 4'-DCB	< 64	1 – 32	2 – 8
2, 5, 4'-TCB	< 24	< 12	< 8
PA	< 200	3 – 100	5 – 50
IPA	< 800	10 – 400	20 – 200
BA	< 600	5 – 300	15 – 100
TMA	< 800	10 – 400	20 – 200
PTAC	< 2,000	10 – 1,000	50 – 500
2, 6-DCBC	< 64	< 32	< 8
4, 4'-DCBZ	< 12	< 8	< 4
4, 4'-DCBP	< 40	< 30	< 20
2, 5, 4'-TCBP	< 32	< 16	< 4

Além do mais, é preferível que CTA produzido de acordo com uma forma de realização da presente invenção tenha baixo conteúdo de cor em relação ao CTA produzido por processos e aparelhos convencionais, notavelmente aqueles que empregam solvente reciclado. Assim, é preferível que CTA produzido de acordo com uma forma de realização da presente invenção tenha uma transmitância percentual a 340 nanómetros (nm) de pelo menos cerca de 25 porcento, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 50 porcento e acima de tudo preferivelmente de pelo menos 60 porcento. Adicionalmente é

preferível que CTA produzido de acordo com uma forma de realização da presente invenção tenha uma transmitância percentual a 400 nanómetros (nm) de pelo menos cerca de 88 porcento, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 90 porcento e acima de tudo preferivelmente de pelo menos 92 porcento.

O teste da transmitância percentual fornece uma medida das impurezas coloridas absorventes de luz presentes em TPA ou CTA. Na forma aqui usada, o teste refere-se a medições feitas em uma parte de uma solução preparada dissolvendo 2,00 gramas de TPA ou CTA sólido seco em 20,0 mililitros de sulfóxido de dimetilo (DMSO), grau analítico ou melhor. Uma parte desta solução é então colocada em uma célula de fluxo semimicro Hellma, PN 176.700, que é feita de quartzo e tem um caminho de luz de 1,0 cm e um volume de 0,39 mililitro. (Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803). Um Espetrómetro de Arranjo de Diodos Agilent 8453 é usado para medir a transmitância de diferentes comprimentos de onda de luz através desta célula de fluxo cheia (Agilent Technologie, 395 Page Mill Road, Paio Alto, CA 94303). Depois da devida correção da absorbância do fundo, incluindo, mas sem limitar-se à célula e ao solvente usados, o resultado é a transmitância percentual, caracterizando a fração de luz incidente que é transmitida através da solução, que é reportada diretamente pela máquina. Os valores de transmitância percentuais em comprimentos de onda de 340 nanometros e 400 nanómetros são usados particularmente para discriminar TPA puro de muitas das impurezas normalmente encontradas nele.

As faixas preferidas de várias impurezas aromáticas na fase lama (sólido + líquido) do meio de reação são providas a seguir na tabela 4.

TABELA 4 - Impurezas da Lama

Identificação da Impureza	Quantidade preferida (ppm em peso)	Quantidade mais preferida (ppm em peso)	Quantidade acima de tudo preferida (ppm em peso)
4-CBA	< 8,000	< 5,000	< 2,500
4,4'-DCS	< 4	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	< 3	< 1
2,6-DCF	< 70	2 - 40	4 - 20
2,7-DCF	< 12	< 8	< 4
3,5-DCF	< 12	< 8	< 4
9F-2CA	< 12	< 8	< 4
9F-4CA	< 8	< 4	< 2
Fluorenonas Totais	< 90	2 - 60	5 - 30
4,4'-DCB	< 64	1 - 16	2 - 4
2,5,4'-TCB	< 60	2 - 40	4 - 20
PA	< 3,000	25 - 1,500	75 - 500
IPA	9,000	75 - 4,500	225 - 1,500
BA	15,000	100 - 6,000	300 - 2,000
TMA	< 3,000	25 - 1,500	75 - 500
PTAC	< 8,000	100 - 4,000	200 - 2,000
4,4'-DCBZ	< 5	< 4	< 3
4,4'-DCBP	< 240	< 160	< 80
2,5,4'-TCBP	< 120	< 80	< 40

Essas composições preferidas para a lama incorporam a composição preferida da fase líquida do meio de reação, ao mesmo tempo evitando de forma útil dificuldades experimentais pertinentes à precipitação de componentes da fase líquida adicionais do meio de reação nos componentes da fase sólida durante amostragem do meio de reação, separação de líquidos e sólidos, e deslocamento das condições analíticas.

Muitas outras impurezas aromáticas são também tipicamente presentes na fase lama do meio de reação e em CTA do meio de reação, em geral variando a níveis ainda menores e/ou em proporção a um ou mais dos compostos aromáticos revelados. O controlo dos compostos aromáticos revelados nas faixas preferidas manterá outras impurezas aromáticas em níveis adequados. Essas composições vantajosas da fase lama no meio de reação e do CTA sólido obtidas diretamente da lama são possibilitadas operando com formas de realização da invenção aqui reveladas para oxidação parcial de paraxileno em TPA.

A medição da concentração de componentes de baixo nível no solvente, solvente reciclado, CTA, lama do meio de reação e PTA são feitas usando métodos de cromatografia líquida. Duas formas de realização intercambiáveis são agora descritas.

O método aqui referido como HPLC-DAD compreende cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) acoplado com um detetor de arranjo de díodo (DAD) para proporcionar separação e quantificação de várias espécies moleculares em uma dada amostra. O instrumento usado nesta medição é um modelo 1100 HPLC equipado com um DAD, provido pela Agilent Technologies (Paio Alto, CA), embora outros instrumentos adequados sejam também comercialmente disponíveis, e de outros fornecedores. Como é de conhecimento na técnica, tanto o tempo de eluição como a resposta do detetor são calibrados usando compostos conhecidos em quantidades conhecidas, compostos e quantidade que são apropriadas às que ocorrem em amostras desconhecidas reais.

O método aqui referido como HPLC-MS compreende cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) acoplado com espetrometria de massa (MS) para fornecer separação,

identificação e quantificação de várias espécies moleculares em uma dada amostra. Os instrumentos usados nesta medição são um Alliance HPLC e ZQ MS fornecidos pela Waters Corp. (Milford, MA), embora outros instrumentos adequados sejam também comercialmente disponíveis, e de outros fornecedores. Como é de conhecimento na técnica, tanto o tempo de eluição como a resposta espetrométrica de massa são calibradas usando compostos conhecidos presentes em quantidades conhecidas, compostos e quantidades que são apropriados aos que ocorrem em amostras desconhecidas reais.

Uma outra forma de realização da presente invenção diz respeito a oxidação parcial de compostos oxidável aromático com o devido equilíbrio da supressão das impurezas aromáticas nocivas por um lado contra a produção de dióxido de carbono e monóxido de carbono, coletivamente óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>), por outro lado. Esses óxidos de carbono tipicamente deixam o vaso de reação no gás de processo, e eles correspondem a uma perda destrutiva de solvente e de composto oxidável, incluindo os derivados oxidados finalmente preferidos (por exemplo, ácido acético, para-xileno e TPA). Os inventores verificaram limites inferiores para a produção de óxidos de carbono, abaixo dos quais parece que a alta criação de impurezas aromáticas nocivas, conforme descrito a seguir, e o baixo nível de conversão geral, são inevitavelmente muito fracos para ser de utilidade económica. Os inventores também verificaram limites superiores de óxidos de carbono acima dos quais a geração de óxidos de carbono continua aumentar com pouco valor adicional provido pela redução na geração de impurezas aromáticas nocivas.

Os inventores verificaram que a redução das concentrações da fase líquida de alimentação de compostos oxidável

aromático e de espécies intermediárias aromáticas em um meio de reação leva a menores taxas de geração de impurezas nocivas durante a oxidação parcial de composto oxidável aromático. Essas impurezas nocivas incluem anéis aromáticos acoplados e/ou moléculas aromáticas contendo mais do que o número desejado de grupos de ácido carboxílico (por exemplo, 2,6-dicarboxiantraquinona, ácido 2,6-dicarboxifluorenona, trimetílico, 2,5,4'-tricarboxibifenilo e 2,5,4'-benzofenona). As espécies aromáticas intermediárias incluem compostos aromáticos descendentes da alimentação de composto aromático oxidável e retendo ainda grupos hidrocarbilo não aromáticos (por exemplo, na oxidação de para-xileno, as espécies intermediárias aromáticas compreendem, para-tolualdeído, tereftaldeído, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzoico e ácido alfa-bromo- para-toluico). A alimentação do composto oxidável aromático e os espécies intermediárias aromáticas que retém grupos hidrocarbilo não aromáticos de retenção, quando presentes na fase líquida do meio de reação, parecem levar a impurezas nocivas de uma maneira similar à já aqui revela para espécies aromáticas dissolvidas que faltam os grupos hidrocarbilo não aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico).

Contra esta necessidade de maior atividade de reação para suprimir a formação de impurezas aromáticas nocivas durante oxidação parcial de composto aromático oxidável, os inventores verificaram que o resultado decorrente indesejável é a maior produção de óxidos de carbono. É importante perceber que esses óxidos de carbono representam uma perda de rendimento de composto oxidável e oxidante, e não apenas de solvente. Explicitamente, uma fração substancial, e algumas vezes principal, dos óxidos de carbono são provenientes do compostos oxidável, e seus derivados, em vez do solvente; e geralmente o composto

oxidável custa mais por unidade de carbono do que o solvente. Além disso, é importante perceber que o ácido carboxílico produto desejado (por exemplo, TPA) é também sujeitos a superoxidação em óxidos de carbono quando presentes na fase líquida do meio de reação.

E também importante perceber que a presente invenção diz respeito a reações na fase líquida do meio de reação e a concentrações de reagente nele. Isto é ao contrário de algumas invenções anteriores que dizem respeito diretamente à criação na forma de sólido precipitado de composto aromático que retém grupos hidrocarbilo não aromáticos. Especificamente, para a oxidação parcial de para-xileno em TPA, certas invenções anteriores dizem respeito à quantidade de 4-CBA precipitado na fase sólida de CTA. Entretanto, os presentes inventores verificaram uma variância maior que dois a um para a rácio de 4-CBA na fase sólida para 4-CBA na fase líquida, usando as mesmas especificações de temperatura, pressão, catálise, composição de solvente e taxa de reação espaço-tempo de para-xileno, dependendo se a oxidação parcial é conduzida em uma autoclave bem misturada ou em um meio de reação com estágio de oxigénio e para- xileno de acordo com a presente invenção. Adicionalmente, os inventores observaram que a rácio de 4-CBA na fase sólida para 4-CBA na fase líquida pode também variar acima de dois para um, tanto em meio de reação bem misturado como estagiado em especificações de outra forma similares de temperatura, pressão, catálise e composição do solvente. Adicionalmente, 4- CBA no CTA de fase sólida não parece contribuir para a formação de impurezas nocivas, e 4-CBA na fase sólida pode ser recuperado e oxidado em TPA simplesmente e com alto rendimento (por exemplo, por digestão oxidativa da lama de CTA da maneira aqui descrita); ao passo que a remoção de impurezas nocivas é muito mais difícil e cara do que a

remoção de 4-CBA da fase sólida, e a produção de óxidos de carbono representa uma perda de rendimento permanente. Assim, é importante diferenciar que este aspeto da presente invenção diz respeito a composições em fase líquida no meio de reação.

Quer proveniente do solvente quanto do composto oxidável, os inventores verificaram que com conversões de utilização comercial, a produção de óxidos de carbono está fortemente relacionada com o nível da atividade de reação geral, a despeito da ampla variação na combinação específica de temperatura, metais, halogénios, temperatura, acidez do meio de reação, medida pelo pH, concentração da água empregada para obter o nível de atividade de reação geral. Os inventores observaram que é útil para a oxidação parcial de xileno avaliar o nível de atividade de reação geral usando a concentração da fase líquida de ácidos tolúicos na altura intermediária do meio de reação, a base do meio de reação e o topo do meio de reação.

Assim, surge um equilíbrio simultâneo importante para minimizar a criação de impurezas nocivas, aumentando a atividade da reação, e também para minimizar a criação de óxidos de carbono, abaixando a atividade da reação. Ou seja, se a produção geral de óxidos de carbono for suprimida muito baixa, então são formados níveis excessivos de impurezas nocivas, e vice-versa.

Além disso, os inventores verificaram que a solubilidade e reatividade relativa do ácido carboxílico desejado (por exemplo, TPA) e a presença de outras espécies aromáticas dissolvidas que faltam grupos hidrocarbono não aromáticos introduzem um fulcro muito importante no equilíbrio de óxidos de carbono em função de impurezas nocivas. O ácido carboxílico produto desejado é tipicamente dissolvido na

fase líquida do meio de reação, mesmo quando também presente na forma sólida. Por exemplo, a temperaturas nas faixas preferidas, TPA é solúvel em um meio de reação compreendendo ácido acético e água em níveis que variam de cerca de mil ppm em peso até mais de 1 porcento em peso, com a solubilidade aumentado à medida que a temperatura aumenta. Independentemente se existem diferenças nas velocidades de reação que formam várias impurezas nocivas a partir da alimentação do composto aromático oxidável (por exemplo, para-xileno), dos intermediários da reação aromáticos (por exemplo, ácido para-toluico), do ácido carboxílico aromático produto desejado (por exemplo, TPA) e de espécies aromáticas que faltam grupos hidrocarbilo não aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico), a presença e reatividade dos dois últimos grupos estabelece uma região de retornos decrescentes com relação à supressão adicional do primeiro dos dois grupos, alimentação de composto aromático oxidável e intermediários da reação aromáticos. Por exemplo, em uma oxidação parcial de para-xileno em TPA, se o TPA dissolvido chegar a 7.000 ppm em peso na fase líquida do meio de reação em dadas condições, o ácido benzoico dissolvido chega a 8.000 ppm em peso, o ácido isoftálico dissolvido chega a 6.000 ppm em peso e o ácido ftálico dissolvido chega a 2.000 ppm em peso e então o valor no sentido de reduzir ainda mais os compostos nocivos totais começa diminuir à medida que a atividade da reação aumenta de forma a suprimir o ácido para-toluico da concentração da fase sólida e 4-CBA abaixo de níveis similares. Ou seja, a presença e concentração na fase líquida do meio de reação de grupos hidrocarbilo não aromáticos que faltam espécies aromáticas é muito pouco alterada pelo aumento da atividade de reação, e sua presença serve para expandir para cima a região de retornos diminuídos para reduzir a concentração

de intermediários de reação a fim de suprimir a formação de impurezas nocivas.

Assim, uma forma de realização da presente invenção fornece faixas preferidas de óxido de carbono, delimitadas na extremidade inferior pela baixa atividade de reação e excessiva formação de impurezas nocivas e na extremidade superior pelas excessivas perdas de carbono, mas a níveis inferiores aos previamente descobertos e revelados como comercialmente úteis. Dessa maneira, a formação de óxidos de carbono é preferivelmente controlada da seguinte maneira. O rácio de moles de óxidos de carbono totais produzidos para os moles da alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente maior que cerca de 0,02:1, mais preferivelmente maior que 0,04:1, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 0,05:1 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,06:1. Ao mesmo tempo, a rácio de moles dos óxidos de carbono totais produzidos para os moles da alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente menor que cerca de 0,24:1, mais preferivelmente menor que cerca de 0,22:1, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,19:1 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,15:1. O rácio de moles de dióxido de carbono produzido para moles da alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente maior que cerca de 0,01:1, mais preferivelmente maior que cerca de 0,03:1, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 0,04:1 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,05:1. Ao mesmo tempo, a rácio de moles de dióxido de carbono produzido para moles de alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente menor que cerca de 0,21:1, mais preferivelmente menor que cerca de 0,19:1, ainda mais preferivelmente cerca de 0,16:1 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,11. O rácio de moles de monóxido de carbono produzido para moles de alimentação do

composto aromático oxidável é preferivelmente maior que cerca de 0,005:1, mais preferivelmente maior que cerca de 0,010:1, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 0,015:1 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,020:1. Ao mesmo tempo, a rácio de moles de monóxido de carbono produzido para moles de alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente menor que cerca de 0,09:1, mais preferivelmente menor que cerca de 0,07:1, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,05:1 e acima de tudo preferivelmente menor que cerca de 0,04:1.

O teor de dióxido de carbono no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente maior que cerca de 0,10 porcento em moles, mais preferivelmente maior que cerca de 0,20 porcento em moles, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 0,25 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente maior que 0,30 porcento em moles. Ao mesmo tempo, o teor de dióxido de carbono no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente menor que cerca de 1,5 porcento em moles, mais preferivelmente menor que cerca de 1,2 porcento em moles, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,9 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente menor que 0,8 porcento em moles. O teor de monóxido de carbono no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente maior que cerca de 0,05 porcento em moles, mais preferivelmente maior que cerca de 0,10 porcento em moles, ainda mais preferivelmente maior que 0,15 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,18 porcento em moles de. Ao mesmo tempo, o teor de monóxido de carbono no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente menor que cerca de 0,60 porcento em moles, mais preferivelmente menor que cerca de 0,50 porcento em moles, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,35 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente menor que 0,28 porcento em moles.

Os inventores verificaram que um fator importante para reduzir a produção de óxidos de carbono dessas faixas preferidas é melhorando a pureza do filtrado reciclado e da alimentação de composto oxidável para reduzir a concentração de grupos hidrocarbilo não aromáticos que faltam compostos aromáticos de acordo com as revelações da presente invenção - isto reduz simultaneamente a formação de óxidos de carbono e de impurezas nocivas. Um outro fator é melhorar a distribuição de para-xileno e oxidante no vaso de reação de acordo com as revelações da presente invenção. Outros fatores que permitem os níveis preferidos citados de carbono são operar com os gradientes no meio de reação da maneira aqui revelada para pressão, para temperatura, para concentração de composto oxidável na fase líquida e para oxidante na fase gasosa. Outros fatores que permitem os níveis preferidos citados de óxidos de carbono são operar nas revelações aqui preferidas para velocidade de reação espaço-tempo, pressão, temperatura, composição de solvente, composição de catalisador e geometria mecânica do vaso de reação.

Um benefício importante para operar nas faixas preferidas de formação de óxido de carbono é que o uso de oxigénio molecular pode ser reduzido, embora não a valores estequiométricos. Independente do bom estágio de oxidante e composto oxidável de acordo com a presente invenção, um excesso de oxigénio tem que ser mantido acima do valor estequiométrico, calculado para alimentação de composto oxidável sozinho, para permitir um pouco de perda para óxidos de carbono e fornecer oxigénio molecular em excesso para controlar a formação de impurezas nocivas. Especificamente para o caso em que xileno é a alimentação de composto oxidável, a taxa de alimentação de peso de oxigénio molecular para peso de xileno é preferivelmente maior que cerca de 0,91:1,00, mais preferivelmente maior

que cerca de 0,95:1,00 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,99:1,00. Ao mesmo tempo, a taxa de alimentação de peso de oxigénio molecular para peso de xileno é preferivelmente menor que cerca de 1,20:1,00, mais preferivelmente menor que cerca de 1,12:1,00 e acima de tudo preferivelmente menor que 1,06:1,00. Especificamente para alimentação de xileno, o teor de oxigénio molecular médio ao longo do tempo no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente maior que cerca de 0,1 porcento em moles, mais preferivelmente maior que cerca de 1 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente maior que 1,5 porcento em moles. Ao mesmo tempo, o teor de oxigénio molecular médio ao longo do tempo no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente menor que cerca de 6 porcento em moles, mais preferivelmente menor que cerca de 4 porcento em moles e acima de tudo preferivelmente menor que 3 porcento em moles.

Um outro benefício importante de operar nas faixas preferidas de formação de óxido de carbono é que menos composto aromático é convertido a óxidos de carbono e outras formas de menos valor. Este benefício é avaliado usando a soma dos moles de todos compostos aromáticos que saem do meio de reação dividida pela soma dos moles de todos compostos aromáticos que entram no meio de reação em um período de tempo contínuo, preferivelmente uma hora, mais preferivelmente um dia e acima de tudo preferivelmente 30 dias consecutivos. Esta relação é doravante aqui referida como "rácio de sobrevivência molar" para compostos aromáticos através do meio de reação e é expressa como uma percentagem numérica. Se todos os compostos aromáticos que entram saírem do meio de reação como compostos aromáticos, a despeito da maior parte ser em formas oxidadas dos compostos aromáticos que entram, então a rácio de sobrevivência molar tem seu valor máximo de 100 porcento.

Se exatamente 1 de cada 100 moléculas aromáticas que entram for convertida em óxidos de carbono e/ou outras moléculas não aromáticas (por exemplo, ácido acético) enquanto passam pelo meio de reação, então a rácio de sobrevivência molar é 99 porcento. Especificamente para o caso em que xileno é a principal alimentação de composto aromático oxidável, a rácio de sobrevivência molar para compostos aromáticos através do meio de reação é preferivelmente maior que cerca de 98 porcento, mais preferivelmente maior que cerca de 98,5 porcento e acima de tudo preferivelmente menor que 99,0 porcento. Ao mesmo tempo e a fim de que a atividade de reação geral suficiente esteja presente, a rácio de sobrevivência molar para compostos aromáticos através do meio de reação é preferivelmente menor que cerca de 99,9 porcento, mais preferivelmente menor que cerca de 99,8 porcento e acima de tudo preferivelmente menor que 99,7 porcento quando xileno é a alimentação do principal composto aromático oxidável.

Um outro aspecto da presente invenção envolve a produção de acetato de metilo em um meio de reação compreendendo ácido acético e um ou mais compostos aromáticos oxidáveis. Este acetato de metilo é relativamente volátil, comparado com água e ácido acético, e assim tende seguir o gás de processo, a menos que resfriamento adicional ou outras operações da unidade sejam empregadas para recuperá-lo e/ou destruí-lo antes de liberar o gás de processo de volta para o ambiente. A formação de acetato de metilo assim representa um custo operacional e também um custo de capital. Talvez o acetato de metilo seja formado primeiramente combinando um radical metilo, talvez pela decomposição de ácido acético, com oxigénio para produzir hidroperóxido de metilo, decompondo subsequentemente para formar metanol, e finalmente reagindo o metanol produzido com ácido acético remanescente para formar acetato de

metilo. Qualquer que seja o caminho químico, os inventores verificaram que sempre que a produção de acetato de metilo está a uma taxa muito baixa, então a produção de óxidos de carbono está também muito baixa, e a produção de impurezas aromáticas nocivas é muito alta. Se a produção de acetato de metilo estiver a uma taxa muito alta, então a produção de óxidos de carbono também está desnecessariamente alta, levando a perdas de rendimento de solvente, composto oxidável e oxidante. Quando se empregam formas de realização preferidas aqui reveladas, a taxa de produção de moles de acetato de metilo para moles de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente maior que 0,005:1, mais preferivelmente maior que cerca de 0,010:1 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,020:1. Ao mesmo tempo, a rácio de produção de moles de acetato de metilo produzida para moles de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente menor que cerca de 0,09:1, mais preferivelmente menor que cerca de 0,07:1, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,05:1 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,04:1.

Certas formas de realização desta invenção podem ser ilustradas adicionalmente pelos exemplos seguintes, embora deva-se entender que esses exemplos são incluídos meramente com propósitos de ilustração, e não visam limitar o âmbito da invenção, a menos que de outra forma especificamente indicada.

#### **EXEMPLOS 1-10**

O Exemplo 1 é um exemplo calculado de um reator de oxidação de coluna de bolhas para oxidar para-xileno em uma fase líquida de um meio de reação trifásico. O reator de coluna de bolhas de Exemplo 1 representa projeto industrial aprovado com uma taxa de alimentação de para-xileno de

7.000 quilogramas por hora. Os Exemplos 2 a 10 são exemplos calculados para reatores de oxidação de coluna de bolhas que têm capacidades operacionais 7 vezes maiores que o reator do Exemplo 1. A figura 58 fornece uma tabela que resume diferentes parâmetros do reator de oxidação de coluna de bolhas que variam nos Exemplos 1-10.

### **EXEMPLO 1**

Este exemplo emprega um vaso de reação de coluna de bolhas que tem uma seção cilíndrica vertical com um diâmetro interno igual a 2,44 metros. A altura da seção cilíndrica é 32 metros da linha tangente (TL) inferior até a TL superior da seção cilíndrica. O vaso é equipado com cabeças elípticas 2:1 no topo e base da seção cilíndrica. A altura da base do meio de reação até o topo da seção cilíndrica é cerca de 32,6 metros, e a altura geral do vaso de reação é cerca de 33,2 metros. O nível operacional é cerca de 25,6 metros acima da base do meio de reação.

Para-xileno é alimentado no reator a uma taxa estável de 7.000 quilogramas por hora. Um solvente filtrado compreendendo basicamente ácido acético é alimentado intimamente misturado com o para-xileno a uma taxa estável de 70.000 quilogramas por hora. A alimentação é distribuída dentro do vaso de reação próximo a uma elevação de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para fornecer uma liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\*(diâmetro interno). A concentração de componentes catalisadores no solvente filtrado é de maneira tal que a composição na fase líquida do meio de reação seja 1.800 ppm em peso de cobalto, 1.800 ppm em peso de bromo e 100 ppm em peso de manganés. A corrente separada de solvente de refluxo é

alimentada como gotículas na zona de desprendimento de gás acima do nível operacional do meio de reação a uma taxa estável de 49.000 quilogramas por hora, e ela é distribuída essencialmente por toda a área seccional transversal da zona de desprendimento. Este solvente de refluxo não tem níveis significativos de componentes catalisadores. O teor de água combinada da alimentação de solvente e da alimentação de solvente de refluxo é de maneira tal que a concentração de água na fase líquida do meio de reação seja 6 porcento em peso. A taxa de alimentação de ar é estável a uma taxa de 35.000 quilogramas por hora através de um distribuidor de entrada de oxidante similar ao mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é estavelmente 0,52 megapascal. O vaso de reação é operado de uma maneira substancialmente adiabática para que o calor de reação eleve a temperatura das alimentações que chegam e evapore grande parte do solvente que chega. Medida próxima à elevação intermediária do meio de reação, a temperatura operacional é cerca de 160 °C. O meio de reação compreendendo ácido tereftálico bruto (CTA) é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 15 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

O rácio L:D é 13,4 e a relação H:W é 10,5. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 118 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 58.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 8,3 horas. A intensidade de reação espaço-tempo é cerca de 59 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação é cerca de 0,12 megapascal. A velocidade superficial da fase gasosa na

altura intermediária do meio de reação é cerca de 0,8 metro por segundo. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 197 metros quadrados, que é cerca de  $3,16 \times W_{min} \times H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 0,60 metros. Nas condições do Exemplo 1, estima-se que a decomposição de ácido acético no meio de reação chegue a aproximadamente 0,03 quilogramas por quilograma de CTA produzido. Isto é um custo significativo na economia de produção geral.

Indicadores usados de vazões de extremidade-a-extremidade no vaso de reação de coluna de bolhas são as velocidades ascendentes médias no tempo máximas da lama e da fase oxidante. Em um vaso de reação de coluna de bolhas cilíndrico, essas velocidades ascendentes máximas ocorrem próximas ao eixo vertical de simetria da seção cilíndrica. Calculada por um método derivado do Modelo de Recirculação de Gás-Líquido de Gupta (referência Chum-turbulent bubble columns: experiments and modeling; Gupta, Puneet; Washington Univ., St. Louis, MO, USA. Avail. UMI, Order No. DA3065044; (2002), 357 pp. de: Diss. Abstr. Int., B 2003, 63(9), 4269. Dissertação em inglês. CAN 140:130325 AN 2003:424187 CAPLUS) e usando a base de dados patenteada, a velocidade ascendente média ao longo do tempo máxima da fase gasosa próxima à elevação intermediária do meio de reação é cerca de 3,1 metros por segundo. Similarmente calculada, a velocidade ascendente média ao longo do tempo máxima da lama próxima à elevação intermediária do meio de reação é cerca de 1,4 metro por segundo.

Um outro indicador usado de vazões de extremidade-a-extremidade no vaso de reação de coluna de bolhas é a velocidade descendente média ao longo do tempo máxima da lama nas partes do vaso de reação localizadas afastadas do

núcleo central. Em um vaso de reação cilíndrico, esta velocidade descendente máxima tipicamente ocorre na região que fica fora do raio de 0,35\* (diâmetro interno) do eixo vertical de simetria da seção cilíndrica. Calculada por um método derivado do Modelo de Recirculação de Gás-Líquido de Gupta e usando a base de dados patenteada, a velocidade descendente média ao longo do tempo máxima da lama no espaço anular externo próximo à elevação intermediária do meio de reação é cerca de 1,4 metro por segundo.

## **EXEMPLO 2**

Neste exemplo, o reator de coluna de bolhas é para-xileno alimentado a uma maior taxa de 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. A velocidade superficial do gás, geralmente considerada uma importante variável de aumento de escala para colunas de bolhas, é mantida aproximadamente igual ao Exemplo 1 aumentando a área seccional transversal do vaso de reação para cerca de 7 vezes maior que no Exemplo 1. As relações H:W e L:D, geralmente consideradas importantes variáveis de aumento de escala para colunas de bolhas, são também mantidas aproximadamente iguais ao Exemplo 1.

Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são os mesmos do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. O meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em

uma elevação de 40 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

O vaso de reação de coluna de bolhas compreende uma seção cilíndrica vertical com um diâmetro interno igual a 6,46 metros. O rácio L:D é mantida a mesma do Exemplo 1, e a altura da base do meio de reação até o topo da seção cilíndrica é assim 86,3 metros. O topo e base da seção cilíndrica são equipados com cabeças elípticas 2:1, e a altura geral do vaso de reação é muito pequena, cerca de 88,0 metros. A alimentação é novamente distribuída dentro do vaso de reação próximo a uma elevação de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para a liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de  $0,45 \times (\text{diâmetro interno})$ . A alimentação de ar é novamente através de um distribuidor de entrada de oxidante similar a um mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica. O solvente de refluxo é distribuído como gotículas essencialmente por toda a área seccional transversal da zona de desprendimento.

A relação H:W do meio de reação é mantida aproximadamente igual à do Exemplo 1, e assim o nível operacional é cerca de 67,8 metros do meio de reação. Isto deixa uma altura de desprendimento de cerca de 18,5 metros na seção cilíndrica mais cerca de 1,6 metros na cabeça elíptica superior. Esta altura de desprendimento é excessiva em cerca de 10 metros. Assim, o aumento da escala do vaso com L:D constante produz uma instalação mecânica que é demasiadamente cara para capital (por exemplo, custos excessivos para o vaso de pressão, para fundações por causa da massa e carga do

vento, para aço estrutural, para tubulação de processo e utilidade e/ou para instrumento e cabeamento elétrico).

O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 2.200 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 1.100.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 22 horas, muito maior, comparada com o Exemplo 1. A intensidade de reação espaço-tempo é somente cerca de 22 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora, muito menor, comparada com o Exemplo 1. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação sobe para cerca de 0,33 megapascal, muito maior, comparada com o Exemplo 1. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1.393 metros quadrados, que é cerca de  $3,18 \cdot W_{min} \cdot H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,58 metros, muito maior, comparada com o Exemplo 1.

Assim, o aumento das dimensões do meio de reação de forma a manter tanto a velocidade superficial e relação  $H:W$  aproximadamente constante entre este exemplo e o Exemplo 1 produziu mudanças muito grandes nas condições de reação, no balanço geral, essas mudanças são altamente desfavoráveis. Existem efeitos positivos neste exemplo (por exemplo, concentrações mais diluídas de composto oxidável, menor demanda na taxa de transferência de massa por unidade de volume para oxigénio molecular do gás para a fase líquida, e assim por diante) que levam à produção de menos subprodutos coloridos indesejáveis por unidade de CTA. Entretanto, existem penalidades económicas severas relacionadas à decomposição de ácido acético e a uma pressão e potência necessárias para suprir ar na base do

vaso de reação de coluna de bolhas. A decomposição de ácido acético é aproximadamente proporcional à massa de ácido acético no meio de reação, sempre que a temperatura operacional e a composição da fase líquida são mantidas aproximadamente constantes e quando para-xileno é alimentado com um excesso de oxigénio molecular. Por causa da massa de ácido acético muito maior no vaso de reação, comparada com a quantidade de CTA produzido neste exemplo, estima-se que a decomposição de ácido acético suba para cerca de 0,09 quilogramas por quilograma de CTA produzido. Além do mais, o compressor pneumático tem que entregar ar ao meio de reação com uma pressão manométrica que é 0,85 megapascal neste exemplo, ao passo que a pressão manométrica entregue é 0,64 megapascal no Exemplo 1. Para uma taxa de entrega de ar de 245.000 quilogramas por hora e com tolerância típica para várias eficiências de compressão e entrega, a exigência de potência adicional para a maior pressão de entrega neste exemplo é cerca de 3.000 kilowatts, continuamente. Assim, o aumento da escala do meio de reação deste exemplo com velocidade superficial do gás e relação H:W aproximadamente constantes proporciona economia inaceitável, a despeito da boa qualidade de CTA esperado.

### **EXEMPLO 3**

Este exemplo aumenta a escala do processo do Exemplo 1 usando velocidade superficial e intensidade de reação espaço-tempo. Isto leva a uma baixa qualidade do produto em virtude de, em termos simples, os padrões de fluxo convectivo naturais produzem inherentemente um perfil de reação verticalmente deficiente.

Neste exemplo, a taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que

no Exemplo 1. A velocidade superficial do gás é novamente mantida aproximadamente igual ao Exemplo 1, mas as relações L:D e H:W não são mantidos iguais. Em vez disso, a STR é mantida aproximadamente igual à do Exemplo 1. Isto fornece uma pressão na base da coluna e um rácio de decomposição de ácido acético que são aproximadamente iguais ao Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. Meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 15 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui uma seção cilíndrica vertical, com o diâmetro interno igual a 6,46 metros, mantendo a velocidade superficial da fase gasosa aproximadamente constante, comparada com os Exemplos 1 e 2. A fim de manter a mesma STR que do Exemplo 1, o nível operacional é alterado ligeiramente a cerca de 26,1 metros do meio de reação. A altura da TL inferior até a TL superior da seção cilíndrica é 32 metros, a mesma do Exemplo 1, e provendo cerca da mesma altura de desprendimento de borda livre entre o topo do meio de reação e saída de gás da cabeça superior. O topo e base da seção cilíndrica são equipados com cabeças elípticas 2:1. A altura da base do meio de reação até o topo da seção cilíndrica é cerca de 33,6 metros, e a altura geral do vaso de reação é cerca de 35,2 metros. A alimentação é novamente distribuída dentro do vaso de reação próximo a uma elevação

de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para a liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\*(diâmetro interno). A alimentação de ar é novamente através de um distribuidor de entrada de oxidante similar a um mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica. O solvente de refluxo é distribuído como gotículas essencialmente por toda a área seccional transversal da zona de desprendimento.

A relação H:W do meio de reação é diminuída notadamente para 4,0. O rácio L:D do vaso de reação é diminuída notadamente para 5,2. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 828 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 410.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 8,3 horas. A STR é cerca de 59 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação é cerca de 0,13 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 546 metros quadrados, que é cerca de  $3,24 \times W \text{min} \times H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,52 metro. Nas condições deste exemplo, estima-se que a decomposição de ácido acético no meio de reação desejavelmente retome para o nível inferior do Exemplo 1, aproximadamente 0,03 quilogramas por quilograma de CTA produzido.

Entretanto, o maior diâmetro do vaso de reação empregue neste exemplo juntamente com a menor relação H:W leva a deslocamentos bastante indesejáveis nas velocidades de

fluxo, mistura e estágio no meio de reação. Isto leva a um aumento significativo na perda de para-xileno no gás de processo no topo e à formação de subprodutos coloridos indesejáveis. Posto de forma simples, as velocidades de fluxo axial produzidas pelas forças de convecção naturais aumenta nas colunas de bolhas de maior diâmetro mesmo quando a velocidade superficial é mantida constante. Calculada por um método derivado do Modelo de Recirculação de Gás-Líquido de Gupta e usando a base de dados patenteada, a velocidade ascendente máxima média ao longo do tempo da fase gasosa próxima à elevação intermediária do meio de reação é cerca de 3,9 metros por segundo. Similarmente calculada, a velocidade ascendente média ao longo do tempo máxima da lama próxima à elevação intermediária do meio de reação é cerca de 2,2 metros por segundo. Similarmente calculada, a velocidade descendente média ao longo do tempo máxima da lama no espaço anular externo próxima à elevação intermediária do meio de reação é cerca de 2,3 metros por segundo.

Uma vez que a altura do meio de reação muda pouco entre este exemplo e Exemplo 1, essas maiores velocidades verticais média ao longo do tempo fazem com que os tempos de mistura extremidade-a-extremidade sejam significativamente reduzidos neste exemplo, comparados com o Exemplo 1. Isto produz um aumento indesejável na quantidade de para-xileno que migra para o topo do vaso antes da oxidação. Isto leva a uma perda indesejável no rendimento de para-xileno que sai do topo do vaso de reação com o gás de processo, e desloca a maior parte da demanda de oxigénio molecular dissolvido mais para próximo do topo reator onde a fração molar de oxigénio molecular é relativamente esgotada na fase gasosa. Além disso, a maior velocidade descendente média ao longo do tempo de lama em regiões voltadas para a parede do vaso neste exemplo faz

com que bolhas maiores e em maior quantidade da fase gasosa sejam puxadas para baixo contra sua flutuação natural em um campo gravitacional. Isto leva a um aumento indesejável na recirculação da fase gasosa parcialmente esgotada de oxigénio molecular, que, por sua vez, leva a uma menor disponibilidade de oxigénio dissolvido nessas regiões. Entre outros efeitos, esta menor disponibilidade de oxigénio dissolvido em várias partes do meio de reação leva a um rácio de formação significativamente maior de subprodutos coloridos indesejáveis neste exemplo, comparado com o Exemplo 1, e este nível elevado de subprodutos coloridos indesejáveis toma o produto inutilizável para muitas aplicações em PET.

Assim, os Exemplos 2 e 3 demonstram a inadequação da técnica anterior para projetar colunas de bolhas de oxidação em grande escala usando basicamente velocidade superficial do gás ( $U_g$ ), rácio L:D e velocidade de reação espaço-tempo média (STR).

#### **EXEMPLO 4**

Neste exemplo, os elementos de contenção de pressão do vaso de reação de coluna de bolhas são os mesmos do Exemplo 3, mas superfícies verticais são adicionadas no meio de reação para conferir arrasto vertical a fim de estabelecer perfis de estágio da reação mais similares ao Exemplo 1, restaurando assim a qualidade do produto e rendimento de para-xileno, mas sem aumentar a razão de decomposição de ácido acético como no Exemplo 2.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas

concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. O meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 15 metros a uma taxa estável usando um vaso de aeração externa.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui uma seção cilíndrica vertical, com o diâmetro interno igual a 6,46 metros. A altura da TL inferior para a TL superior da seção cilíndrica é 32 metros, e o nível operacional é cerca de 26,3 metros do meio de reação. O topo e base da seção cilíndrica são equipados com cabeças elípticas 2:1. A altura da base do meio de reação até o topo da seção cilíndrica é cerca de 33,6 metros, e a altura geral do vaso de reação é cerca de 35,2 metros. A alimentação é novamente distribuída dentro do vaso de reação próximo a uma elevação de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para a liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\*(diâmetro interno). A alimentação de ar é novamente através de um distribuidor de entrada de oxidante similar a um mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica. O solvente de refluxo é distribuído como gotículas essencialmente por toda a área seccional transversal da zona de desprendimento.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui adicionalmente duas superfícies planas ortogonais localizadas com sua linha de interseção coincidente com o eixo vertical de

simetria da seção cilíndrica. Essas superfícies planas convenientemente compreendem chapa metálica do mesmo tipo e acabamento superficial usado na seção cilíndrica do vaso de reação. Cada superfície plana começa em uma elevação inferior de 3 metros acima da TL inferior e estende-se para cima 20 metros. As duas superfícies planas estendem-se cada qual de forma essencialmente horizontal por completo até a parede da seção cilíndrica (isto é, a largura de cada uma é igual ao diâmetro interno) e são suportadas pela seção cilíndrica. A espessura e suporte das superfícies planas são projetadas para suportar as várias forças que podem ocorrer condições operacionais normais e perturbada. Por causa do volume ocupado pela chapa metálica, o nível operacional é ajustado ligeiramente para cima em 26,3 metros acima da base do meio de reação a fim de manter a mesma STR que do Exemplo 1.

Assim, neste exemplo, o meio de reação é subdividido em 4 subvolumes igualmente dimensionados e modelados 20 metros fora da altura total do meio de reação. Esses 4 subvolumes comunicam entre si tanto abaixo como acima das superfícies planas. Por causa da distribuição relativamente uniforme de alimentação de oxidante e para-xileno abaixo da extremidade inferior das superfícies planas, cada um dos 4 subvolumes tem uma velocidade superficial da fase gasosa similar e uma intensidade de perfil de reação similar. Os 4 subvolumes podem ser concebidos como afins dos 4 vasos de reação de coluna de bolhas de menor tamanho dentro da carcaça de um vaso de contenção de pressão.

A relação H:W do meio de reação é 4,1. O rácio L:D do vaso de reação é 5,2. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 828 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 410.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de

8,3 horas. A STR é cerca de 59 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai do vaso de reação é cerca de 0,13 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1.066-metros quadrados, que é cerca de  $6,29 \cdot W_{min} \cdot H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 0,78 metro. Este valor é intermediário aos dos Exemplos 1 e 3, e fica normalmente mais próximo ao do Exemplo 1. Nas condições deste exemplo, estima-se que a decomposição de ácido acético no meio de reação desejavelmente retome para o nível inferior do Exemplo 1, aproximadamente 0,03 quilogramas por quilograma de CTA produzido.

As velocidades ascendentes e descendente máxima média ao longo do tempo da fase gasosa e da lama são reduzidas neste exemplo comparado, com Exemplo 3. Isto proporciona melhorias usadas no perfil vertical de para-xileno, e leva a maior disponibilidade de oxigénio dissolvido na fase líquida próximo às superfícies de parede vertical. Justas, essas mudanças melhoram o rendimento de para-xileno e reduzem a formação de subprodutos coloridos indesejáveis neste exemplo, comparado com Exemplo 3.

#### **EXEMPLO 5**

Neste exemplo, os elementos de contenção de pressão do vaso de reação são os mesmos do Exemplo 3, mas elementos deflectores anti formação de depósitos são adicionados no meio de reação para restabelecer os perfis de estágio da reação mais similares ao Exemplo 1, restaurando assim a qualidade do produto e rendimento de para-xileno, mas sem

aumentar a rácio de decomposição de ácido acético como no Exemplo 2.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. O meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 15 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui uma seção cilíndrica vertical, com o diâmetro interno igual a 6,46 metros. A altura da TL inferior para a TL superior da seção cilíndrica é 32 metros, e o nível operacional é cerca de 26,1 metros do meio de reação. O topo e base da seção cilíndrica são equipados com cabeças elípticas 2:1. A altura da base do meio de reação até o topo da seção cilíndrica é cerca de 33,6 metros, e a altura geral do vaso de reação é cerca de 35,2 metros. A alimentação é novamente distribuída dentro do vaso de reação próximo a uma elevação de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para a liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\* (diâmetro interno). A alimentação de ar é novamente através de um distribuidor de entrada de oxidante similar a um mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de

oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica. O solvente de refluxo é distribuído como gotículas essencialmente por toda a área seccional transversal da zona de desprendimento.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui adicionalmente um conjunto defletor horizontal localizado na coluna de bolhas a uma altura de 12 metros acima da TL inferior do vaso de reação. Isto coloca o conjunto defletor cerca de 13,6 metros, ou  $2,1*D$ , acima da base do meio de reação. Este conjunto defletor é composto de 15 elementos deflectores individuais. Cada elemento defletor é composto de um perfil L extrusado ou fabricado em que ambas as pernas do perfil L têm 0,15 metro de largura e o ângulo incluído entre as duas pernas é 90-graus. Os perfis L são todos arranjados horizontais, paralelos entre si, com as quinas apontando para cima, e localizados na mesma elevação. As duas bordas terminais de cada perfil L estão todas na mesma elevação, abaixo das quinas que apontam para cima. Quando visto na extremidade, cada elemento parece um Perfil V invertido. Assim, a percentagem do conjunto defletor compreendendo superfícies planas inclinadas voltadas para cima menos que 5 graus em relação à horizontal é efetivamente nula. A folga entre as bordas inferiores de cada elemento e seu vizinho próximo é sempre 0,21 metro. Os mais compridos dos elementos têm um comprimento efetivamente igual ao diâmetro interno do vaso cilíndrico, estendendo-se diametralmente através do vaso de parede a parede. Os outros 14 elementos deflectores individuais são todos necessariamente de menor comprimento. Todos os elementos deflectores são suportados em cada extremidade estendendo-se por completo até a parede cilíndrica e anexando-se a ela. Assim, a área aberta na elevação do conjunto defletor é cerca de 16- metros quadrados, que é cerca de 50-porcento da área seccional

transversal do vaso de reação nessa elevação. Os elementos deflectores são projetados para suportar as várias forças que podem ocorrer em condições operacionais normais e irregulares. Os elementos são construídos do mesmo metal dos componentes da tubulação usados no conjunto aspersor de ar, cujo metal é devidamente selecionado para resistir corrosão e erosão. Entretanto, as superfícies dos elementos deflectores são polidas até um acabamento superficial de 125 RMS ou mais fmo. A despeito da precipitação de cerca de 76.000 quilogramas por hora de CTA dentro do vaso de reação, o conjunto defletor não forma excessivamente depósitos ou promove descamação de sólidos.

A relação H:W do meio de reação é 4,0. O rácio L:D do vaso de reação é 5,2. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 828 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 410.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 8.3 horas. A STR é cerca de 59 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação é cerca de 0,13 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 546 metros quadrados, que é cerca de  $3,24 \times W \text{min} \times H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,52 metro. Nas condições deste exemplo, estima-se que a decomposição de ácido acético no meio de reação desejavelmente retoma para o nível inferior do Exemplo 1, aproximadamente 0.03 quilograma por quilograma de CTA produzido.

O efeito do conjunto defletor horizontal é interromper a velocidade vertical da fase gasosa e da lama dentro do vaso de reação. Isto retarda o progresso de para-xileno em

direção à superfície superior do meio de reação, levando a uma redução benéfica na perda de rendimento de para-xileno no gás de processo no topo. Adicionalmente, o estágio de oxigénio molecular e composto oxidável é melhorado provendo uma redução na formação de subprodutos coloridos indesejáveis neste exemplo comparado com Exemplo 3.

### **EXEMPLO 6**

Neste exemplo, o vaso de reação é projetado para valores de velocidades superficiais de gás e retenção de gás muito altos de acordo com a presente invenção. O uso de um menor D permite uma maior rácio L:D sem recorrer de um vaso de reação excessivamente pequeno e sem incorrer em decomposição excessiva de solvente de ácido acético.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. O meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 28 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui uma seção cilíndrica vertical, com o diâmetro interno igual a 5,00 metros. A altura da TL inferior até a TL superior da seção cilíndrica é 70 metros. O topo e base da seção cilíndrica são equipados com cabeças elípticas 2:1. A altura da base

do meio de reação até o topo da seção cilíndrica é cerca de 71,3 metros, e a altura geral do vaso de reação é cerca de 72,5 metros. O nível operacional é cerca de 61,3 metros acima da base do meio de reação. A alimentação é novamente distribuída dentro do vaso de reação próxima a uma elevação de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para a liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\*(diâmetro interno). A alimentação de ar é novamente através de um distribuidor de entrada de oxidante similar a um mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica. O solvente de refluxo é distribuído como gotículas essencialmente por toda a área seccional transversal da zona de desprendimento.

A relação H:W do meio de reação é 12,3. O rácio L:D do vaso de reação é 14,3. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 1.190 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 420.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 8,7 horas. A STR é cerca de 41 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação é cerca de 0,21 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 975 metros quadrados, que é cerca de  $3,18 \times W_{min} \times H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,22 metros. O valor relativamente pequeno de D produz uma velocidade superficial da fase gasosa na altura intermediária do meio de reação que é cerca de 1,7 vezes a velocidade superficial usada no Exemplos 1 a 5. A retenção de gás na elevação intermediária do meio de reação é em

excesso de 0,6. Nas condições do Exemplo 6, estima-se que a decomposição de ácido acético no meio de reação é desejavelmente reduzida abaixo de 0,03 quilogramas por quilograma de CTA produzido. Isto é por causa das reduzidas quantidades de lama, mais especificamente ácido acético, no vaso de reação comparadas com o Exemplo 3.

Neste exemplo, a relação H:W é favorável para reduzidas misturas extremidade-a-extremidade e para estágio benéfico de oxigénio molecular e composto oxidável. Entretanto, as velocidades axiais são maiores que no Exemplo 1, acelerando extremidade-a-extremidade a mistura para uma dada H: W. Felizmente, a menor STR reduz a demanda volumétrica de transferência de oxigénio molecular do gás para o líquido; e a maior retenção de gás serve para aumentar a capacidade de transferir oxigénio molecular do gás para o líquido. No equilíbrio, estima-se que o nível de produção de subprodutos coloridos indesejáveis seja equiparável ao do Exemplo 1.

#### **EXEMPLO 7**

Neste exemplo, o vaso de reação é projetado também para maiores valores de velocidades superficiais de gás e retenção de gás de acordo com a presente invenção. Uma zona de desprendimento da sobremontagem ampliada é usada para limitar o aprisionamento de lama no gás de processo no topo.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão

manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. O meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 28 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui uma seção cilíndrica vertical, com o diâmetro interno igual a 4,60 metros. A altura da TL inferior até a extremidade superior da seção cilíndrica é 60 metros. Na extremidade superior desta seção cilíndrica, uma seção cónica diverge para um diâmetro interno de 7 metros enquanto sobe na altura em 2 metros. A inclinação da parede cónica é assim cerca de 31 graus em relação à vertical. A sobrepondo a seção cónica fica uma seção cilíndrica de desprendimento de gás com um diâmetro interno de 7 metros. A altura da seção cilíndrica superior é 7 metros. O vaso é equipado com cabeças elípticas 2:1 no topo e base. Assim, a altura combinada do vaso de reação é cerca de 71,9 metros. O nível operacional é cerca de 61,2 metros acima da base do meio de reação, colocando-o próximo da conjunção do corpo cilíndrico principal e da seção cónica divergente. A alimentação é novamente distribuída dentro do vaso de reação próxima à elevação de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para a liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\* (diâmetro interno). A alimentação de ar é novamente através de um distribuidor de entrada de oxidante similar a um mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica inferior. O solvente de refluxo é distribuído

como gotículas essencialmente por toda a área seccional transversal da seção de desprendimento expandida.

A relação H:W do meio de reação e a rácio L:D do vaso de reação são 13,3. A relação X:D do vaso de reação é 1,5. O rácio L:Y do vaso de reação é 5,7. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 1.000 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 320.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 6,5 horas. A STR é cerca de 49 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação é cerca de 0,19 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 896 metros quadrados, que é cerca de  $3,19 \times W_{min} \times H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,12 metros. O valor relativamente pequeno de D produz uma velocidade superficial da fase gasosa na altura intermediária do meio de reação que é cerca de 2 vezes a velocidade superficial usada nos Exemplos 1 a 5. Entretanto, a velocidade superficial da fase gasosa na seção de desprendimento expandida é reduzida a cerca de 0,85 vezes a velocidade superficial usada nos Exemplos 1 a 5. A retenção de gás na elevação intermediária do meio de reação é cerca de 0,7. Nas condições deste exemplo, estima-se que a decomposição de ácido acético no meio de reação é desejavelmente reduzida abaixo de 0,03 quilograma por quilograma de CTA produzido. Isto é por causa das reduzidas quantidades de lama, mais especificamente ácido acético, no vaso de reação, comparadas com o Exemplo 3. Estima-se que o nível de subprodutos coloridos indesejáveis é menor que no Exemplo 6 por causa do melhor estágio e maior retenção de gás.

## **EXEMPLO 8**

Neste exemplo, o vaso de reação é o mesmo do Exemplo 7, mas o nível operacional é aumentado para cerca de 63,2 metros acima da base do meio de reação, colocando-o próximo da conjunção da seção cónica divergente e a seção cilíndrica expandida de desprendimento de gás. Isto proporciona várias vantagens em relação ao controlo do nível na seção do corpo cilíndrico principal, incluindo as reduzidas tendências de o topo do meio de reação ficar espumoso e com circulação muito deficiente.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. O meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 28 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

A relação H:W do meio de reação é cerca de 13,7, e a rácio L:D do vaso de reação é 13,3. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 1.060 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 330.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 6,8 horas. A STR é cerca de 46 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação

para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação é cerca de 0,20 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 953 metros quadrados, que é cerca de  $3,39 \cdot W_{min} \cdot H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,11 metro. A velocidade superficial da fase gasosa na altura intermediária do meio de reação é cerca de 2 vezes a velocidade superficial usada no Exemplos 1 a 5. A retenção de gás na elevação intermediária do meio de reação é cerca de 0,7. Nas condições deste exemplo, estima-se que a decomposição de ácido acético no meio de reação é desejavelmente reduzida abaixo de 0,03 quilogramas por quilograma de CTA produzido. Isto é por causa das reduzidas quantidades de lama, mais especificamente ácido acético, no vaso de reação, comparadas com o Exemplo 3. Estima-se que a o nível de subprodutos coloridos indesejáveis é menor que no Exemplo 6 por causa do melhor estágio e retenção de gás.

#### **EXEMPLO 9**

Neste exemplo, os elementos de contenção de pressão do vaso de reação são os mesmos do Exemplo 7, mas os elementos internos usados para introduzir o oxidante e o para-xileno são importantemente modificados para fornecer múltiplas entradas verticalmente separadas para cada um.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é

novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. Meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 28 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui o mesmo distribuidor de oxidante na cabeça inferior do vaso de reação que no Exemplo 8. Entretanto, somente 70 porcento da total corrente de oxidante em fase gasosa são introduzidos por meio deste distribuidor inferior. Os outros 30 porcento da fase gasosa oxidante são introduzidos por meio de um distribuidor de entrada de oxidante elevado. Esta rácio de fluxo é imposta por circuitos de controlo de fluxo usando válvulas de controlo e transmissores de fluxo convenientemente localizados nas condutas de suprimento para o ar comprimido externo ao vaso de reação. O distribuidor de oxidante elevado compreende uma conduta de fluxo de forma quadrada, medida, horizontal, em vez de um ortogonal que é usado na cabeça elíptica inferior. A conduta de forma quadrada convenientemente compreende materiais de tubulação Schedule 10S de 14 polegadas nominal. A distância do centróide de um lado até o centróide do lado oposto é 1 metro. O distribuidor de oxidante elevado compreende cerca de sessenta suspiros para oxidante de fase gasosa, todos com 0,03 metro de diâmetro e próximos à base da conduta cerca de 14 metros acima da base do meio de reação. Este distribuidor de oxidante elevado serve pelo menos a duas funções úteis. Primeiramente, o fluxo de oxidante injetado para baixo no meio de reação quebra o perfil de velocidade axial que sobe no eixo vertical de simetria da seção cilíndrica. Isto impõe uma deflexão hidráulica usada para diminuir o espalhamento de para-xileno nas regiões superiores do meio de reação, que

relaciona-se com a perda de rendimento na parte de cima e com a redução da demanda de oxigénio dissolvido nas regiões superiores. Alguns metros acima da entrada de oxidante elevada, o padrão de fluxo de convecção natural se reorganiza para subir ao longo do eixo de simetria central, mas a deflexão hidráulica no entanto é eficaz. Em segundo lugar, a maior parte do calor de reação é removida do meio de reação pela evaporação de solvente, e a maior parte desta evaporação ocorre próxima às localizações de alimentação de oxidante. Separando-se verticalmente a localização de introdução de partes da corrente de oxidante em fase gasosa, o perfil vertical de temperatura no meio de reação é ajustado.

O vaso de reação de coluna de bolhas inclui dois distribuidores de entrada de para-xileno similares a um do Exemplo 8. O distribuidor de entrada de para-xileno inferior fica localizado para fornecer a liberação substancialmente uniforme de 50 porcento da alimentação em fase líquida na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\* (diâmetro interno) a uma elevação inferior de 2 metros acima da base do meio de reação. O distribuidor de entrada de para-xileno superior fica localizado para fornecer a liberação substancialmente uniforme de 50 porcento da alimentação em fase líquida na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\* (diâmetro interno) na elevação superior de 10 metros acima da base do meio de reação. Esta rácio de fluxo é imposta por circuitos de controlo de fluxo usando válvulas de controlo e transmissores de fluxo convenientemente localizados nos condutas de suprimento para alimentação em fase líquida externa ao vaso de reação.

Neste exemplo, o nível operacional aumenta para cerca de 63,7 metros acima da base do meio de reação, colocando-o

logo acima da seção cónica divergente e para a seção cilíndrica de desprendimento de gás. A relação H:W do meio de reação é cerca de 13,8, e a rácio L:D do vaso de reação é 13,3. O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 1.070 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 340.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 6,9 horas. A STR é cerca de 46 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para o gás de processo no topo que sai o vaso de reação é cerca de 0,20 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 975 metros quadrados, que é cerca de  $3,47 \times W \text{min} \times H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,10 metro. A velocidade superficial da fase gasosa na altura intermediária do meio de reação é cerca de 2 vezes a velocidade superficial usada nos Exemplos 1 a 5.

#### **EXEMPLO 10**

Neste exemplo, o vaso de reação é projetado com três diferentes diâmetros cilíndricos em diferentes elevações, com o diâmetro da elevação intermediária sendo o menor. Esta configuração beneficia a seção cilíndrica inferior, onde a corrente de alimentação de líquido e fase gasosa oxidante entra primeiro, com uma massa de fase líquida relativamente maior para diluição inicial e reação de para-xileno onde oxigénio é ainda mais abundante; a seção cilíndrica média, onde oxigénio molecular é esgotado cada vez mais, com uma taxa de retenção de gás e transferência de massa gás-para- líquido relativamente maior; e a seção cilíndrica do topo, que é uma zona de desprendimento de gás, com velocidade da fase gasosa relativamente reduzida

para limitar o aprisionamento de lama no gás de processo no topo.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 49.000 quilogramas por hora - 7 vezes maior que no Exemplo 1. Os outros fluxos de alimentação são aumentados com a mesma relação 7:1 do Exemplo 1. As composições das alimentações são as mesmas do Exemplo 1, provendo as mesmas concentrações de água, cobalto, bromo e manganés na fase líquida do meio de reação que no Exemplo 1. A pressão manométrica operacional do gás no topo do vaso de reação é novamente 0,52 megapascal, e a temperatura operacional é novamente cerca de 160 °C medida próxima à elevação intermediária do meio de reação. O meio de reação compreendendo CTA é removido pelo lado do vaso de reação em uma elevação de 28 metros a uma taxa estável usando um vaso de desaeração externa.

A coluna de bolhas inclui três seções cilíndricas verticais de diferentes diâmetros. A seção cilíndrica mais inferior tem um diâmetro interno de 6,46 metros, dando uma velocidade superficial da fase gasosa nesta seção aproximadamente igual à velocidade superficial do Exemplo 1. A altura desta seção cilíndrica inferior da TL inferior até a extremidade superior é 8 metros. Na extremidade superior desta seção cilíndrica inferior, a seção cónica converge para um diâmetro interno de 4,5 metros enquanto sobe na altura em 1 metro. A inclinação desta parede cónica é assim cerca de 44 graus em relação à vertical. A sobremontagem da seção cónica inferior, a seção cilíndrica intermediária tem um diâmetro interno de 4,5 metros, dando à velocidade superficial da fase gasosa nesta seção cerca de duas vezes a velocidade superficial na seção cilíndrica mais inferior. A altura da seção cilíndrica intermediária é 45 metros. Na extremidade superior da seção cilíndrica

intermediária, a seção cónica diverge para um diâmetro interno de 7 metros enquanto sobe na altura em 2 metros. A inclinação da parede cónica é assim cerca de 32 graus em relação à vertical. Sobremontando a seção divergente cónica superior fica uma seção cilíndrica de desprendimento de gás com um diâmetro interno de 7 metros. A altura da seção cilíndrica superior é 7 metros. O vaso é equipado com cabeças elípticas 2:1 no topo e base. Assim, a altura combinada do vaso de reação é cerca de 66,4 metros. O nível operacional é cerca de 57,6 metros acima da base do meio de reação, colocando-o próximo da conjunção da seção cónica divergente e da seção cilíndrica superior. A alimentação é novamente distribuída dentro do vaso de reação próxima à elevação de 2 metros acima da base do meio de reação usando um conjunto distribuidor horizontal projetado para a liberação substancialmente uniforme da alimentação na área da seção transversal coberta por um raio de 0,45\* (diâmetro interno). A alimentação de ar é novamente através de um distribuidor de entrada de oxidante similar a um mostrado nas figuras 12-15, e todos os orifícios de admissão de oxidante são localizados abaixo da TL inferior da seção cilíndrica mais inferior. O solvente de refluxo é distribuído como gotículas essencialmente por toda a área seccional transversal seção cilíndrica superior.

O volume ocupado pelo meio de reação é cerca de 1.080 metros cúbicos, e o vaso de reação contém cerca de 400.000 quilogramas de lama. O rácio de massa de lama para a taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 8,1 horas. A STR é cerca de 45 quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico do meio de reação por hora. A pressão diferencial da base do meio de reação para gás de processo no topo que sai do vaso de reação é cerca de 0,20 megapascal. A área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 944 metros quadrados, que é cerca de  $3,64^*Wmin^*H$  e

cerca de  $2,34 \times W_{max} \times H$ . O rácio do volume do meio de reação para a área superficial vertical em contato com o meio de reação é cerca de 1,14 metros. O rácio de  $L_1:D_1$  é cerca de 1,5:1. O rácio de  $L_u:D_u$  é cerca de 10:1. O rácio de  $L_1:L_u$  é cerca de 0,21:1. O rácio de  $X:D_1$  é cerca de 1,1:1. O rácio de  $L_u:Y$  é cerca de 4,2:1. O rácio de  $L_t:D_1$  é cerca de 0,15:1.

O maior diâmetro na base do reator fornece uma grande massa de lama próxima à zona de introdução para a alimentação de para-xileno, onde líquido escoa e a mistura são muito importantes para proporcionar diluição da alimentação a fim de evitar impurezas aromáticas coloridas acopladas. Também, este maior diâmetro coloca uma maior fração do meio de reação sob uma maior pressão no topo lama acima, promovendo pressão parcial de oxigénio e transferência de massa de oxigénio molecular do gás para o líquido. A seção cilíndrica intermediária alongada de menor diâmetro fornece estágio de reagente e alta retenção de gás; isto melhora a correspondência de demanda de reação por oxigénio dissolvido com a transferência do suprimento de massa da fase gasosa ascendente, em que oxigénio é cada vez mais consumido e sua pressão parcial reduzida.

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Um processo que compreende:

- (a) introduzir uma corrente de alimentação compreendendo um composto oxidável numa zona de reação (28) de um reator de coluna de bolha (20);
- (b) a introdução de uma corrente de oxidante compreendendo oxigénio molecular na referida zona de reação (28);
- (c) oxidar pelo menos uma porção do referido composto oxidável numa fase líquida de um meio de reação multi-fase (36) contido na referida zona de reação (28), em que pelo menos 10 por cento em peso do referido composto oxidável é convertido em sólidos em o meio de reação (36); e
- (d1) contatando pelo menos uma porção do referido meio de reação (36) com uma pluralidade de deflectores espaçados verticalmente (71a, b, c, d) dispostos na referida zona de reação (28), em que cada defletor (71a, b, c, d) compreende uma pluralidade de elementos deflectores individuais alongados (73), em que cada elemento deflector (73) apresenta uma superfície externa exposta substancialmente cilíndrica que contacta o meio de reação (36); ou
- (d2) contatando pelo menos uma porção do referido meio de reação (36) com uma pluralidade de deflectores espaçados verticalmente (81a, b, c, d) dispostos na referida zona de reação (28), em que cada defletor (81a, b, c, d) compreende uma pluralidade de elementos deflectores individuais alongados (83), em que cada elemento deflector (83) é formado por um elemento de secção L e apresenta uma superfície exterior exposta ao verso voltada para cima, em forma de V, geralmente invertida; e em que os referidos deflectores têm uma área aberta na gama de 25 a 75 por cento.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os referidos defletores (71a, b, c, d; 81a, b, c, d) são rodados em relação um ao outro de modo que os elementos de defletor individuais (73, 83) de defletores adjacentes (71a, b, c, d; 81a, b, c, d) se prolongam substancialmente perpendiculares um ao outro.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o referido composto oxidável é um composto aromático.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o referido composto oxidável é para-xileno.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a referida oxidação é realizada na presença de um sistema catalítico que comprehende cobalto.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que o referido sistema catalítico comprehende ainda bromo e manganês.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o referido meio de reação é um meio de reação trifásico.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a referida oxidação no referido reator de coluna de bolhas provoca a formação de ácido tereftálico no referido meio de reação, em que o referido processo comprehende ainda a submissão de pelo menos uma porção do referido ácido tereftálico a oxidação num reator de oxidação secundário.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a referida oxidação no referido reator de oxidação secundário é realizada uma temperatura média pelo menos 10 ° C maior

que a referida oxidação no referido reator de coluna de bolha.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a referida oxidação no referido reator de oxidação secundário é realizada uma temperatura média na gama de 20 a 80 ° C superior à temperatura média do referido reator de coluna de bolha, em que a referida oxidação no referido reator de coluna de bolha é realizada a uma temperatura média na gama de 140 a 180 ° C, em que a referida oxidação no referido reator de oxidação secundário é realizada a uma temperatura média na gama de 180 a 220 ° C.

11. Um reator de coluna de bolhas (20) para fazer reagir uma corrente de fase predominantemente líquida e uma corrente predominantemente de fase gasosa, o referido reator compreendendo:

um invólucro de vaso (22) que define uma zona de reação alongada (28), em que o referido invólucro de vaso (22) é alongado ao longo de um eixo central do invólucro, em que a referida zona de reação (28) apresenta extremidades normalmente superiores e normalmente inferiores axialmente espaçadas;

uma ou mais aberturas de gás para introduzir a referida alimentação predominantemente em fase gasosa na referida zona de reação (28);

uma ou mais aberturas líquidas para introduzir a referida alimentação de fase predominantemente líquida na referida zona de reação (28);

uma pluralidade de defletores espaçados verticalmente (71a, b, c, d) dispostos na referida zona de reação (28), em que cada defletor (71a, b, c, d) comprehende uma pluralidade de elementos de defletor individuais alongados (73), em que

cada membro deflector (73) apresenta uma superfície externa exposta substancialmente cilíndrica que contacta o meio de reação (36); ou

uma pluralidade de deflectores espaçados verticalmente (81a, b, c, d) dispostos na referida zona de reação (28), em que cada defletor (81a, b, c, d) comprehende uma pluralidade de elementos deflectores individuais alongados (83), em que cada elemento defletor (83) é formado de um membro em forma de L e apresenta uma superfície exterior exposta ao verso, voltada para cima, em forma de V, geralmente invertida;

os referidos deflectores (71a, b, c, d; 81a, b, c, d) dispostos na referida zona de reação geralmente acima de pelo menos uma das referidas aberturas de gás, e em que os referidos deflectores têm uma área aberta na gama de 25 a 75 por cento.

12. O reator de coluna de bolhas da reivindicação 11, em que os referidos deflectores (71a, b, c, d; 81a, b, c, d) são rodados em relação um ao outro de modo que os elementos de defletor individuais (73, 83) de deflectores adjacentes (71a, b, c, d; 81a, b, c, d) se prolongam substancialmente perpendiculares um ao outro.