



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0708435-8 B1

(22) Data do Depósito: 16/02/2007

(45) Data de Concessão: 03/01/2017



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDO DICARBOXÍLICO, E, SISTEMA DE REATOR

(51) Int.Cl.: B01J 8/18; B01J 8/22; B01J 10/00; C07C 51/265; C07C 63/26; C07C 63/16

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2006 US 11/366,005

(73) Titular(es): GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.

(72) Inventor(es): ALAN GEORGE WONDERS; THOMAS EARL WOODRUFF

“PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDO DICARBOXÍLICO, E, SISTEMA DE REATOR”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção diz respeito a um processo para a produção de
5 composição de ácido policarboxílico. Um aspecto da invenção diz respeito a oxidação parcial de um composto oxidável de dialquila (por exemplo, para-xileno) para produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto (por exemplo, ácido tereftálico bruto), que pode daí em diante ser submetido a purificação e separação. Um outro aspecto da invenção diz respeito a um melhor sistema de
10 reator que fornece um processo de oxidação mais efetivo e econômico.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Reações de oxidação são empregadas em uma variedade de processos já existentes. Por exemplo, oxidação em fase líquida é atualmente usada para a oxidação de aldeídos a ácidos (por exemplo, propionaldeído a
15 ácido propiônico), a oxidação de cicloexanona a ácido adípico e a oxidação de aromáticos de alquila a álcoois, ácidos ou diácidos. Um processo de oxidação comercial particularmente significativo na última categoria (oxidação de aromáticos de alquila) é a oxidação parcial catalítica em fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico. Ácido tereftálico é um importante composto com
20 uma variedade de aplicações. O uso primário de ácido tereftálico é como uma matéria-prima na produção de tereftalato de polietileno (PET). PET é um plástico bem conhecido usado em grandes quantidades em todo o mundo para preparar produtos, tais como garrafas, fibras e embalagens.

Em um processo de oxidação em fase líquida, incluindo
25 oxidação parcial de para-xileno a ácido tereftálico, uma corrente de alimentação em fase líquida e uma corrente oxidante em fase gasosa são introduzidas em um reator e formam um meio de reação de múltiplas fases no reator. A corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator contém pelo menos um composto orgânico oxidável (por exemplo, para-

xileno), enquanto que a corrente oxidante em fase gasosa contém oxigênio molecular. Pelo menos uma porção do oxigênio molecular introduzida no reator como um gás dissolve na fase líquida do meio de reação para fornecer disponibilidade de oxigênio para a reação em fase líquida. Se a fase líquida do meio de reação de múltiplas fases contiver uma concentração insuficiente de oxigênio molecular (isto é, se certas posições do meio de reação forem “desprovidas de oxigênio), reações laterais indesejáveis podem gerar impurezas e/ou as reações pretendidas podem ser retardadas na taxa. Se a fase líquida do meio de reação contiver muito pouco do composto oxidável, a taxa de reação pode ser indesejavelmente lenta. Adicionalmente, se a fase líquida do meio de reação contiver uma concentração em excesso do composto oxidável, reações laterais indesejáveis adicionais podem gerar impurezas.

Reatores de oxidação em fase líquida convencionais são equipados com dispositivos de agitação para mistura do meio de reação de múltiplas fases contido neles. A agitação do meio de reação é fornecida em um esforço para promover dissolução de oxigênio molecular na fase líquida do meio de reação, manter concentrações relativamente uniformes de oxigênio dissolvido na fase líquida do meio de reação e manter concentrações relativamente uniformes do composto orgânico oxidável na fase líquida do meio de reação.

A agitação do meio de reação que se submete a oxidação em fase líquida é freqüentemente fornecido por dispositivos de agitação mecânica em vasos, tais como, por exemplo, reator de tanque agitado contínuo (CSTRs). Embora CSTRs possam fornecer completa mistura do meio de reação, CSTRs têm inúmeras desvantagens. Por exemplo, CSTRs têm um custo de capital relativamente alto em função de sua necessidade de motores caros, mancais selados com fluido e setas de direcionamento e/ou mecanismos de agitação complexos. Adicionalmente, os componentes mecânicos de rotação e/ou agitação de CSTRs convencionais requerem

manutenção regular. O tempo de trabalho e parada associado a tal manutenção adiciona ao custo de operação de CSTRs. Entretanto, mesmo com manutenção regular os sistemas de agitação mecânicos empregados em CSTRs são propensos a falha mecânica e podem requerer substituição em 5 períodos relativamente curtos de tempo.

Reatores de coluna de bolhas fornecem um atrativo alternativo aos CSTRs e outros reatores de oxidação agitados mecanicamente. Reatores de coluna de bolhas fornecem agitação do meio de reação sem requerer equipamento mecânico caro e precário. Reatores de coluna de bolhas 10 tipicamente incluem uma zona de reação vertical alongada em que o meio de reação está contido. A agitação do meio de reação na zona de reação é fornecida principalmente pela animação de bolhas de gás aumentando através da fase líquida do meio de reação. A agitação de animação natural fornecida em reatores de coluna de bolhas reduz custo capital e de manutenção relativos 15 aos reatores agitados mecanicamente. Adicionalmente, a ausência substancial de partes mecânicas em movimento associada aos reatores de bolha de coluna fornece um sistema de oxidação que é menos provável de falhar mecanicamente que os reatores agitados mecanicamente.

Quando a oxidação parcial em fase líquida de para-xileno é 20 realizada em um reator de oxidação convencional (CSTR ou coluna de bolhas), o produto retirado do reator é tipicamente uma pasta fluida 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 o torna 25 inadequado como uma matéria-prima 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 no ácido tereftálico purificado (PTA) adequado para preparar PET.

Um processo de purificação típico para converter CTA a PTA

inclui as seguintes etapas: (1) substituir o licor-mãe da pasta fluida contendo CTA por água, (2) aquecer a pasta fluida CTA/água para dissolver o CTA em água, (3) hidrogenar cataliticamente a solução CTA/água para converter impurezas a compostos mais desejáveis e/ou facilmente separáveis, (4) precipitação do PTA resultante da solução de hidrogenação por meio de 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 necessária para promover a dissolução do CTA em água, o catalisador necessário para hidrogenação, a corrente de hidrogênio necessária para hidrogenação, a perda de rendimento causada pela hidrogenação de algum ácido tereftálico e os múltiplos vasos necessários para a cristalização de múltiplas etapas. Assim, é desejável fornecer um sistema de oxidação capaz de produzir um produto CTA que pode ser purificado sem requerer dissolução promovida por calor em água, hidrogenação e/ou cristalização em múltiplas etapas.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

Desta forma, é um objetivo da presente invenção fornecer um melhor sistema de oxidação em fase líquida mais efetivo e econômico.

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

Ainda um outro objetivo da presente invenção é fornecer um reator de coluna de bolhas que facilita melhores reações de oxidação em fase líquida com menor formação de impurezas.

Já um outro objetivo da presente invenção é fornecer um sistema mais efetivo e econômico para produzir ácido tereftálico puro (PTA) por meio de oxidação em fase líquida de para-xileno para produzir ácido

tereftálico bruto (CTA) e subseqüentemente purificar o CTA a PTA.

Um objetivo adicional da invenção é fornecer um reator de coluna de bolhas para oxidar para-xileno e produzir um produto CTA capaz de ser purificado sem requerer dissolução promovida por calor do CTA em água, hidrogenação do CTA dissolvido e/ou cristalização em múltiplas etapas do PTA hidrogenado.

Deve-se observar que o escopo da presente invenção, da forma definida nas reivindicações em anexo, não é limitado aos processos ou equipamentos capazes de realizar todos os objetivos listados anteriormente. Em vez disto, o escopo da invenção reivindicada pode englobar uma variedade de sistemas que não realizam todos ou qualquer um dos objetivos listados anteriormente. Objetivos e vantagens adicionais da presente invenção ficarão prontamente aparentes para um versado na tecnologia mediante revisão da seguinte descrição detalhada e desenhos associados.

15 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Uma modalidade da presente invenção diz respeito a um processo para preparar uma composição de ácido policarboxílico, o processo compreendendo as seguintes etapas: (a) submeter um meio de reação de múltiplas fases a oxidação em um reator de coluna de bolhas para, desta forma, produzir uma primeira pasta fluida; e (b) submeter pelo menos uma porção da primeira pasta fluida a oxidação adicional em um reator de oxidação secundário em que o reator de oxidação secundário é um reator de coluna de bolhas.

Uma outra modalidade da presente invenção diz respeito a um sistema de reator. O sistema de reator inclui um reator de coluna de bolhas e um reator de oxidação secundário. O reator de coluna de bolhas define uma primeira entrada e uma primeira saída. O reator de oxidação secundário é um reator de coluna de bolhas que define uma segunda entrada e uma segunda saída. A primeira saída é acoplada em comunicação de fluxo fluídica à

segunda entrada

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

Modalidades preferidas da invenção são descritas em detalhe a seguir com referência às figuras de desenho anexadas em que;

5 A figura 1 é uma vista lateral de um reator de oxidação construído de acordo com uma modalidade da presente invenção, que particularmente ilustra a introdução de correntes de alimentação, oxidante e refluxo no reator, a presença de um meio de reação de múltiplas fases no reator e a extraída de um gás e uma pasta fluida do topo e da base do reator,
10 respectivamente;

A figura 2 é uma vista lateral transversal aumentada da base do reator de coluna de bolhas tomada ao longo da linha 2-2 na figura 3, que particularmente ilustra a localização e configuração de um espregador de oxidante usado para introduzir a corrente oxidante no reator;

15 A figura 3 é uma vista do topo do espregador de oxidante da figura 2, que particularmente ilustra que não existe nenhuma abertura de descarga de oxidante no topo do espregador de oxidante;

A figura 4 é uma vista da base do espregador de oxidante da figura 2, que particularmente ilustra as aberturas de descarga de oxidante na
20 base do espregador de oxidante;

A figura 5 é uma vista lateral transversal do espregador de oxidante tomada ao longo da linha 5-5 na figura 3, que particularmente ilustra a orientação das aberturas de descarga de oxidante na base do espregador de oxidante;

25 A figura 6 é uma vista lateral aumentada da porção da base do reator de coluna de bolhas, que particularmente ilustra um sistema para introduzir a corrente de alimentação no reator em localizações múltiplas espaçadas verticalmente;

A figura 7 é uma vista do topo transversal tomada ao longo da

linha 7-7 na figura 6, que particularmente ilustra como o sistema de introdução de alimentação apresentado na figura 6 distribui a corrente de alimentação em uma zona de alimentação radial preferida (FZ) e mais que um quadrante azimutal (Q1, Q2, Q3, Q4);

5 A figura 8 é uma vista do topo transversal similar à figura 7, mas que ilustra uma maneira alternativa para descartar a corrente de alimentação no reator usando tubos de baioneta cada um tendo uma pluralidade de pequenas aberturas de alimentação;

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

15 A figura 10 é uma vista lateral de o sistema de distribuição de alimentação de penetração única e espargidor de oxidante ilustrados na figura 9;

20 A figura 11 é uma vista do topo transversal tomada ao longo da linha 11-11 na figura 10 e que adicionalmente ilustra o sistema de distribuição de alimentação de penetração única suportado no espargidor de oxidante;

A figura 12 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com vasos de reação interno e externo;

25 A figura 13 é uma vista transversal aumentada do reator de coluna de bolhas da figura 12 tomada ao longo da linha 13-13, que particularmente ilustra a orientação relativa dos vasos de reação interno e externo;

A figura 14 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas alternativo equipado com vasos de reação interno e externo, que particularmente ilustra que o vaso de reação externo tem um diâmetro

escalonado;

A figura 15 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um reator de oxidação secundário externo que recebe uma pasta fluida de uma extração lateral no reator de coluna de bolhas;

5 A figura 16 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um reator de oxidação secundário de extremidade aberta externo que recebe pasta fluida de uma abertura ampliada no lado do reator de coluna de bolhas;

10 A figura 17a é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com uma estrutura interna para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 17b é uma vista lateral do reator 17a tomada ao longo da linha 17b-17b na figura 17a;

15 A figura 18a é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com uma estrutura interna alternativa para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 18b é uma vista lateral do reator 18a tomada ao longo da linha 18b-18b na figura 18a;

20 A figura 19a é uma vista lateral esquemática de um reator de coluna de bolhas equipado com uma segunda estrutura interna alternativa para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 19b é uma vista lateral do reator 19a tomada ao longo da linha 19b-19b na figura 19a;

25 A figura 20a é uma vista lateral esquemática de um reator de coluna de bolhas equipado com uma terceira estrutura interna alternativa para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 20b é uma vista lateral do reator 20a tomada ao longo da linha 20b-12b na figura 20a;

A figura 21a é uma vista lateral esquemática de um reator de

coluna de bolhas equipado com uma quarta estrutura interna alternativa para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 21b é uma vista lateral do reator 21a tomada ao longo da linha 21b-21b na figura 21a;

5 A figura 22a é uma vista lateral esquemática de um reator de coluna de bolhas equipado com uma quinta estrutura interna alternativa para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 22b é uma vista lateral do reator 22a tomada ao longo da linha 22b-22b na figura 22a;

10 A figura 23a é uma vista lateral esquemática de um reator de coluna de bolhas equipado com uma sexta estrutura interna alternativa para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 23b é uma vista lateral do reator 23a tomada ao longo da linha 23b-23b na figura 23a;

15 A figura 24a é uma vista lateral esquemática de um reator de coluna de bolhas equipado com uma sétima estrutura interna alternativa para melhorar a hidrodinâmica do reator;

A figura 24b é uma vista lateral do reator 24a tomada ao longo da linha 24b-24b na figura 24a;

20 A figura 25a é uma vista lateral esquemática de um reator de coluna de bolhas de diâmetro escalonado com uma estrutura interna que melhora a hidrodinâmica;

A figura 25b é uma vista lateral do reator 25a tomada ao longo da linha 25b-25b na figura 25a;

25 A figura 26 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas contendo um meio de reação de múltiplas fases, particularmente que ilustra o meio de reação sendo teoricamente dividido em 30 pedaços horizontais de volume igual de maneira a quantificar certos gradientes no meio de reação;

A figura 27 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas contendo um meio de reação de múltiplas fases, particularmente que ilustra os primeiro e segundo volumes contínuos discretos de 20 por cento do meio de reação que têm concentrações de oxigênio e/ou taxas de consumo de oxigênio substancialmente diferentes;

As figuras 28A e 28 B são uma vista amplificada de partículas de ácido tereftálico bruto (CTA) produzidas de acordo com uma modalidade da presente invenção, particularmente que ilustram que cada partícula de CTA é uma partícula de baixa densidade, alta área superficial composta de uma pluralidade de subpartículas de CTA intimamente ligadas.

As figuras 29A e 29B são vistas amplificadas de um CTA produzido convencionalmente, particularmente que ilustram que a partícula de CTA convencional tem um maior tamanho de partícula, maior densidade e menor área superficial que a partícula de CTA inventiva das figuras 28A e 28 B;

A figura 30 é um fluxograma do processo simplificado de um processo da tecnologia anterior para preparar ácido tereftálico purificado (TPA); e

A figura 31 é um fluxograma do processo simplificado de um processo de preparar PTA de acordo com uma modalidade da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Uma modalidade da presente invenção diz respeito a oxidação parcial em fase líquida de um composto oxidável. Tal oxidação é preferivelmente realizada na fase líquida de um meio de reação de múltiplas fases 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 mecanicamente agitados (por exemplo, reatores de tanque agitado contínuo) e reatores de fluxo (por exemplo, reatores de jato).

Em uma modalidade da invenção, a oxidação em fase líquida é realizada usando pelo menos um reator de coluna de bolhas.

Da forma aqui usada, o termo “reator de coluna de bolhas” deve denotar um reator para facilitar reações químicas em um meio de reação de múltiplas fases, em que agitação do meio de reação é fornecida principalmente pelo movimento a montante das bolhas de gás no meio de reação. Da forma aqui usada, o termo “agitação” deve denotar trabalho dissipado no meio de reação causando fluidez e/ou mistura. Da forma aqui usada, os termos “maioria,” “principalmente,” e “predominantemente” devem significar mais que 50 por cento. Da forma aqui usada, o termo “agitação mecânica” deve denotar agitação do meio de reação causada por movimento físico de um elemento(s) rígido ou flexível contra ou no meio de reação. Por exemplo, agitação mecânica pode ser fornecida por rotação, oscilação, e/ou vibração de agitadores, pás, vibradores ou diafragmas acústicos internos localizados no meio de reação. Da forma aqui usada, o termo “agitação de fluxo” deve denotar agitação do meio de reação causada por injeção e/ou recirculação por alta velocidade de um ou mais fluidos no meio de reação. Por exemplo, agitação de fluxo pode ser fornecida por bicos, ejetores, e/ou edutores.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, menos que cerca de 40 por cento da agitação do meio de reação no reator de coluna de bolhas durante a oxidação são fornecidas por agitação mecânica e/ou de fluxo, mais preferivelmente menos que cerca de 20 por cento da agitação são fornecidos por agitação mecânica e/ou de fluxo e acima de tudo preferivelmente menos que 5 por cento da agitação são fornecidos por agitação mecânica e/ou de fluxo. Preferivelmente, a quantidade de agitação mecânica e/ou de fluxo conferida ao meio de reação de múltiplas fases durante a oxidação é menos que cerca de 3 quilowatts por metro cúbico do meio de reação, mais preferivelmente menos que cerca de 2 quilowatts por metro

cúbico e acima de tudo preferivelmente menos que 1 quilowatt por metro cúbico.

Referindo-se agora à figura 1, está ilustrado um reator de coluna de bolhas preferido 20 compreendendo uma carcaça do vaso 22 tendo uma seção de reação 24 e uma seção de desengate 26. Seção de reação 24 define uma zona de reação 28, enquanto que a seção de desengate 26 define uma zona de desengate 30. Uma corrente de alimentação em fase predominantemente líquida é introduzida na zona de reação 28 por meio de entradas de alimentação 32a,b,c,d. Uma corrente oxidante em fase predominantemente gasosa é introduzida na zona de reação 28 por meio de um espargidor de oxidante 34 localizado na porção inferior da zona de reação 28. A corrente de alimentação em fase líquida e corrente oxidante em fase gasosa cooperativamente formam um meio de reação de múltiplas fases 36 na zona de reação 28. O meio de reação de múltiplas fases 36 compreende uma fase líquida e uma fase gasosa. Mais preferivelmente, o meio de reação de múltiplas fases 36 compreende um meio trifásico tendo componentes em fase sólida, fase líquida e fase gasosa. O componente em fase sólida do meio de reação 36 preferivelmente precipita na zona de reação 28 como um resultado da reação de oxidação realizada na fase líquida do meio de reação 36. O reator de coluna de bolhas 20 inclui uma saída de pasta fluida 38 localizada próxima à base da zona de reação 28 e uma saída de gás 40 localizada próxima ao topo da zona de desengate 30. Uma efluente de pasta fluida compreendendo componentes em fase líquida e em fase sólida do meio de reação 36 é extraída da zona de reação 28 por meio da saída de pasta fluida 38, enquanto que um efluente predominantemente gasoso é extraído da zona de desengate 30 por meio da saída de gás 40.

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

sistema de catalisador.

O composto oxidável presente na corrente de alimentação em fase líquida preferivelmente tem pelo menos um grupo hidrocarbila. Mais preferivelmente, o composto oxidável é um composto aromático. Ainda mais preferivelmente, o composto oxidável é um composto aromático com pelo menos um grupo hidrocarbila anexado ou pelo menos um grupo hidrocarbila 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 hidrocarbila anexado ou pelo menos um grupo hidrocarbila substituído anexado com cada grupo anexado compreendendo de 1 a 5 átomos de carbono. Ainda mais preferivelmente, o composto oxidável é um composto aromático compreendendo exatamente um átomo de átomo de carbono e consistindo em grupos metila e/ou grupos metila substituídos e/ou no máximo um grupo ácido carboxílico. Mesmo mais preferivelmente, o composto oxidável é para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, para-tolualdeído, meta-tolualdeído, tereftaldeído, isoftaldeído, ácido para-toluico, ácido meta-toluico, e/ou acetaldeído. Acima de tudo preferivelmente, o composto oxidável é para-xileno.

Um “grupo hidrocarbila,” da forma aqui definida, é pelo menos um átomo de carbono que é ligado somente aos átomos de hidrogênio ou a um outro átomo de carbono. Um “grupo hidrocarbila substituído,” da forma aqui definida, é pelo menos um átomo de carbono ligado a pelo menos um heteroátomo e a pelo menos um átomo de hidrogênio. “Heteroátomos,” da forma aqui definida, são todos os átomos a não ser átomos de carbono e hidrogênio. Compostos aromáticos, da forma aqui definida, compreendem um anel aromático, preferivelmente tendo pelo menos 6 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente tendo somente átomos de carbono como parte do anel. Exemplos adequados de tais anéis aromáticos incluem, mas sem

limitações, benzeno, bifenila, terfenila, naftaleno e outros anéis aromáticos fundidos a base de carbono.

5 Se o composto oxidável presente na corrente de alimentação em fase líquida for um composto normalmente sólido (isto é, é um sólido a temperatura e pressão padrão), prefere-se que o composto oxidável esteja substancialmente dissolvido no solvente quando introduzido na zona de reação 28. Prefere-se que o ponto de ebulição do composto oxidável a pressão atmosférica seja pelo menos cerca de 50°C. Mais preferivelmente, o ponto de ebulição do composto oxidável é na faixa de cerca de 80 a cerca de 400°C e
10 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 por cento em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 4 a cerca de 20 por cento em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 6 a 15 por cento em peso.

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

25 O solvente presente na corrente de alimentação em fase líquida preferivelmente compreende um componente ácido e um componente água. O solvente está preferivelmente presente na corrente de alimentação em fase líquida a uma concentração na faixa de cerca de 60 a cerca de 98 por cento em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 80 a cerca de 96 por cento em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 85 a 94 por cento em peso. O

componente ácido do solvente é preferivelmente principalmente um ácido monocarboxílico de baixo peso molecular orgânico tendo 1-6 átomos de carbono, mais preferivelmente 2 átomos de carbono. Acima de tudo preferivelmente, o componente ácido do solvente é principalmente ácido acético. Preferivelmente, o componente ácido constitui pelo menos cerca de 75 por cento em peso do solvente, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 por cento em peso do solvente e acima de tudo preferivelmente 85 a 98 por cento em peso do solvente, com o equilíbrio sendo principalmente água. O solvente introduzido no reator de coluna de bolhas 20 pode incluir pequenas quantidades de impurezas, tais como, por exemplo, para-tolualdeído, tereftaldeído, 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), ácido benzóico, ácido para-toluico, aldeído para-toluico, ácido alfa-bromo-para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, poliaromáticos, e/ou particulado suspenso. Prefere-se que a quantidade total de impurezas no solvente introduzida no reator de coluna de bolhas 20 seja menos que cerca de 3 por cento em peso.

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

Quando cobalto está presente no sistema de catalisador, prefere-se que a quantidade de cobalto presente na corrente de alimentação em fase líquida seja de maneira 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 de catalisador, prefere-se que a quantidade de bromo presente na corrente de alimentação em fase líquida seja tal que a
5 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 manganês está presente no sistema de catalisador, prefere-se que a quantidade de manganês
10 presente na corrente de alimentação em fase líquida seja de maneira tal que a concentração de manganês 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.

15 As concentrações do cobalto, bromo, e/ou manganês na fase líquida do meio de reação 36, fornecidas anteriormente, são expressas em uma base de média no tempo e média no volume. Da forma aqui usada, o termo “média no tempo” deve denotar uma média de pelo menos 10 medições tomadas igualmente por um período contínuo de pelo menos 100 segundos.
20 Da forma aqui usada, o termo “média no volume” deve denotar uma média de pelo menos 10 medições tomadas em espaçamento tridimensional uniforme no decorrer de um certo volume.

A razão em peso de cobalto para bromo (Co:Br) no sistema de catalisador introduzida na zona de reação 28 é preferivelmente na faixa de
25 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. A razão em peso de cobalto para manganês (Co:Mn) no sistema de catalisador introduzida 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 benzóico, ácido para-toluico, aldeído para-toluico, ácido alfa-bromo-para-toluico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, poliaromáticos, e/ou particulado suspenso. Quando reator de coluna de bolhas 20 é empregado para a produção de ácido tereftálico, meta-xileno e orto-xileno também são considerados impurezas. Prefere-se que a quantidade total de impurezas na corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 seja menos que cerca de 3 por cento em peso.

Embora a figura 1 ilustre uma modalidade onde o composto oxidável, o solvente e o sistema de catalisador são misturados juntos e introduzidos no reator de coluna de bolhas 20 como uma única corrente de alimentação, em uma modalidade alternativa da presente invenção, o composto oxidável, o solvente e o catalisador podem ser separadamente introduzidos no reator de coluna de bolhas 20. Por exemplo, é possível alimentar uma corrente de para-xileno pura no reator de coluna de bolhas 20 por meio de uma entrada separada do solvente e entrada(s) do catalisador.

A corrente oxidante em fase predominantemente gasosa introduzida no reator de coluna de bolhas 20 por meio do espreldor de oxidante 34 compreende oxigênio molecular (O_2). Preferivelmente, a corrente oxidante compreende na faixa de cerca de 5 a cerca de 40 mol por cento de oxigênio molecular, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 30 mol por cento de oxigênio molecular e acima de tudo preferivelmente na faixa de 18 a 24 mol por cento de oxigênio molecular. Prefere-se que o equilíbrio da corrente oxidante seja composto principalmente de um gás ou gases, tal como nitrogênio, que são inertes à oxidação. Mais preferivelmente,

a corrente oxidante consiste essencialmente em oxigênio molecular e nitrogênio. Acima de tudo preferivelmente, a corrente oxidante é ar seco que compreende cerca de 21 mol por cento de oxigênio molecular e cerca de 78 a cerca de 81 mol por cento nitrogênio. Em uma modalidade alternativa da presente invenção, a corrente oxidante pode compreender substancialmente oxigênio puro.

Referindo-se novamente à figura 1, 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 predominantemente em fase líquida na zona de desengate 30 por qualquer um dos meios de formação de gotícula conhecidos na tecnologia. Mais preferivelmente, o distribuidor de refluxo 42 produz um jato de gotículas direcionado descendentemente em direção à superfície superior 44 do meio de reação 36. Preferivelmente, este jato descendente de gotículas afeta (isto é, junta e influencia) pelo menos cerca de 50 por cento da área transversal horizontal máxima da zona de desengate 30. Mais preferivelmente, o jato das gotículas afeta pelo menos cerca de 75 por cento da área transversal horizontal máxima da zona de desengate 30. Acima de tudo preferivelmente, o jato de gotículas afeta pelo menos 90 por cento da área transversal horizontal máxima da zona de desengate 30. Este jato de refluxo líquido descendente pode auxiliar na prevenção de formação de espuma na superfície superior 44 ou acima dela do meio de reação 36 e também pode ajudar no desengate de quaisquer gotículas de líquido ou pasta fluida aprisionadas no gás que se movimenta ascendentemente que flui em direção à saída de gás 40. Adicionalmente, o refluxo líquido pode servir para reduzir a quantidade de particulados e compostos que se precipitam potencialmente (por exemplo, ácido benzóico, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido tereftálico dissolvidos e sais de metal catalisador) que saem no efluente gasoso extraído da zona de

desengate 30 por meio de saída de gás 40. Além disso, a introdução de gotículas de refluxo na zona de desengate 30 pode, por uma ação de destilação, ser usada para ajustar a composição do efluente gasoso extraído por meio da saída de gás 40.

5 A corrente de refluxo líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 por meio do distribuidor de refluxo 42 preferivelmente tem cerca da mesma composição que o 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, prefere-se que a corrente
10 de refluxo líquida compreenda um componente ácido e água. O componente ácido da corrente de refluxo é preferivelmente um ácido monocarboxílico orgânico de baixo peso molecular tendo 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
15 componente ácido constitui pelo menos cerca de 75 por cento em peso da corrente de refluxo, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 por cento em peso da corrente de refluxo e acima de tudo preferivelmente 85 a 98 por cento em peso da corrente de refluxo, com o equilíbrio sendo água. Em virtude de a corrente de refluxo tipicamente ter substancialmente a mesma
20 composição que o solvente na corrente de alimentação em fase líquida, quando esta descrição refere-se ao “solvente total” introduzido no reator, tal “solvente total” deve incluir tanto a corrente de refluxo quanto a porção do solvente da corrente de alimentação.

25 Durante a oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, prefere-se que as correntes de alimentação, oxidante e refluxo sejam introduzidos substancialmente de forma contínua na zona de reação 28, enquanto que as correntes de gás e efluente de pasta fluida são extraídos substancialmente de forma contínua da zona de reação 28. Da forma aqui usada, o termo “substancialmente de forma contínua” deve significar um

período de pelo menos 10 horas interrompidas em menos que 10 minutos. Durante a oxidação, prefere-se que o composto oxidável (por exemplo, para-xileno) seja introduzido substancialmente de forma contínua 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 15.000 a cerca de 200.000 quilogramas por hora, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 22.000 a cerca de 150.000 quilogramas por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 30.000 a 100.000 quilogramas por hora. Embora, no geral, prefira-se que as vazões da alimentação de entrada, oxidante e correntes de refluxo sejam substancialmente estáveis, observa-se agora que uma modalidade da presente invenção contempla pulsar a alimentação de entrada, oxidante, e/ou corrente de refluxo de maneira a melhorar a mistura e transferência de massa. Quando a alimentação de entrada, oxidante, e/ou corrente de refluxo são introduzidas de uma maneira pulsada, prefere-se que suas vazões variem em cerca de 0 a cerca de 500 por cento das vazões de estado estável aqui, mais preferivelmente em cerca de 30 a cerca de 200 por cento das vazões de estado estável aqui citadas e acima de tudo preferivelmente em 80 a 120 por cento das vazões de estado estável aqui citadas.

20 A taxa espaço-tempo de reação média (STR) no reator de coluna de bolhas 20 é definida como a massa do composto oxidável alimentada 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). No uso convencional, a quantidade de composto oxidável não
25 convertido ao produto deve tipicamente ser subtraída da quantidade de composto oxidável na corrente de alimentação antes de calcular a STR. Entretanto, conversões e rendimentos são tipicamente altos para muitos dos compostos aromáticos aqui preferidos (por exemplo, para-xileno) e é conveniente definir o termo aqui da forma aqui estabelecida. Por razões de

custo de capital e inventário de operação, entre outros, no geral prefere-se que a reação seja conduzida com uma alta STR. Entretanto, a condução da reação em STR cada vez maior 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 oxigênio no reator de coluna de bolhas 20 é definido como o peso de oxigênio molecular consumido por unidade de volume do meio de reação 36 por unidade de tempo (por exemplo, quilogramas de oxigênio molecular consumido por metro cúbico por hora). Por razões de custo de capital e consumo oxidativo de solvente, entre outros, no geral, prefere-se que a reação seja conduzida com uma alta STR de oxigênio. Entretanto, a condução da reação em STR de oxigênio cada vez maior eventualmente reduz a qualidade ou rendimento da oxidação parcial. Sem se ligar à teoria, parece que isto possivelmente diz respeito à taxa de transferência de oxigênio molecular da fase gasosa no líquido na área superficial interfacial e, portanto no líquido de diluição. Uma STR de oxigênio muito alta possivelmente leva a um teor de oxigênio dissolvido muito baixo na fase líquida de diluição do meio de reação.

A STR de oxigênio média global é aqui definida como o peso de todo oxigênio consumido no volume total do meio de reação 36 por unidade de tempo (por exemplo, quilogramas de oxigênio molecular consumido por metro cúbico por hora). O reator de coluna de bolhas 20 é

particularmente usado quando a STR de oxigênio média global 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
5 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.

10 Durante a oxidação no reator de coluna de bolhas 20, prefere-se que a razão da vazão da massa do solvente total (tanto da alimentação quanto das correntes de refluxo) para a vazão da massa do composto oxidável que entra 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
15 tudo preferivelmente na faixa de 7,5:1 a 25:1. Preferivelmente, a razão da vazão da massa de solvente introduzido como parte da corrente de alimentação para a vazão da massa de solvente introduzido como parte da corrente de refluxo é mantida na faixa de cerca de 0,5:1 a corrente sem refluxo, qualquer que seja, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5:1 a
20 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 a oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, prefere-se que a corrente oxidante seja introduzida no reator de coluna de bolhas 20 em uma quantidade que fornece oxigênio molecular que
25 excede alguma coisa a demanda de oxigênio estequiométrica. A quantidade de excesso de oxigênio molecular necessária para melhores resultados com um particular composto oxidável afeta a economia global da oxidação em fase líquida. Durante a oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, prefere-se que a razão da vazão da massa da corrente oxidante para a vazão da

massa do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) que entra no reator 20 é 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.

5 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 porção do meio de reação de múltiplas fases 36. Meio de reação 36 é preferivelmente um meio trifásico compreendendo uma fase sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa. Da
10 forma mencionada anteriormente, oxidação do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) acontece predominantemente na fase líquida do meio de reação 36. Assim, a fase líquida do meio de reação 36 compreende oxigênio dissolvido e o composto oxidável. A natureza exotérmica da reação de oxidação que acontece no reator de coluna de bolhas 20 faz com que uma
15 porção do solvente (por exemplo, ácido acético e água) introduzida por meio de entradas de alimentação 32a,b,c,d entre em ebulição/vaporize. Assim, a fase gasosa do meio de reação 36 no reator 20 é formada principalmente de solvente vaporizado e uma porção não dissolvida, não reagida da corrente oxidante.

20 Certos reatores de oxidação da tecnologia anterior empregam tubos/nadadeiras 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 inventivos aqui descritos. Assim, prefere-se que o reator de coluna de bolhas 20 não inclua substancialmente nenhuma superfície que entre em
25 contato com o meio de reação 36 e apresente um fluxo de calor médio no tempo maior que 30.000 watts por metro quadrado. Além do mais, prefere-se que menos que cerca de 50 por cento do calor médio no tempo da reação do meio de reação 36 sejam removidos por superfícies de troca de calor, mais preferivelmente menos que cerca de 30 por cento do calor de reação sejam

removidos pelas superfícies de troca de calor e acima de tudo preferivelmente menos que 10 por cento do calor ou reação sejam removidos pelas superfícies de troca de calor.

A concentração de oxigênio 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, ele não é ajustado simplesmente pela pressão parcial de oxigênio molecular no fornecimento da fase gasosa, embora este seja um fator na taxa de fornecimento de oxigênio dissolvido e não afete a concentração superior limite de oxigênio dissolvido). A quantidade de oxigênio dissolvido varia localmente, sendo maior próximo das interfaces da bolha. Globalmente, a quantidade de oxigênio dissolvido depende do equilíbrio dos fatores de fornecimento e demanda em diferentes regiões do meio de reação 36. Temporalmente, a quantidade de oxigênio dissolvido depende da uniformidade da mistura de gás e líquido com relação às taxas de consumo químico. No planejamento para alcançar apropriadamente o fornecimento e demanda de oxigênio dissolvido na fase líquida do meio de reação 36, prefere-se que a concentração média no tempo e média no volume oxigênio 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 por cento em peso do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) introduzido na zona de reação 28 forme o composto ácido policarboxílico 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 por cento em peso do composto oxidável forme o composto ácido policarboxílico sólido no meio de reação 36. Acima de tudo preferivelmente, a oxidação em fase líquida faz com que pelo menos 90 por cento em peso do

5 composto oxidável forme o ácido policarboxílico sólido no meio de reação 36. Prefere-se que a quantidade total de sólidos no meio de reação 36 seja maior que cerca de 3 por cento em peso em uma base de média no 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 por cento em

10 peso, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 35 por cento em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 30 por cento em peso. Prefere-se que uma porção substancial do produto ácido policarboxílico (por exemplo, ácido tereftálico) produzido no reator de coluna de bolhas 20 esteja presente no meio de reação 36 na forma de sólidos, oposto

15 ao remanescente dissolvido na fase líquida do meio de reação 36. A quantidade do produto ácido policarboxílico de fase sólida presente no meio de reação 36 é preferivelmente pelo menos cerca de 25 por cento em peso do produto ácido policarboxílico total (fase sólida e líquida) no meio de reação 36, mais preferivelmente pelo menos cerca de 75 por cento em peso do

20 produto ácido policarboxílico total no meio de reação 36 e acima de tudo preferivelmente pelo menos 95 por cento em peso do produto ácido policarboxílico total no meio de reação 36. As faixas numéricas fornecidas anteriormente para a quantidade de sólidos no meio de reação 36 se aplicam a operação de estado substancialmente estável de reator de coluna de bolhas 20

25 por um período de tempo substancialmente contínuo, não a operação de início, parada ou sub-ótima 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 porção representativa da pasta fluida é extraída do meio de reação e pesada. Em condições que efetivamente mantêm

a divisão sólido-líquido global presente no meio de reação, o líquido livre é removido das porções sólidas por sedimentação ou filtração, efetivamente sem perda de sólidos precipitados e com menos que cerca de 10 por cento da massa do líquido inicial remanescente com a porção de sólidos. O líquido remanescente nos sólidos é evaporado até secura, efetivamente sem sublimação de sólidos. A porção remanescente dos sólidos é pesada. A razão do peso da porção dos sólidos para o peso da porção original de pasta fluida é a fração de sólidos, tipicamente expressa na forma de porcentagem.

A reação de precipitação realizada no reator de coluna de bolhas 20 pode causar formação de fuligem (isto é, estabelecimento de sólidos) na superfície de certas estruturas rígidas que entram em contato com meio de reação 36. Assim, em uma modalidade da presente invenção, prefere-se 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 poder ser propensas a formação de fuligem. Se estruturas internas estiverem presentes na zona de reação 28, é desejável evitar as estruturas internas tendo superfícies externas que incluem uma quantidade significativa de área superficial planar de revestimento a montante em virtude de tais superfícies planares de revestimento a montante poderem ser altamente propensas a formação de fuligem. Assim, se quaisquer estruturas internas estiverem presentes na zona de reação 28, prefere-se que menos que cerca de 20 por cento da área superficial externa exposta de revestimento a montante de tais estruturas internas seja formada por superfícies substancialmente planares inclinadas menos que cerca de 15 graus na horizontal. Estruturas internas com este tipo de configuração são referidas daqui em diante como tendo uma configuração “não formação de fuligem”.

Referindo-se novamente à figura 1, a configuração física do reator de coluna de bolhas 20 ajuda no fornecimento de oxidação do composto oxidável otimizada (por exemplo, para-xileno) com produção

mínima de impureza. Prefere-se que 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 se estende transversalmente para o topo do corpo principal cilíndrico 46. Uma extremidade inferior 52 da zona de reação 28 é definida pela superfície interna mais inferior da cabeça inferior 48. Tipicamente, a extremidade inferior 52 da zona de reação 28 é localizada próxima à abertura para saída de pasta fluida 38. Assim, a zona de reação alongada 28 definida no reator de coluna de bolhas 20 tem um comprimento máximo “L” medido da extremidade do topo 50 para a extremidade da base 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 modalidade preferida da presente invenção, a zona de reação 28 tem uma razão 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 uma razão L:D na faixa de cerca de 8:1 a cerca de 20:1. Acima de tudo preferivelmente, a zona de reação 28 tem uma razão L:D na faixa de 9:1 a 15:1.

Da forma discutida anteriormente, a zona de reação 28 do reator de coluna de bolhas 20 recebe o meio de reação de múltiplas fases 36. O meio de reação 36 tem uma extremidade da base que coincide com a

extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e uma extremidade do topo localizada na superfície superior 44. A superfície superior 44 do meio de reação 36 é definida ao longo de um plano horizontal que corta através da zona de reação 28 em uma localização vertical onde os conteúdos da zona de reação 28 transitam de um estado contínuo de fase gasosa para um estado contínuo de fase líquida. A superfície superior 44 é preferivelmente posicionada na localização vertical onde a retenção de gás média no tempo local de uma fatia horizontal fino 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 a oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, prefere-se que H seja mantido em cerca de 60 a cerca de 120 por cento de L, mais preferivelmente cerca de 80 a cerca de 110 por cento de L e acima de tudo preferivelmente 85 a 100 por cento de L. Em uma modalidade preferida da presente invenção, o meio de reação 36 tem uma razão altura para largura “H:W” maior que cerca de 3:1. Mais preferivelmente, o meio de reação 36 tem uma razão H:W na faixa de cerca de 7:1 a cerca de 25:1. Ainda mais preferivelmente, o meio de reação 36 tem uma razão H:W na faixa de cerca de 8:1 a cerca de 20:1. Acima de tudo preferivelmente, o meio de reação 36 tem uma razão H:W na faixa de 9:1 a 15:1. Em uma modalidade da invenção, $L=H$ e $D=W$ de maneira que várias dimensões ou razões aqui fornecidas para L e D também se apliquem a H e W e vice-versa.

As razões relativamente altas de L:D e H:W fornecidas de acordo com uma modalidade da invenção podem contribuir para várias vantagens importantes do sistema inventivo. Da forma discutida em detalhes adicionais a seguir, descobriu-se que maiores razões L:D e H:W, bem como certas outras características discutidas a seguir, podem promover gradientes verticais benéficos nas concentrações de oxigênio molecular e/ou do

composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação 36. Ao contrário da sabedoria convencional, que favoreceria um meio de reação bem misturado com concentrações relativamente uniformes em toda parte, descobriu-se que o estagiamento vertical das concentrações de oxigênio e/ou do composto oxidável facilita uma reação de oxidação mais efetiva e econômica. A minimização das concentrações de oxigênio e composto oxidável próximo do topo do meio de reação 36 pode ajudar a evitar perda de oxigênio não reagido e composto oxidável não reagido através da saída de gás superior 40. Entretanto, se as concentrações de composto oxidável e oxigênio não reagidos forem baixas em todo o meio de reação 36, então a taxa rate e/ou seletividade da oxidação são reduzidos. Assim, prefere-se que as concentrações de oxigênio molecular e/ou do composto oxidável sejam significativamente maiores próximo à base do meio de reação 36 que próximo ao topo do meio de reação 36.

Além do mais, altas razões L:D e H:W fazem com que a pressão na base do meio de reação 36 seja substancialmente maior 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 pressão elevada na base do vaso conduz mais solubilidade de oxigênio e transferência de massa que de outra maneira seria alcançado em temperaturas e colunas de pressão comparáveis em reatores rasos. Assim, a reação de oxidação pode ser realizada em temperaturas mais baixas que as necessárias em um vaso mais raso. Quando o reator de coluna de bolhas 20 for usado para a oxidação parcial de para-xileno a ácido tereftálico bruto (CTA), a capacidade de operar em temperaturas de reação inferiores com as mesmas taxas de transferência de massa de oxigênio ou melhores tem inúmeras vantagens. Por exemplo, baixa temperatura de oxidação de para-xileno reduz a quantidade de solvente queimado durante a reação. Da forma discutida adicionalmente em detalhe anteriormente, baixa

temperatura de oxidação também favorece a formação de partículas de CTA pequenas, com grande área superficial, ligadas frouxamente, facilmente dissolvidas, que podem ser submetidas a técnicas de purificação mais econômicas que as partículas de CTA grandes, com pequena superficial, densas produzidas pelos processos de oxidação em alta temperatura convencionais.

Durante a reator de coluna de bolhas no reator 20, prefere-se que a temperatura média no 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 coluna de pressão acima do meio de reação 36 é preferivelmente mantida na faixa de cerca de 1 a cerca de 20 bar manométrica (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 bars e acima de tudo preferivelmente a diferença de pressão é 1 a 2 bar. Embora, no geral, prefira-se que a coluna de pressão acima meio de reação 36 seja mantida a um valor relativamente constante, uma modalidade da presente invenção contempla pulsar a coluna de pressão para facilitar melhor mistura e/ou transferência de massa no meio de reação 36. Quando a coluna de pressão é pulsada, prefere-se que as pressões pulsadas variem entre cerca de 60 a cerca de 140 por cento da coluna de pressão de estado estável aqui citada, mais preferivelmente entre cerca de 85 e cerca de 115 por cento de a coluna de pressão de estado estável aqui citada e acima de tudo preferivelmente entre 95 e 105 por cento de o coluna de pressão de estado estável aqui citada.

Uma vantagem adicional da alta razão L:D da zona de reação 28 é que ela contribui para um aumento na velocidade superficial média do

meio de reação 36. Os termos “velocidade superficial” e “velocidade superficial de gás” da forma aqui usada com referência ao meio de reação 36 deve denotar a vazão volumétrica da fase gasosa do meio de reação 36 em uma elevação no reator dividido pela área transversal horizontal do reator naquela elevação. A maior velocidade superficial fornecida pela alta razão L:D da zona de reação 28 pode promover mistura local 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 metro por segundo, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 5 metros por segundo, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,8 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 desengate 26 do reator de coluna de bolhas 20 é simplesmente uma porção ampliada da carcaça do vaso 22 localizada imediatamente abaixo da seção de reação 24. A seção de desengate 26 reduz a velocidade da fase gasosa que flui ascendentemente no reator de coluna de bolhas 20 a medida em que a fase gasosa aumenta 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 a facilitar a remoção de líquidos e/ou sólidos aprisionados na fase gasosa que flui ascendentemente e, desta forma, reduz perda indesejável de certos componentes presentes na fase líquida do meio de reação 36.

A seção de desengate 26 preferivelmente inclui uma parede de transição geralmente troncocônica 54, uma parede lateral ampla geralmente cilíndrica 56 e uma cabeça superior 58. A extremidade inferior mais estreita da parede de transição 54 é acoplada ao topo do corpo principal cilíndrico 46 da seção de reação 24. A extremidade superior ampla da parede de transição

54 é acoplada à base da parede lateral ampla 56. Prefere-se que a parede de transição 54 se estenda a montante e para fora da sua extremidade inferior mais estreita em um ângulo na faixa de cerca de 10 a cerca de 70 graus da vertical, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 50 graus da vertical e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 45 graus da vertical. A parede lateral ampla 56 tem um diâmetro máximo “X” que é, no geral, maior que o diâmetro máximo “D” da seção de reação 24, embora quando a porção superior da seção de reação 24 tem um diâmetro menor que o diâmetro máximo global da seção de reação 24, então X pode realmente ser menor que D. Em uma modalidade 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 ao topo da parede lateral ampla 56. A cabeça superior 58 é preferivelmente um membro de cabeça geralmente elíptica que define uma abertura central que permite que o gás escape da zona de desengate 30 por meio da saída de gás 40. Alternativamente, a cabeça superior 58 pode ser de qualquer forma, incluindo cônica. A zona de desengate 30 tem uma altura máxima “Y” medida do topo 50 da zona de reação 28 para a porção mais superior da zona de desengate 30. A razão do comprimento da zona de reação 28 para a altura da zona de desengate 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 espargidor de oxidante 34 serão agora descritas em mais detalhes. As figuras 2 e 3 mostram que o espargidor de oxidante 34 pode incluir um membro do anel 60 e um par de condutos de entrada de oxidante 64a,b. Convenientemente, estes condutos de entrada de oxidante 64a,b podem entrar no vaso em uma elevação acima do membro do anel 60 e então voltar para

baixo, da forma apresentada na figura 2. Alternativamente, um conduto de entrada de oxidante pode entrar no vaso abaixo do membro do anel 60 ou no mesmo plano horizontal que membro do anel 60. Cada conduto de entrada de oxidante 64a,b inclui uma primeira extremidade acoplada a uma entrada de oxidante respectiva 66a,b formada na carcaça do vaso 22 e uma segunda extremidade fluidicamente acoplada ao membro do anel 60. O membro do anel 60 é preferivelmente formado de condutos, mais preferivelmente de uma pluralidade de seções de conduto reto e acima de tudo preferivelmente uma pluralidade de seções de tubulação reta, rigidamente acopladas uma a outra para formar um anel poligonal tubular. Preferivelmente, o membro do anel 60 é formado de pelo menos 3 seções de tubulação reta, mais preferivelmente 6 a 10 seções de tubulação e acima de tudo preferivelmente 8 seções de tubulação. Desta maneira, quando o membro do anel 60 é formado de 8 seções de tubulação, ele tem uma configuração geralmente octogonal. Prefere-se que as seções de tubulação que constituem condutos de entrada de oxidante 64a,b e membro do anel 60 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, prefere-se que substancialmente nenhuma abertura seja formada na porção superior do anel espergidor 60.

Conforme talvez mais bem ilustrado nas figuras 4 e 5, a porção da base do anel espergidor de oxidante 60 apresenta uma pluralidade de aberturas oxidantes 68. Aberturas oxidantes 68 são preferivelmente configuradas de maneira tal que pelo menos cerca de 1 por cento da área de abertura total definida pelas aberturas oxidantes 68 seja localizada abaixo da linha central 64 (figura 5) do membro do anel 60, onde a linha central 64 é localizada na elevação do centróide volumétrico do membro do anel 60. Mais preferivelmente, pelo menos cerca de 5 por cento da área de abertura total definida por todas as aberturas oxidantes 68 é localizada abaixo da linha

central 64, com pelo menos cerca de 2 por cento da área de abertura total sendo definida pelas aberturas 68 que descarregam a corrente oxidante em uma direção geralmente a jusante em cerca de 30 graus da vertical. Ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 20 por cento da área de abertura

5 total definida por todas as aberturas oxidantes 68 é localizada abaixo da linha central 64, com pelo menos cerca de 10 por cento da área de abertura total sendo definida pelas aberturas 68 que descarregam a corrente oxidante em uma direção geralmente a jusante em 30 graus da vertical. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento da área de abertura total

10 definida por todas as aberturas oxidantes 68 é localizada abaixo da linha central 64, com pelo menos cerca de 40 por cento da área de abertura total sendo definida pelas aberturas 68 que descarregam a corrente oxidante em uma direção geralmente a jusante em 30 graus da vertical. A fração da área de abertura total definida por todas as aberturas oxidantes 68 que são localizadas

15 acima da linha central 64 é preferivelmente menos que cerca de 75 por cento, mais preferivelmente menos que cerca de 50 por cento, ainda mais preferivelmente menos que cerca de 25 por cento e acima de tudo preferivelmente menos que 5 por cento.

Da forma ilustrada nas figuras 4 e 5, as aberturas oxidantes 68

20 incluem aberturas a jusante 68a e aberturas assimétricas 68b. Aberturas a jusante 68a são configuradas para descarregar a corrente oxidante geralmente descendentemente a um ângulo em cerca de 30 graus da vertical, mais preferivelmente em cerca de 15 graus da vertical e acima de tudo preferivelmente em 5 graus da vertical. Referindo-se agora à figura 5,

25 aberturas assimétricas 68b são configuradas para descarregar a corrente oxidante geralmente para fora e descendentemente a um ângulo "A" que é na faixa de cerca de 15 a cerca de 75 graus da vertical, mais preferivelmente ângulo A é na faixa de cerca de 30 a cerca de 60 graus da vertical e acima de tudo preferivelmente ângulo A é na faixa de 40 a 50 graus da vertical.

Prefere-se que substancialmente todas as aberturas oxidantes 68 tenham aproximadamente o mesmo diâmetro. O diâmetro das aberturas oxidantes 68 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 oxidantes 68 no membro do anel 60 é selecionado para alcançar os critérios de baixa queda de pressão detalhados a seguir. Preferivelmente, o número total de aberturas oxidantes 68 formadas no membro do anel 60 é pelo menos cerca de 10, mais preferivelmente o número total das aberturas oxidantes 68 é na faixa de cerca de 20 a cerca de 200 e acima de tudo preferivelmente o número total das aberturas oxidantes 68 é na faixa de 40 a 100.

Embora as figuras 1-5 ilustrem uma configuração muito específica para espergidor de oxidante 34, observa-se agora que uma variedade de configurações de espergidor de oxidante pode ser empregada para alcançar as vantagens aqui descritas. Por exemplo, um espergidor de oxidante não necessariamente precisa de ter a configuração octogonal do membro do anel ilustrada nas figuras 1-5. Ao contrário, é possível que um espergidor de oxidante seja formado de qualquer configuração de conduto(s) de fluido que emprega uma pluralidade de aberturas separadas espaçadas umas das outras para descarregar a corrente oxidante. O tamanho, número e direção de descarregamento das aberturas oxidantes no conduto de fluido são preferivelmente nas faixas estabelecidas anteriormente. Adicionalmente, o espergidor de oxidante é preferivelmente configurado para fornecer a distribuição azimutal e radial do oxigênio molecular descrito anteriormente.

Independente da configuração específica do espergidor de oxidante 34, prefere-se que o espergidor de oxidante seja fisicamente configurado e operado de uma maneira que minimiza a queda de pressão associada ao descarregamento da corrente oxidante para fora do conduto(s) de

fluido, por meio das aberturas oxidantes e na zona de reação. Tal queda de pressão é calculada como a pressão da corrente oxidante estática média no tempo dentro do conduto de fluido nas entradas oxidantes 66a,b do esprevidor de oxidante menos a pressão estática média no tempo na zona de reação na elevação onde metade da corrente oxidante é introduzida acima da localização vertical e metade da corrente oxidante é introduzida acima da localização vertical. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a queda de pressão média no tempo associada ao descarregamento da corrente oxidante do esprevidor de oxidante é menos que cerca de 0,3 megapascal (MPa), mais preferivelmente menos que cerca de 0,2 MPa, ainda mais preferivelmente menos que cerca de 0,1 MPa e acima de tudo preferivelmente menos que 0,05 MPa.

5 Opcionalmente, uma lavagem contínua ou intermitente pode ser fornecida ao esprevidor de oxidante 34 com um líquido (por exemplo, ácido acético, água, e/ou para-xileno) para prevenir formação de fuligem do esprevidor de oxidante com sólidos. Quando uma lavagem líquida como esta é empregada, prefere-se que uma quantidade efetiva do líquido (isto é, não apenas a menor quantidade das gotículas líquidas que devem naturalmente estar presentes na corrente oxidante) seja passada através do esprevidor de oxidante e fora das aberturas oxidantes por pelo menos um período de mais que um minuto cada dia. Quando um líquido é contínuo ou periodicamente descarregado do esprevidor de oxidante 34, prefere-se que a razão da vazão da massa média no tempo do líquido através do esprevidor de oxidante seja vazão da massa do oxigênio molecular através do esprevidor de oxidante seja 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.

25 Em muitos reatores de coluna de bolhas convencionais contendo um meio de reação de múltiplas fases, substancialmente todo o meio de reação localizado abaixo do esprevidor de oxidante (ou outro mecanismo

para introdução da corrente oxidante na zona de reação) tem um valor de retenção de gás muito baixo. Conforme sabe-se na tecnologia, “retenção de gás” é simplesmente a fração de volume de um meio de múltiplas fases que está no estado gasoso. Zonas de baixa retenção de gás em um meio também
5 podem ser referidas como zonas “não aeradas”. Em muitos reatores de coluna de bolhas de pasta fluida convencionais, uma porção significativa do volume total do meio de reação é localizada abaixo do espargidor de oxidante (ou outro mecanismo para a introdução da corrente oxidante na zona de reação). Assim, uma porção significativa do meio de reação presente na base dos
10 reatores de coluna de bolhas convencionais é não 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 produção de certos tipos de impurezas indesejáveis. Zonas não aeradas de um meio de reação contêm bolhas
15 oxidantes relativamente baixas. Este baixo volume de bolhas oxidantes reduz a quantidade de oxigênio molecular disponível para dissolução na fase líquida do meio de reação. Assim, a fase líquida em uma zona não aerada do meio de reação tem uma concentração relativamente baixa de oxigênio molecular. Estas zonas não aeradas desprovidas de oxigênio do meio de reação têm uma
20 tendência de promover reações laterais indesejadas, em vez da reação de oxidação desejada. Por exemplo, quando para-xileno é parcialmente oxidado para formar ácido tereftálico, disponibilidade de oxigênio insuficiente na fase líquida do meio de reação pode causar a formação de quantidades indesejavelmente altas de ácido benzóico e anéis aromáticos acoplados,
25 notavelmente incluindo moléculas coloridas altamente indesejáveis conhecidas como fluorenonas e antraquinonas.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, oxidação em fase líquida é realizada em um reator de coluna de bolhas configurado e operado de uma maneira tal que a fração de volume do meio de

reação com baixo valor de retenção de gás seja minimizada. Esta minimização das zonas não aeradas pode ser quantificada pela divisão teórica do volume total do meio de reação em 2.000 fatias horizontais discretas de volume uniforme. Com a exceção dos maiores e menores fatias horizontais, cada fatia horizontal é um volume discreto ligado em seus lados pela parede lateral do reator e ligado em seus topos e bases por planos horizontais imaginários. A maior fatia horizontal é ligada em sua base por um plano horizontal imaginário e em seu topo pela superfície superior do meio de reação. A menor fatia horizontal é ligada em seu topo por um plano horizontal imaginário e em sua base pela extremidade inferior do vaso. Uma vez que o meio de reação foi teoricamente dividido em 2.000 fatias horizontais discretas de volumes iguais, a retenção de gás média no tempo e média no volume de cada fatia horizontal pode ser determinada. Quando este método de quantificação da quantidade de zonas não aeradas é empregado, prefere-se que o número de fatias horizontais tendo uma retenção de gás média no tempo e média no volume menor que 0,1 seja menos que 30, mais preferivelmente menos que 15, ainda mais preferivelmente menos que 6, mesmo mais preferivelmente menos que 4 e acima de tudo preferivelmente menos que 2. Prefere-se que o número de fatias horizontais tendo uma retenção de gás menos que 0,2 seja menos que 80, mais preferivelmente menos que 40, ainda mais preferivelmente menos que 20, mesmo mais preferivelmente menos que 12 e acima de tudo preferivelmente menos que 5. Prefere-se que o número de fatias horizontais tendo uma retenção de gás menos que 0,3 seja menos que 120, mais preferivelmente menos que 80, ainda mais preferivelmente menos que 40, mesmo mais preferivelmente menos que 20 e acima de tudo preferivelmente menos que 15.

Referindo-se novamente às figuras 1 e 2, descobriu-se que o posicionamento do espreidor de oxidante inferior na zona de reação fornece várias 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, prefere-se que uma maioria (isto é, >50 por cento em peso) da corrente oxidante seja introduzida na zona de reação 28 em cerca de 0,025H, 0,022L, e/ou 0,25D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, uma maioria da corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28 em cerca de 0,02H, 0,018L, e/ou 0,2D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, uma maioria da corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28 em 0,01 SH, 0,013L, e/ou 0,15D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28.

Na modalidade ilustrada na figura 2, a distância vertical “Y₁” entre extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e a saída das aberturas oxidantes superiores 68 do espingador de oxidante 34 é menos que cerca de 0,251-I, 0,022L, e/ou 0,25D, de maneira tal que substancialmente toda a corrente oxidante entre na zona de reação 28 em cerca de 0,25H, 0,022L, e/ou 0,25D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, Y₁ é menos que cerca de 0,02H, 0,018L, e/ou 0,2D. Acima de tudo preferivelmente, Y₁ é menos que 0,015H, 0,013L, e/ou 0,15D, mas mais que 0,005H, 0,004L, e/ou 0,06D. A figura 2 ilustra uma linha tangente 72 no local onde a borda da base do corpo principal cilíndrico 46 da carcaça do vaso 22 se une com a borda do topo da cabeça inferior elíptica 48 da carcaça do vaso 22. Alternativamente, a cabeça inferior 48 pode ser de qualquer forma, incluindo cônica e a linha tangente é ainda definida como a borda da base do corpo principal cilíndrico 46. A distância vertical “Y₂” entre a linha tangente 72 e o topo do espingador de oxidante 34 é preferivelmente pelo menos cerca de 0,0012H, 0,001L, e/ou 0,01D; 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 0,1 D. A distância vertical “Y₃” entre extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e a saída das aberturas oxidantes inferiores

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

5 Além das vantagens fornecidas pela minimização das zonas não aeradas (isto é, zonas com baixa retenção de gás) no meio de reação 36, descobriu-se que a oxidação pode ser melhorada maximizando a retenção de gás de todo o meio de reação 36. O meio de reação 36 preferivelmente tem retenção de gás média no tempo e média no volume na faixa de cerca de 0,4 a 10 cerca de 0,9, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,8 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,55 a 0,70. Vários atributos físicos e operacionais do reator de coluna de bolhas 20 contribuem para alta retenção de gás discutida anteriormente. Por exemplo, para um dado tamanho e fluxo do reator da corrente oxidante, a alta razão L:D da zona de reação 28 rende 15 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 diâmetro real de uma coluna de bolhas e a razão L:D influenciam na retenção de gás média mesmo para uma dada velocidade superficial constante. Além, do mais, a minimização das zonas não aeradas, 20 particularmente na base da zona de reação 28, contribui para um maior valor de retenção de gás. Adicionalmente, a coluna de pressão e configuração mecânica do reator de coluna de bolhas pode afetar a estabilidade de operação nas altas velocidades superficiais e valores de retenção de gás descritos aqui.

Referindo-se novamente à figura 1, descobriu-se que melhor 25 distribuição do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação 36 pode ser fornecida introduzindo a corrente de alimentação em fase líquida na zona de reação 28 em múltiplas localizações espaçadas verticalmente. Preferivelmente, a corrente de alimentação em fase líquida é introduzida na zona de reação 28 por meio pelo menos de 3 aberturas de

alimentação, mais preferivelmente pelo menos 4 aberturas de alimentação. Da 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 mistura com meio de reação 36. Prefere-se que pelo menos 2
5 das aberturas de alimentação sejam espaçadas verticalmente um da outra em pelo menos cerca de $0,5D$, mais preferivelmente pelo menos cerca de $1,5D$ e acima de tudo preferivelmente pelo menos $3D$. Entretanto, prefere-se que a abertura de alimentação mais superior seja espaçada verticalmente da abertura oxidante mais inferior em não mais que cerca de $0,75H$, $0,65L$, e/ou $8D$; mais
10 preferivelmente não mais que cerca de $0,5H$, $0,4L$, e/ou $5D$; e acima de tudo preferivelmente não mais que $0,4H$, $0,35L$, e/ou $4D$.

Embora seja desejável introduzir a corrente de alimentação em fase líquida em múltiplas localizações verticais, também descobriu-se que melhor distribuição do composto oxidável no meio de reação 36 é fornecida
15 se a maioria da corrente de alimentação em fase líquida for introduzida na metade da base do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida é introduzida na metade da base do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos
20 90 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida é introduzida na metade da base do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Além do mais, prefere-se que pelo menos cerca de 30 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida seja introduzida na zona de reação 28 em cerca de $1,5D$ da localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é
25 introduzida na zona de reação 28. Esta localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28 é tipicamente na base do espargidor de oxidante; entretanto, uma variedade de configurações alternativas para introdução na corrente oxidante na zona de reação 28 é contemplada por uma modalidade preferida da presente invenção.

Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento em peso da alimentação em fase líquida é introduzida em cerca de 2,5D da localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida é introduzida em cerca de 5D da localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28.

Cada abertura de alimentação define uma área de abertura através da qual a alimentação é descarregada. Prefere-se que pelo menos cerca de 30 por cento da área de abertura cumulativa de todas as entradas de alimentação sejam localizados em cerca de 1,5D da localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento da área de abertura cumulativa de todas as entradas de alimentação são localizados em cerca de 2,5D da localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento da área de abertura cumulativa de todas as entradas de alimentação são localizados em cerca de 5D da localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é introduzida na zona de reação 28.

Referindo-se novamente à figura 1, em uma modalidade da presente invenção, 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. Estas aberturas de alimentação 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. Reator de coluna de bolhas 20 é preferivelmente equipado com um sistema para controlar a vazão da corrente de alimentação em fase líquida fora de cada abertura de alimentação. Tal sistema de controle de fluxo preferivelmente inclui uma

válvula de controle de fluxo individual 74a,b,c,d para cada respectiva entrada de alimentação 32a,b,c,d. Além do mais, prefere-se que o reator de coluna de bolhas 20 seja equipado com um sistema de controle de fluxo que permite que pelo menos uma porção da corrente de alimentação em fase líquida seja introduzida na zona de reação 28 em uma elevada velocidade superficial de entrada e pelo menos cerca de 2 metros por segundo, mais 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. Da forma aqui usada, o termo “velocidade superficial de entrada” denota a vazão volumétrica da corrente de alimentação de saída média no tempo da entrada de alimentação dividido pela área da entrada de alimentação. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento em peso da corrente de alimentação são introduzidos na zona de reação 28 em uma velocidade superficial de entrada elevada. Acima de tudo preferivelmente, substancialmente toda a corrente de alimentação é introduzida na zona de reação 28 em uma velocidade superficial de entrada elevada.

Referindo-se agora às figuras 6 e 7, um sistema alternativo para introduzir a corrente de alimentação em fase líquida na zona de reação 28 é ilustrado. Nesta modalidade, a corrente de alimentação é introduzida na zona de reação 28 em quatro elevações diferentes. Cada elevação é equipada com um respectivo sistema de distribuição de alimentação 76a,b,c,d. Cada sistema de distribuição de alimentação 76 inclui um conduto de alimentação principal 78 e um coletor 80. Cada coletor 80 é provido com pelo menos duas saídas 82,84 acopladas aos respectivos condutos de inserção 86,88, que se estende na zona de reação 28 da carcaça do vaso 22. Cada conduto de inserção 86,88 apresenta uma respectiva abertura de alimentação 87,89 para descarregar a corrente de alimentação na zona de reação 28. 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. Prefere-se 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, prefere-se que as aberturas de alimentação diametralmente opostas 86,88 dos sistemas de distribuição de alimentação adjacentes 76 sejam orientadas a 90 graus da rotação uma com relação à outra. Em operação, a corrente de alimentação em fase líquida é carregada no conduto de alimentação principal 78 e subseqüentemente entra no coletor 80. O coletor 80 distribui a corrente de alimentação uniformemente para introdução simultânea nos lados opostos do reator 20 por meio de 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 de baioneta 90,92 em vez de condutos de inserção 86,88 (apresentado na figura 7). Tubos de 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. Prefere-se que as pequenas aberturas de alimentação 94,96 dos tubos de 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 requerer múltiplas penetrações da parede lateral do reator de coluna de bolhas 20. O sistema de introdução de alimentação 100 geralmente inclui um único

conduto de entrada 102, um leitor 104, uma pluralidade de tubos de distribuição verticais 106, um mecanismo de suporte lateral 108 e um mecanismo de suporte vertical 110. O conduto de entrada 102 penetra na parede lateral do corpo principal 46 da carcaça do vaso 22. O conduto de entrada 102 é fluidicamente acoplado ao leitor 104. O leitor 104 distribui a corrente de alimentação recebida do conduto de entrada 102 uniformemente entre os tubos de distribuição verticais 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 ao mecanismo de suporte lateral 108 e ao topo do esferizador de oxidante 34. O mecanismo de suporte vertical 110 substancialmente inibe o movimento vertical dos tubos de distribuição 106 na zona de reação 28. Prefere-se que as 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 descrito anteriormente com referência ao sistema de distribuição de alimentação da figura 1. Opcionalmente, aberturas de alimentação podem ser bicos alongados em vez de furos simples. Opcionalmente, um ou mais aparelhos de deflexão de fluxo podem situar-se fora do conduto de fluido e no caminho dos fluidos que saem dele no meio de reação. Opcionalmente, uma abertura próximo à base de um conduto de fluido pode ser classificada para purgar sólidos de dentro da fase líquida sistema de distribuição de alimentação, tanto contínua quanto intermitentemente. Opcionalmente, dispositivos mecânicos, tais como conjunto de chapeletas, válvulas de

retenção, válvulas de excesso de fluxo, válvulas operadas com potência e similares podem ser usados tanto para prevenir o ingresso de sólidos durante transtornos operacionais quanto para descarregar sólidos acumulados na fase líquida sistema de distribuição de alimentação.

5 Verificou-se que os padrões de fluxo do meio de reação em muitos reatores de coluna de bolhas podem permitir distribuição azimutal irregular do composto oxidável no meio de reação, especialmente quando o composto oxidável é principalmente introduzido ao longo de um lado do meio de reação. Da forma aqui usada, o termo “azimutal” deve denotar um ângulo
10 ou espaçamento em volta do eixo de alongamento vertical da zona de reação. Da forma aqui usada, “vertical” deve significar 45 ° de vertical. Em uma modalidade 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
15 azimutalmente. Estas aberturas de alimentação espaçadas azimutalmente podem ajudar a prevenir regiões de concentrações excessivamente altas e excessivamente baixas de composto oxidável 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
20 aberturas de alimentação.

 Referindo-se novamente à figura 7, de maneira a quantificar a introdução espaçada azimutalmente da corrente de alimentação em fase líquida no meio de reação, o meio de reação pode ser teoricamente dividido em quatro quadrantes azimutais verticais “Q1, Q2, Q3, Q4” de volume
25 aproximadamente igual. Estes quadrantes azimutais “Q₁, Q₂, Q₃, Q₄” são definidos por um par de planos verticais perpendiculares de interseção imaginários “P₁, P₂” que se estendem além da dimensão vertical máxima e dimensão radial máxima do meio de reação. Quando o meio de reação está contido em um vaso cilíndrico, a linha de intersecção dos planos verticais de

interseção imaginários P_1, P_2 será aproximadamente coincidente com a linha central vertical do cilindro e cada quadrante azimutal Q1, Q2, Q3, Q4 será um volume vertical geralmente em forma de cunha tendo uma altura igual à altura do meio de reação. Prefere-se que uma porção substancial do composto oxidável seja descarregada no meio de reação por meio das aberturas de alimentação localizadas em pelo menos dois quadrantes azimutais diferentes.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, não mais que cerca de 80 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação através das aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Mais preferivelmente, não mais que cerca de 60 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação através das aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Acima de tudo preferivelmente, não mais que 40 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação através das aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Estes parâmetros para distribuição azimutal do composto oxidável são medidos quando os quadrantes azimutais são azimutalmente orientados, de maneira tal que a quantidade máxima possível de composto oxidável esteja sendo 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 azimutalmente espaçadas uma da outra por 89 graus, para propósitos de determinação da distribuição azimutal em quatro quadrantes azimutais, 100 por cento em peso da corrente de alimentação são descarregadas no meio de reação em um único quadrante azimutal em virtude de os quadrantes azimutais poder ser azimutalmente orientados de uma maneira tal que ambas as aberturas de alimentação sejam localizadas em um único quadrante azimutal.

Além das vantagens associadas ao espaçamento azimutal

apropriado das aberturas de alimentação, também descobriu-se que o espaçamento radial apropriado das aberturas de alimentação em um reator de coluna de bolhas também pode ser importante. Prefere-se que uma porção substancial do composto oxidável introduzido no meio de reação seja descarregada por meio de aberturas de alimentação que são radialmente espaçadas internamente da parede lateral do vaso. Assim, em uma modalidade da presente invenção, uma porção substancial do composto oxidável entra na zona de reação por meio das aberturas de alimentação localizadas em uma “zona de alimentação radial preferida” que é espaçada internamente das paredes laterais verticais que definem a zona de reação.

Referindo-se novamente à figura 7, a zona de alimentação radial preferida “FZ” pode ter a forma de um cilindro vertical teórico centrado na zona de reação 28 e tendo um diâmetro externo “ D_o ” de $0,9D$, onde “ D ” é o diâmetro da zona de reação 28. Assim, um anel externo “OA” tendo uma espessura de $0,05D$ é definido entre a zona de alimentação radial preferida FZ e o interior da parede lateral que define a zona de reação 28. Prefere-se que pouco ou nenhum do composto oxidável seja introduzido na zona de reação 28 por meio das aberturas de alimentação localizadas neste anel externo OA.

Em uma outra modalidade, prefere-se que pouco ou nenhum do composto oxidável seja introduzido no centro da zona de reação 28. Assim, da forma ilustrada na figura 8, a zona de alimentação radial preferida FZ pode ter a forma de um anel vertical teórico centrado na zona de reação 28, tendo um diâmetro externo D_o de $0,9D$ e tendo um diâmetro interno D_i de $0,2D$. Assim, nesta modalidade, um cilindro interno IC tendo um diâmetro de $0,2D$ é “eliminado” do centro da zona de alimentação radial preferida FZ. Prefere-se que pouco ou nenhum do composto oxidável seja introduzido na zona de reação 28 por meio das aberturas de alimentação localizadas neste cilindro interno IC.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, uma

porção substancial do composto oxidável é introduzida no meio de reação 36 por meio das aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida, independente se a zona de alimentação radial preferida tem a forma cilíndrica ou anular descrita anteriormente. Mais preferivelmente, pelo menos cerca de 25 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 por meio das aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida. Ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 por meio das aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos 75 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 por meio das aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida.

Embora os quadrantes azimutais teóricos e zona de alimentação radial teórica preferida ilustrados nas figuras 7 e 8 sejam descritos com referência à distribuição da corrente de alimentação em fase líquida, descobriu-se que a distribuição azimutal e radial da corrente oxidante em fase gasosa adequada também pode fornecer certas vantagens. Assim, em uma modalidade da presente invenção, a descrição da distribuição azimutal e radial da corrente de alimentação em fase líquida, fornecida anteriormente, também se aplica à maneira em que a corrente oxidante em fase gasosa é introduzida no meio de reação 36.

Referindo-se agora às figuras 12 e 13, é ilustrado um reator de coluna de bolhas de oxidação alternativo 200 tendo uma configuração reator-em-reator. O reator de oxidação 200 inclui um reator externo 202 e um reator interno 204, com o reator interno 204 sendo pelo menos parcialmente disposto no reator externo 202. Em uma modalidade preferida, reatores tanto externos quanto internos 202 e 204 são reatores de coluna de bolhas. Preferivelmente, o reator externo 202 inclui um vaso de reação externo 206 e um espergidor de

oxidante externo 208, enquanto que o reator interno 204 inclui um vaso de reação interno 210 e um espergidor de oxidante interno 212.

Embora as figuras 12 e 13 ilustrem o vaso de reação interno 210 como sendo completamente disposto no vaso de reação externo 206, é possível que vaso de reação interno 210 seja somente parcialmente disposto no vaso de reação externo 206. Entretanto, prefere-se que pelo menos cerca de 50, 90, 95 ou 100 por cento da altura do vaso de reação interno 210 sejam localizadas no vaso de reação externo 206. Além disso, prefere-se que uma porção de cada vaso de reação seja elevada acima de uma porção do outro vaso de reação em pelo menos cerca de 0,01, 0,2, 1 ou 2 vezes o diâmetro máximo do vaso de reação externo.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, vasos de reação externos e internos 206 e 210 cada um incluem uma respectiva parede lateral vertical tendo uma configuração geralmente cilíndrica. Preferivelmente, as paredes laterais verticais dos vasos de reação externos e internos 206 e 210 são substancialmente concêntricas e definem um anel entre eles. O vaso de reação interno 210 é suportado verticalmente do vaso de reação externo 206, principalmente de forma preferível por suportes verticais entre as porções inferiores dos respectivos vasos. Além do mais, o vaso de reação interno 210 pode ser suportado pelo vaso de reação externo 206 por meio de uma pluralidade de membros de suporte lateral 214 que se estendem entre a parede lateral vertical dos vasos de reação externos e internos 206 e 210. Preferivelmente, cada um dos membros de suporte lateral 214 tem uma configuração de não formação de fuligem com superfície planar de revestimento ascendente mínimo, da forma previamente definida.

Embora preferira-se que a parede lateral vertical do vaso de reação interno 210 seja substancialmente cilíndrica, é possível que certas porções da parede lateral vertical do vaso de reação interno 210 sejam côncavas com relação a uma porção adjacente da segunda zona de reação 218.

Preferivelmente, qualquer porção da parede lateral vertical do vaso de reação interno 210 que é côncava com relação a uma porção adjacente da segunda zona de reação 218 é responsável por pelo menos que cerca de 25, 10, 5 ou 0,1 por cento da área superficial total da parede lateral vertical do vaso de reação interno 210. Preferivelmente, a razão da altura máxima da parede lateral vertical do vaso de reação interno 210 para a altura máxima da parede lateral vertical do vaso de reação externo 206 é na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 0,9:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,2:1 a cerca de 0,8:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,3:1 a 0,7:1.

10 O vaso de reação externo 206 define aqui uma primeira zona de reação 216, enquanto que o vaso de reação interno 210 define aqui uma segunda zona de reação 218. Preferivelmente, vasos de reação externos e internos 206 e 210 são alinhados verticalmente, de maneira tal que o centróide volumétrico da segunda zona de reação 218 seja horizontalmente deslocado do centróide volumétrico da primeira zona de reação 216 em menos que cerca de 0,4, 0,2, 0,1 ou 0,01 vezes o diâmetro horizontal máximo da primeira zona de reação 216. Preferivelmente, a razão da área transversal horizontal máxima da primeira zona de reação 216 para segunda zona de reação 218 é na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,75:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 0,5:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,05:1 a 0,3:1. Preferivelmente, a razão da área transversal horizontal da segunda zona de reação 218 para área transversal horizontal do anel definido entre os vasos de reação externos e internos 206 e 210 é pelo menos cerca de 0,02:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 2:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 1:1, onde a área transversal é medida em $1/4$ -altura, $1/2$ -altura, e/ou $3/4$ -altura da segunda zona de reação 218. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50, 70, 90 ou 100 por cento do volume da segunda zona de reação 218 são localizados no vaso de reação externo 206. Preferivelmente, a razão do volume da primeira zona

de reação 216 para o volume da segunda zona de reação 218 é na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 100:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 4:1 a cerca de 50:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 8:1 a 30:1. Preferivelmente, a primeira zona de reação 216 tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 30:1, mais preferivelmente cerca de 6:1 a cerca de 20:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 9:1 a 15:1. Preferivelmente, a segunda zona de reação 218 tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de cerca de 0,3:1 a cerca de 100:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 50:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 30:1. Preferivelmente, o diâmetro horizontal máximo da segunda zona de reação 218 é na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 5 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1 a 3 metros. Preferivelmente, a altura vertical máxima da segunda zona de reação 218 é na faixa de cerca de 1 a cerca de 100 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 50 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 10 a 30 metros. Preferivelmente, a razão do diâmetro horizontal máximo da segunda zona de reação 218 para o diâmetro horizontal máximo da primeira zona de reação 216 é na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 0,8:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 0,6:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,2:1 a 0,5:1. Preferivelmente, a razão da altura vertical máxima da segunda zona de reação 218 para a altura vertical máxima da primeira zona de reação 216 é na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 1:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 0,9:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,3:1 a 0,8:1. Quaisquer parâmetros (por exemplo, altura, largura, área, volume, disposição horizontal relativa e disposição vertical relativa) aqui especificados para o vaso de reação externo 206 e acessórios também são considerados para a primeira zona de reação 216 definida pelo vaso de reação

externo 206 e vice versa. Adicionalmente, quaisquer parâmetros aqui especificados para o vaso de reação interno 210 e acessórios também são considerados para a segunda zona de reação 218 definida pelo vaso de reação interno 210 e vice versa.

5 Durante a operação do reator de oxidação 200, um meio de reação de múltiplas fases 220 é primeiramente submetido a oxidação na primeira zona de reação 216 e então submetido a oxidação na segunda zona de reação 218. Assim, durante a operação normal, uma primeira porção do meio de reação 220a é localizada na primeira zona de reação 216, enquanto
10 que uma segunda porção do meio de reação 220b é localizada na segunda zona de reação 218. Depois de ser processada na segunda zona de reação 218, uma fase de pasta fluida (isto é, fases líquida e sólida) do meio de reação 220b é extraída da segunda zona de reação 218 e descarregada do reator de oxidação 200 por meio de uma saída de pasta fluida 222 para subsequente
15 processamento a jusante.

O reator interno 204 preferivelmente compreende pelo menos uma abertura de gás interna que permite que oxigênio molecular adicional seja descarregado na segunda zona de reação 218. Preferivelmente, uma pluralidade de aberturas de gás internas é definida pelo espargidor de oxidante
20 interno 212. A descrição para espargidor de oxidante 34 das figuras 1-5 também se aplica ao espargidor de oxidante interno 212 para tamanhos e configurações de conduto, tamanho e configuração da abertura, queda de pressão de operação e lavagem líquida. Em notável diferença, prefere-se localizar o espargidor de oxidante 212 relativamente mais alto de maneira a
25 usar uma porção inferior do vaso de reação interno 210 como uma zona de desaeração. Por exemplo, modalidades aqui descritas para oxidação de para-xileno para formar TPA fornecem uma taxa de reação de tempo no espaço enormemente diminuída próximo à base da segunda zona de reação 218 e isto atenua os efeitos da desaeração na formação de impureza. O vaso de reação

interno 210 tem uma altura máxima " H_i ". Prefere-se que pelo menos cerca de 50, 75, 95 ou 100 por cento da área de abertura total definida por todas as aberturas de gás internas sejam espaçadas pelo menos $0,05H_i$, $0,1H_i$ ou $0,25H_i$ do topo do vaso de reação interno 210. Também prefere-se que pelo menos 5 cerca de 50, 75, 95 ou 100 por cento da área de abertura total definida por todas as aberturas de gás internas seja espaçada menos que cerca de $0,5H_i$, $0,25H_i$ ou $0,1H_i$ acima da base do vaso de reação interno 210. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50, 75, 95 ou 100 por cento da área de abertura total definida por todas as aberturas de gás internas são espaçadas 10 pelo menos cerca de 1, 5 ou 10 metros do topo do vaso de reação interno 210 e pelo menos cerca de 0,5, 1 ou 2 metros da base do vaso de reação interno 210. Prefere-se que pelo menos cerca de 50, 75, 95 ou 100 por cento da área de abertura total definida por todas as aberturas de gás internas comunique diretamente com a segunda zona de reação 218 e não comunique diretamente 15 com a primeira zona de reação 216. Da forma aqui usada, o termo "área de abertura" denota a área superficial mínima (plana ou não plana) que fecharia uma abertura.

No geral, a maneira pela qual as correntes de alimentação, oxidante e refluxo são introduzidos no reator externo 202 e a maneira pela 20 qual o reator externo 202 é operado são substancialmente as mesmas que as descritas anteriormente com referência ao reator de coluna de bolhas 20 das figuras 1-11. Entretanto, uma diferença entre o reator externo 202 (FIGS. 12 e 13) e o reator de coluna de bolhas 20 (figuras 1-11) é que o reator externo 202 não inclui uma saída que permite que a fase de pasta fluida do meio de reação 25 220a seja diretamente descarregada do vaso de reação externo 206 para o processamento a jusante. Ao contrário, o reator de oxidação 200 requer que a fase de pasta fluida do meio de reação 220a passe primeiro pelo reator interno 204 antes de ser descarregada do reator de oxidação 200. Da forma mencionada anteriormente, na segunda zona de reação 218 do reator interno

204, o meio de reação 220b é submetido a oxidação adicional para ajudar a purificar as fases líquida e/ou sólida do meio de reação 220b.

Em um processo em que para-xileno é alimentado na zona de reação 216, a fase líquida do meio de reação 220a que sai da primeira zona de reação 216 e entra na segunda zona de reação 218 tipicamente contém pelo menos algum ácido para-toluico. Prefere-se que uma porção substancial do ácido para-toluico que entra na segunda zona de reação 218 seja oxidado na segunda zona de reação 218. Assim, prefere-se que a concentração de ácido para-toluico média no tempo na fase líquida do meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 seja menor que a concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação 220a/b que entra na segunda zona de reação 218. Preferivelmente, a concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 é menor que cerca de 50, 10 ou 5 por cento da concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação 220a/b que entra na segunda zona de reação 218. Preferivelmente, a concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação 220a/b que entra na segunda zona de reação 218 é pelo menos cerca de 250 ppm em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 500 a cerca de 6.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1.000 a 4.000 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 é menor que cerca de 1.000, 250 ou 50 ppm em peso.

O vaso de reação interno 210 é equipado com pelo menos uma abertura direta que permite que o meio de reação 220a/b passe diretamente entre a zona de reação 216 e a segunda zona de reação 218. Prefere-se que substancialmente todas as aberturas diretas no vaso de reação interno 210 sejam localizadas próximo ao topo do vaso de reação interno 210. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50, 75, 90 ou 100 por cento da área de

abertura total definida por todas as aberturas diretas são espaçadas menos que cerca de $0,5H_i$, $0,25H_i$ ou $0,1H_i$ do topo do vaso de reação interno 210. Preferivelmente, menos que cerca de 50, 25, 10 ou 1 por cento da área de abertura total definida pelas aberturas diretas no vaso de reação interno 210 são espaçadas mais que cerca de $0,5H_i$, $0,25H_i$ ou $0,1H_i$ do topo do vaso de reação interno 210. Acima de tudo preferivelmente, a abertura direta definida pelo vaso de reação interno 210 é uma única abertura superior 224 localizada na extremidade mais superior do vaso de reação interno 210. A razão da área de abertura da abertura superior 224 para a área transversal horizontal máxima da segunda zona de reação 218 é preferivelmente pelo menos cerca de 0,1:1, 0,2:1 ou 0,5:1.

Durante operação normal do reator de oxidação 200, o meio de reação 220 passa da primeira zona de reação 216, através da abertura direta(s) (por exemplo, abertura superior 224) no vaso de reação interno 210 e na segunda zona de reação 218. Na segunda zona de reação 218, a fase de pasta fluida do meio de reação 220b viaja em uma direção geralmente a jusante através da segunda zona de reação 218, enquanto que a fase gasosa do meio de reação 220b viaja em uma direção geralmente a montante.

Preferivelmente, o vaso de reação interno 210 define pelo menos uma abertura de descarregamento que permite que a fase de pasta fluida saia da segunda zona de reação 218. A fase de pasta fluida que sai da abertura de descarregamento do vaso de reação interno 210 então sai do reator de oxidação 200 por meio da saída de pasta fluida 222. Preferivelmente, a abertura de descarregamento é localizada próxima da base do vaso de reação interno 210 ou nele. Preferivelmente pelo menos cerca de 50, 75, 90 ou 100 por cento da área de abertura total definida por todas as aberturas de descarregamento no vaso de reação interno 210 são localizadas em cerca de $0,5H_i$, $0,25H_i$ ou $0,1H_i$ da base do vaso de reação interno 210.

Uma vez que o meio de reação 220b é processado na segunda

zona de reação 218 do reator interno 204, prefere-se que a retenção de gás do meio de reação 220b diminua a medida em que a fase de pasta fluida do meio de reação 220b flui descendentemente através da segunda zona de reação 218. Preferivelmente, a razão da retenção de gás média no tempo do meio de reação 220a/b que entra na segunda zona de reação 218 para o meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 é pelo menos cerca de 2:1, 10:1 ou 25:1. Preferivelmente, a retenção de gás média no tempo do meio de reação 220a/b que entra na segunda zona de reação 218 é na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,9, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,8 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,55 a 0,7. Preferivelmente, a retenção de gás média no tempo do meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 é menos que cerca de 0,1, 0,05 ou 0,02. Preferivelmente, a razão da retenção de gás média no tempo do meio de reação 220a na primeira zona de reação 216 pra o meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 é maior que cerca de 1:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1,25:1 a cerca de 5:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,5:1 a 4:1, onde os valores de retenção de gás são medidos em qualquer altura da primeira e segunda zonas de reação 216 e 218, em quaisquer alturas correspondentes da primeira e segunda zonas de reação 216 e 218, a 1/4-altura da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218, a 1/2-altura da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218, a 3/4-altura da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218, e/ou são valores médios das alturas totais da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218. Preferivelmente, a retenção de gás média no tempo da porção do meio de reação 220a n primeira zona de reação 216 é na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,9, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,8 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,55 a 0,70, onde a retenção de gás é medida em qualquer altura da primeira zona de reação 216, a 1/4-altura da primeira zona de reação 216, a 1/2-altura da primeira zona de reação 216, a 3/4 altura da primeira zona de reação 216, e/ou

é uma média da altura total da primeira zona de reação 216. Preferivelmente, a retenção de gás média no tempo da porção do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 é na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,6, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,03 a cerca de 0,3 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,08 a 0,2, onde a retenção de gás é medida em qualquer altura da segunda zona de reação 218, a 1/4-altura da segunda zona de reação 218 e 1/2-altura da segunda zona de reação 218, a 3/4-altura da segunda zona de reação 218, e/ou é uma média da altura total da segunda zona de reação 218.

10 A temperatura do meio de reação 220 é preferivelmente aproximadamente a mesma na primeira e segunda zonas de reação 216 e 218. Preferivelmente, tal temperatura é 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. Entretanto, diferenças de temperatura preferivelmente são formadas na primeira zona de reação 216 que são as mesmas aqui descritas com referência à figura 28. Preferivelmente, diferenças de temperatura da mesma magnitude também existem na segunda zona de reação 218 e também entre a primeira zona de reação 216 e a segunda zona de reação 218. Estes gradientes de temperatura adicionais dizem respeito à reação química que ocorre na segunda zona de reação 218, à introdução de oxidante adicional na segunda zona de reação 218 e às pressões estáticas existentes na segunda zona de reação 218 comparadas às da primeira zona de reação 216. Da forma descrita anteriormente, a retenção de bolha é preferivelmente maior na primeira zona de reação 216 que na segunda zona de reação 218. Assim, em elevações acima da abertura superior 224, a pressão estática na zona de reação 216 é maior que na segunda zona de reação 218. A magnitude desta diferença de pressão depende da magnitude da densidade do líquido ou pasta fluida e da diferença na retenção de bolha entre as duas zonas de reação. A magnitude desta diferença de pressão aumenta em elevações

adicionalmente acima da abertura superior 224.

Em uma modalidade da presente invenção, uma porção do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) alimentada no reator de oxidação 200 é introduzida diretamente na segunda zona de reação 218 do reator interno 204. Entretanto, prefere-se que pelo menos cerca de 90, 95, 99 ou 100 mol por cento do composto oxidável total alimentado para o reator de oxidação 200 sejam introduzidos na primeira zona de reação 216 (em vez da segunda zona de reação 218). Preferivelmente, a razão molar da quantidade de composto oxidável introduzido na primeira zona de reação 216 para a quantidade de composto oxidável introduzido na segunda zona de reação 218 é pelo menos cerca de 2:1, 4:1 ou 8:1.

Embora as figuras 12 e 13 representem uma configuração onde uma porção do oxigênio molecular total alimentado para o reator de oxidação 200 é introduzida na segunda zona de reação 218 do reator interno 204 por meio do espergidor de oxidante interno 212, prefere-se que a maioria do oxigênio molecular total alimentado para o reator de oxidação 200 seja introduzida na primeira zona de reação 216, com o equilíbrio sendo introduzido na segunda zona de reação 218. Preferivelmente, pelo menos cerca de 70, 90, 95 ou 98 mol por cento do oxigênio molecular total alimentado no reator de oxidação 200 são introduzidos na primeira zona de reação 216. Preferivelmente, a razão molar da quantidade de oxigênio molecular introduzida na primeira zona de reação 216 para a quantidade de oxigênio molecular introduzida na segunda zona de reação 218 é pelo menos cerca de 2:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 4:1 a cerca de 200:1, acima de tudo preferivelmente na faixa de 10:1 a 100:1. Embora seja possível que algum do solvente e/ou composto oxidável (por exemplo, para-xileno) seja alimentado diretamente na segunda zona de reação 218, prefere-se que menos que cerca de 10, 5 ou 1 por cento em peso da quantidade total de solvente e/ou composto oxidável alimentado no reator de oxidação 200 sejam

alimentados diretamente na segunda zona de reação 218.

O volume, tempo de residência e taxa de tempo no espaço do meio 220a na primeira zona de reação 216 do vaso de reação externo 206 são preferivelmente substancialmente maiores que o volume, tempo de residência e taxa de tempo no espaço do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 do vaso de reação interno 210. Desta forma, a maioria do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) alimentada no reator de oxidação 200 é preferivelmente oxidada na primeira zona de reação 216. Preferivelmente, pelo menos cerca de 80, 90 ou 95 por cento em peso de todos os compostos aromáticos que são oxidados no reator de oxidação 200 são oxidados na primeira zona de reação 216. Prefere-se que a velocidade superficial de gás média no tempo do meio de reação 220a na primeira zona de reação 216 seja pelo menos cerca de 0,2, 0,4, 0,8 ou 1 metros por segundo, onde a velocidade superficial de gás é medida em qualquer altura da primeira zona de reação 216, a 1/4 -altura da primeira zona de reação 216, a 1/2-altura da primeira zona de reação 216, a 3/4-altura da primeira zona de reação 216, e/ou é uma média da altura total da primeira zona de reação 216.

Embora meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 possa ter a mesma velocidade superficial de gás que o meio de reação 220a na primeira zona de reação 216, prefere-se que a velocidade superficial de gás média no tempo do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 seja menos que a velocidade superficial de gás média no tempo e média no volume do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218. Esta menor velocidade superficial de gás na segunda zona de reação 218 se torna possível, por exemplo, pela menor demanda de oxigênio molecular na segunda zona de reação 218 comparada à primeira zona de reação 216. Preferivelmente, a razão da velocidade superficial de gás média no tempo do meio de reação 220a na primeira zona de reação 216 para o meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 é pelo menos cerca de 1,25:1, 2:1 ou 5:1,

onde as velocidades superficiais de gás são medidas em qualquer altura da primeira e segunda zonas de reação 216 e 218, em quaisquer alturas correspondentes da primeira e segunda zonas de reação 216 e 218, a 1/4-altura da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218, a 1/2-altura da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218, a 3/4-altura da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218, e/ou são valores médios das alturas totais da primeira e/ou segunda zonas de reação 216 e 218. Preferivelmente, a velocidade superficial de gás média no tempo e média no volume do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 é menos que cerca de 0,2, 0,1 ou 0,06 metros por segundo, onde a velocidade superficial de gás é medida em qualquer altura da segunda zona de reação 218, a 1/4-altura da segunda zona de reação 218, a 1/2-altura da segunda zona de reação 218, a 3/4-altura da segunda zona de reação 218, e/ou é uma média da altura total da segunda zona de reação 218. Com estas velocidades superficiais de gás inferiores, o fluxo descendente da fase de pasta fluida do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 pode ser usado para mover direcionalmente em direção ao fluxo tampão. Por exemplo, durante a oxidação de para-xileno para formar TPA, o gradiente vertical relativo da concentração de fase líquida de ácido para-toluico pode ser muito maior na segunda zona de reação 218 que na primeira zona de reação 216. Isto é, não obstante, que a segunda zona de reação 218 é uma coluna de bolhas tendo mistura axial das composições de líquido e de pasta fluida. A velocidade superficial média no tempo da fase de pasta fluida (sólido + líquido) e a fase líquida do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 são preferivelmente menos que cerca de 0,2, 0,1 ou 0,06 metro por segundo, onde a velocidade superficial é medida em qualquer altura da segunda zona de reação 218, a 1/4-altura da segunda zona de reação 218, a 1/2-altura da segunda zona de reação 218, a 3/4-altura da segunda zona de reação 218, e/ou é uma média da altura total da segunda zona de reação 218.

Em uma modalidade da presente invenção, o reator de oxidação 200 é operado de uma maneira que permite a sedimentação de sólidos no reator interno 204. Se a sedimentação de sólidos for desejada, prefere-se que a velocidade superficial de gás média no tempo e média no volume do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 seja menor que cerca de 0,05, 0,03 ou 0,01 metro por segundo. Adicionalmente, se a sedimentação de sólidos for desejada, prefere-se que a velocidade superficial média no tempo e média no volume das fases de pasta fluida e líquido do meio de reação 220b na segunda zona de reação 218 seja menor que cerca de 0,01, 0,005 ou 0,001 metro por segundo.

Embora seja possível que alguma fase de pasta fluida que sai do reator interno 204 seja diretamente recirculada de volta para a primeira zona de reação 216 sem processamento a jusante adicional, prefere-se que a recirculação direta do meio de reação 220b das elevações inferiores da segunda zona de reação 218 para a primeira zona de reação 216 seja minimizada. Preferivelmente, a massa do meio de reação 220b (fases sólida, líquida e gasosa) que sai dos 25 por cento inferior do volume da segunda zona de reação 218 e diretamente recirculada de volta para a primeira zona de reação 216 sem processamento a jusante adicional é menor que 10, 1 ou 0,1 vezes a massa (fases sólida, líquida e gasosa) do meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 e, desta forma, submetida a processamento a jusante. Preferivelmente, a massa do meio de reação 220b que sai dos 50 por cento inferior do volume da segunda zona de reação 218 e diretamente recirculada de volta para a primeira zona de reação 216 sem processamento a jusante adicional é menor que 20, 2 ou 0,2 vezes a massa do meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 e, desta forma, submetida a processamento a jusante. Preferivelmente, menos que cerca de 50, 75 ou 90 por cento em peso da fase líquida do meio de reação 220b que sai da segunda zona de reação 218 por meio das aberturas em 90, 60, 50 ou 5 por cento

inferiores do volume da segunda zona de reação 218 são introduzidas na primeira zona de reação 216 em 60, 20, 5 ou 1 minutos depois que sai da segunda zona de reação 218. Preferivelmente, a fase líquida do meio de reação 220b localizada na segunda zona de reação 218 tem um tempo de residência médio em massa na segunda zona de reação 218 de pelo menos 5 cerca de 1 minuto, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 60 minutos e acima de tudo preferivelmente na faixa de 5 a 30 minutos.

Preferivelmente, menos que cerca de 50, 75 ou 90 por cento em peso da fase líquida do meio de reação 220a/b introduzida na segunda zona de reação 218 entra na segunda zona de reação 218 nos 90, 60 ou 30 por cento inferiores do volume da segunda zona de reação 218. Preferivelmente, menos que cerca de 50, 75 ou 90 por cento em peso da fase líquida total do meio de reação 220a/b introduzidas como uma corrente de alimentação em fase líquida na primeira zona de reação 216 entra na primeira zona de reação 216 em 60, 10 20, 5 ou 1 minutos depois de ser extraída da segunda zona de reação 218 por meio da saída de pasta fluida 222. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75, 15 90, 95 ou 99 por cento em peso da fase líquida do meio de reação 220b extraídas da segunda zona de reação 218 saem da segunda zona de reação 218 por meio das aberturas nos 90, 60, 30 ou 5 por cento inferiores do volume da 20 segunda zona de reação 218.

O projeto do reator de oxidação-em-reator 200 pode variar de muitas maneiras sem fugir do âmbito da presente invenção. Por exemplo, o vaso de reação interno 210 pode ter uma altura maior que o vaso de reação externo 206 se o vaso de reação interno 210 se estende abaixo da extremidade inferior do vaso de reação externo 206. Os vasos de reação externos e internos 25 206 e 210 podem ser cilíndricos, da forma ilustrada ou podem ter uma outra forma. Os vasos de reação externos e internos 206 e 210 não precisam ser assimétricos, axialmente verticais ou concêntricos. A fase gasosa que sai do reator interno 204 pode ser direcionada para fora do reator de oxidação 200

sem ser misturada com meio de reação 220a na primeira zona de reação 216. Entretanto, para segurança de inflamabilidade, deseja-se limitar os volumes de bolsas de gás aprisionado a menos que cerca de 10, 2 ou 1 metros cúbicos. Além do mais, a fase de pasta fluida que sai do reator interno 204 não precisa
5 sair por meio de uma única abertura de pasta fluida na base do vaso de reação interno 210. A fase de pasta fluida pode sair do reator de oxidação 200 através de uma saída lateral em uma parede lateral contendo pressão do reator externo 202.

Referindo-se agora à figura 14, é ilustrado um reator de
10 oxidação 300 tendo uma configuração reator-em-reator e diâmetro adaptado. O reator de coluna de bolhas 300 compreende um reator externo 302 e um reator interno 304. O reator externo 302 inclui um vaso de reação externo 306 tendo uma seção inferior mais ampla 306a e uma seção superior mais estreita 306b. Preferivelmente, o diâmetro da seção superior estreita 306b é menor
15 que o diâmetro da seção inferior ampla 306a. Com exceção da configuração de diâmetro adaptado do vaso de reação externo, o reator de oxidação 300 da figura 14 é preferivelmente configurada e operado substancialmente da mesma maneira que o reator de oxidação 200 das figuras 12 e 13, descrito anteriormente.

20 Referindo-se agora à figura 15, é ilustrado um sistema de reator 400 compreendendo um reator de coluna de bolhas 402 e um reator de oxidação secundário 404. O reator de coluna de bolhas 402 é preferivelmente configurado e operado substancialmente da mesma maneira que o reator externo 202 das figuras 12 e 13. O reator de oxidação secundário 404 é
25 preferivelmente configurado e operado substancialmente da mesma maneira que o reator interno 204 das figuras 12 e 13. Entretanto, a principal diferença entre o sistema de reator 400 da figura 15 e o reator de oxidação 200 das figuras 12 e 13 é que o reator de oxidação secundário 404 do sistema de reator 400 é localizado fora do reator de coluna de bolhas 402. No sistema de reação

400 da figura 15, um conduto de entrada 405 é empregado para transferir uma porção do meio de reação 420 do reator de coluna de bolhas 402 para o reator de oxidação secundário 404. Adicionalmente, um conduto de saída 407 é usado para transferir gases de topo do topo do reator de oxidação secundário 404 para o reator de coluna de bolhas 402.

Durante a operação normal do sistema de reação 400, o meio de reação de múltiplas fases 420 primeiramente se submete a reator de coluna de bolhas em uma zona primária de reação 416 do reator de coluna de bolhas 402. O meio de reação 420a é então extraído da zona primária de reação 416 e transferido para uma zona secundária de reação 418 por meio do conduto 405. Na zona secundária de reação 418, as fases líquida e/ou sólida do meio de reação 420b são submetidas a oxidação adicional. Prefere-se que pelo menos cerca de 50, 75, 95 ou 99 por cento em peso das fases líquida e/ou sólida extraídas da zona primária de reação 416 sejam processadas na zona secundária de reação 418. Gases de topo saem de uma saída de gás superior do reator de oxidação secundário 404 e são transferidos de volta para o reator de coluna de bolhas 402 por meio de conduto 407. Uma fase de pasta fluida do meio de reação 420b sai de uma saída de pasta fluida inferior 422 do reator de oxidação secundário 404 e é, desta forma, submetida a processamento a jusante adicional.

O conduto de entrada 405 pode anexar ao reator de coluna de bolhas 402 em qualquer altura. Embora não mostrado na figura 15, o meio de reação 420 pode ser mecanicamente bombeado para a zona secundária de reação 418, se desejado. Entretanto, é mais preferível usar cabeça de elevação (gravidade) para transferir o meio de reação 420 da zona primária de reação 416 através do conduto de entrada 405 e na zona secundária de reação 418. Desta maneira, prefere-se que o conduto de entrada 405 seja conectado em uma extremidade para os 50, 30, 20 ou 10 por cento superiores da altura e/ou volume total da zona primária de reação 416. Preferivelmente, a outra

extremidade do conduto de entrada 405 é anexada aos 30, 20, 10 ou 5 por cento superiores da altura e/ou volume total da zona secundária de reação 418. Preferivelmente, o conduto de entrada 405 é horizontal e/ou inclinado para baixo do reator de coluna de bolhas 402 na direção do reator de oxidação secundário 404. O conduto de saída 407 pode anexar em qualquer elevação no reator de oxidação secundário 404, mas prefere-se que o conduto de saída 407 seja conectado ao reator de oxidação secundário 404 acima da elevação de anexação do conduto de entrada 405. Mais preferivelmente, o conduto de saída 407 anexa ao topo do reator de oxidação secundário 404. O conduto de saída 407 preferivelmente anexo ao reator de coluna de bolhas 402 acima da elevação de anexação do conduto de entrada 405. Mais preferivelmente, o conduto de saída 407 anexa aos 30, 20, 10 ou 5 por cento superiores da altura e/ou volume total da zona primária de reação 416. Preferivelmente, o conduto de saída 407 é horizontal e/ou inclinado para cima da reação reator de oxidação secundário 404 em direção ao reator de coluna de bolhas 402. Embora não mostrado na figura 15, o conduto de saída 407 também pode anexar diretamente no conduto e saída de gás que retira efluente gasoso do topo do reator de coluna de bolhas 402. A extensão superior da zona secundária de reação 416 pode ser acima ou abaixo da extensão superior da zona primária de reação 418. Mais preferivelmente, a extensão superior da zona primária de reação 416 é em 10 metros acima de 50 metros inferior, 2 metros abaixo de 40 metros inferior ou 5 metros abaixo de 30 metros inferior da extensão superior da zona secundária de reação 418. A saída de pasta fluida inferior 422 pode sair de qualquer elevação do reator de oxidação secundário 404, mas prefere-se que a saída de pasta fluida inferior 422 seja conectada ao reator de oxidação secundário 404 abaixo da elevação de anexação do conduto de entrada 405. O ponto de anexação da saída de pasta fluida inferior 422 é mais preferivelmente amplamente separada na elevação do ponto de anexação do conduto de entrada 405, com as duas anexações

separadas em pelo menos cerca de 50, 70, 90 ou 95 por cento da altura da zona secundária de reação 418. Acima de tudo preferivelmente, a saída de pasta fluida inferior 422 anexa à base do reator de oxidação secundário 404 da forma apresentada na figura 15. A extensão inferior da zona secundária de reação 418 pode ser elevada acima ou abaixo da extensão inferior da zona primária de reação 416. Mais preferivelmente, a extensão inferior da zona primária de reação 416 é elevada em cerca de 40, 20, 5 ou 2 metros acima ou abaixo da extensão inferior da zona secundária de reação 418.

Parâmetros (por exemplo, altura, largura, área, volume, disposição horizontal relativa e disposição vertical relativa) aqui especificados para o reator de coluna de bolhas 402 e acessórios também são considerados para a zona primária de reação 416 definida pelo reator de coluna de bolhas 402 e vice versa. Quaisquer parâmetros aqui especificados para o reator de oxidação secundário 404 e acessórios também são considerados para a zona secundária de reação 418 definida pelo reator de oxidação secundário 404 e vice versa.

Da forma mencionada anteriormente, prefere-se que o reator de oxidação secundário 404 seja localizado fora do reator de coluna de bolhas 402. Preferivelmente, o reator de oxidação secundário 404 é localizado ao lado do reator de coluna de bolhas 402 (isto é, pelo menos uma porção dos reatores de reator de coluna de bolhas e secundária 402 e 404 compartilha uma elevação comum). A zona primária de reação 416 do reator de coluna de bolhas 402 tem um diâmetro máximo " D_p ". O centróide volumétrico da zona secundária de reação 418 é preferivelmente horizontalmente espaçada do centróide volumétrico da zona primária de reação 416 em pelo menos cerca de $0,5D_p$, $0,75D_p$ ou $1,0D_p$ e em menos que cerca de $30D_p$, $10D_p$ ou $3D_p$.

Referindo-se agora à figura 16, é ilustrado um sistema de reator 500 compreendendo um reator de coluna de bolhas 502 e um reator de oxidação secundário 504. O reator de coluna de bolhas define aqui uma zona

de reator de coluna de bolhas 516, enquanto que o reator de oxidação secundário 504 define aqui uma zona de oxidação secundária 518. Cada zona de reação 516 e 518 recebe uma porção do meio de reação 520.

A configuração e operação do sistema de reator 500 (a figura 5 16) é preferivelmente substancialmente a mesma que a configuração do sistema de reator 400 (A figura 15). Entretanto, no sistema de reator 500, a parede lateral vertical do reator de coluna de bolhas 502 define pelo menos uma abertura ampliada 505 que permite a transferência do meio de reação 520 da zona primária de reação 516 para a zona secundária de reação 518, 10 enquanto permite ao mesmo tempo a transferência da fase gasosa desimpedida da zona secundária de reação 518 para a zona primária de reação 516. Preferivelmente, a área de abertura da abertura ampliada 505 dividida pela área transversal horizontal máxima da porção vertical da zona secundária de reação 218 é na faixa de cerca de 0,01 a 2, 0,02 a 0,5 ou 0,04 a 0,2. A zona 15 primária de reação 516 do reator de coluna de bolhas 502 tem uma altura máxima " H_p ". Prefere-se que a área central da abertura ampliada 505 seja verticalmente espaçada pelo menos cerca de $0,1 H_p$, $0,2H_p$ ou $0,3H_p$ do topo e/ou da base da zona primária de reação 516.

Referindo agora às figuras 17-25, são ilustrados inúmeros 20 reatores de coluna de bolhas equipados com estruturas internas com uma variedade de configurações. Verificou-se que empregando uma ou mais estruturas internas cercadas pelo meio de reação surpreendentemente modifica a mistura de extremidade-para-extremidade do meio de reação. A estrutura interna define uma zona quiescente com menor turbulência comparada à 25 turbulência do meio de reação que cerca a zona quiescente.

Da forma ilustrada nas figuras 17-25, a estrutura interna pode ter uma variedade de formas. Em particular, a figura 17 ilustra um reator de coluna de bolhas 600 que emprega uma estrutura interna geralmente cilíndrica 602 para definir a zona quiescente. A estrutura interna 602 é substancialmente

centrada na zona de reator principal do reator de coluna de bolhas 600 e é verticalmente espaçada das extremidades do topo e da base da zona de reator principal. A figura 18 ilustra um reator de coluna de bolhas 610 que emprega a estrutura interna geralmente cilíndrica 612 que é similar à estrutura interna 602 da figura 17. Entretanto, a estrutura interna 612 da figura 18 não é centrada na zona de reator principal do reator de coluna de bolhas 610. Ao contrário, o centróide volumétrico da zona quiescente definida pela estrutura interna 612 é horizontalmente deslocado do centróide volumétrico da zona de reator principal.

10 Adicionalmente, a base da estrutura interna 612 é localizada próximo à linha tangente inferior do reator de coluna de bolhas 610. A figura 19 ilustra um reator de coluna de bolhas 620 que emprega uma estrutura interna geralmente cilíndrica 622 que é mais alta que a estrutura interna 602 e 612 das figuras 17 e 18. Adicionalmente, o centróide volumétrico da zona quiescente definida pela estrutura interna 622 é deslocado do centróide volumétrico da zona de reator principal de reator de coluna de bolhas 620. A figura 20 ilustra um reator de coluna de bolhas 630 que emprega uma estrutura interna compreendendo uma porção superior geralmente cilíndrica 632 e uma porção inferior geralmente cilíndrica 634. Porção inferior 634 da estrutura interna tem um diâmetro mais estreito que porção superior 632. A figura 21 ilustra um reator de coluna de bolhas 640 que emprega uma estrutura interna compreendendo uma porção inferior geralmente cilíndrica 642 e uma porção superior geralmente cilíndrica 644. Porção superior 644 da estrutura interna tem um diâmetro mais estreito que porção inferior 642. A figura 22 ilustra a reator de coluna de bolhas 650 que emprega primeira, segunda e terceira estruturas internas separadas 652, 654, e 656. Estruturas internas 652, 654, e 656 são verticalmente espaçadas uma da outra. Os centróides volumétricos das zonas quiescentes definidas pela primeira e terceira estruturas internas 652 e 656 são horizontalmente alinhados com o

centróide volumétrico da zona de reator principal de reator de coluna de bolhas 650. Entretanto, o centróide volumétrico da zona quiescente definida pela segunda estrutura interna 654 é horizontalmente deslocado do centróide volumétrico da zona de reator principal do reator de coluna de bolhas 650. A

5 figura 23 ilustra um reator de coluna de bolhas 660 que emprega um par de primeira e segunda estruturas internas lado a lado 662 e 664. Os centróides volumétricos das zonas quiescentes definidas pela primeira e segunda estruturas internas 662 e 664 são horizontalmente espaçados um do outro e horizontalmente espaçados do centróide volumétrico da zona de reator

10 principal do reator de coluna de bolhas 660. Adicionalmente, a primeira e segunda estruturas internas 662 e 664 têm uma configuração lado-a-lado, de maneira tal que pelo menos uma porção da primeira e segunda estruturas internas 662 e 664 compartilhe uma elevação comum. A figura 24 ilustra um

15 reator de coluna de bolhas 760 que emprega uma estrutura interna geralmente prismática 672. Em particular, estrutura interna 672 tem uma seção transversal horizontal geralmente triangular. A figura 25 ilustra um reator de

20 coluna de bolhas 680 que emprega uma estrutura interna geralmente cilíndrica 682 que é similar à estrutura interna 602 da figura 17. Entretanto, o vaso de reação externo do reator de coluna de bolhas 680 tem um diâmetro escalonado criado por uma seção inferior estreita 682 e uma seção superior ampla 684.

Da forma ilustrada nas figuras 17-25, a estrutura interna empregada de acordo com uma modalidade da presente invenção pode ter uma variedade de formas e pode ser disposta em uma variedade de posições na zona de reator principal do reator de coluna de bolhas. Adicionalmente, a

25 estrutura interna e a zona quiescente definida nela podem ser formadas de uma variedade de diferentes materiais. Em uma modalidade da presente invenção, a estrutura interna é completamente fechada, de maneira tal que nenhum dos meios de reação que cercam entre na estrutura interna. Uma estrutura interna fechada como esta pode ser oca ou sólida. Em uma outra

modalidade da presente invenção, a estrutura interna inclui uma ou mais aberturas que permitem que o meio de reação entre na zona quiescente definida pela estrutura interna. Entretanto, em virtude de um propósito da zona quiescente ser para criar uma zona de menor turbulência relativa à turbulência do meio de reação que a cerca, prefere-se que a estrutura interna não permita que uma quantidade significativa do meio de reação rapidamente flua através da estrutura interna.

Os parâmetros de configuração e abertura específicos de um reator de coluna de bolhas equipado com uma ou mais das estruturas internas serão agora descritos em mais detalhes. Preferivelmente, a estrutura interna é disposta completamente dentro do vaso de reação externo do reator de coluna de bolhas; entretanto, é possível que pelo menos uma porção da estrutura interna se projete para fora do vaso de reação externo do reator de coluna de bolhas. Conforme mencionado anteriormente, durante a operação do reator de coluna de bolhas, a estrutura interna define pelo menos uma zona quiescente no reator de coluna de bolhas. A zona de reator principal do reator de coluna de bolhas e a zona quiescente são volumes distintos (isto é, não sobrepõe uma com a outra). A zona de reator principal do reator de coluna de bolhas é definida dentro do vaso de reação externo do reator de coluna de bolhas, mas fora da estrutura interna.

Conforme mencionado anteriormente, a zona quiescente definida pela estrutura interna é um volume que tem menor turbulência relativa à turbulência do meio de reação adjacente na zona de reator principal. Prefere-se que pelo menos cerca de 90, 95, 98, ou 99,9 por cento do volume da zona quiescente seja preenchido com um material a não ser o meio de reação e/ou seja preenchido com uma porção do meio de reação com turbulência substancialmente menor comparada ao meio de reação localizado adjacente à estrutura interna. Se a zona quiescente incluir qualquer porção do meio de reação, prefere-se que a porção do meio de reação contida na zona quiescente

tenha a tempo de residência médio na massa na zona quiescente de pelo menos cerca de 2, 8, 30, ou 120 minutos. Se a zona quiescente incluir qualquer porção do meio de reação, prefere-se que o aprisionamento de gás médio no tempo do meio de reação na zona quiescente seja menor que cerca de 0,2, 0,1, 0,5, ou 0,01, onde o aprisionamento de gás é medido em qualquer elevação da zona quiescente, 3/4-altura da zona quiescente, 1/2-altura da zona quiescente, 3/4-altura da zona quiescente, e/ou é uma média de toda a altura da zona quiescente. Prefere-se que o aprisionamento de gás médio no tempo do meio de reação na zona de reação seja na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 0,9, mais preferivelmente, cerca de 0,5 a cerca de 0,8, e acima de tudo preferivelmente, 0,55 a 0,7, onde o aprisionamento de gás é medido em qualquer elevação da zona de reação, 3/4-altura da zona de reação, 1/2-altura da zona de reação, 1/4-altura da zona de reação, e/ou é uma média de toda a altura da zona de reação. Se a zona quiescente incluir qualquer porção do meio de reação, prefere-se que a velocidade de gás superficial média no tempo do meio de reação na zona quiescente seja menos que cerca de 0,4, 0,2, 0,1, ou 0,05 metros por segundo, onde a velocidade de gás superficial é medida em qualquer elevação da zona quiescente, 3/4-altura da zona quiescente, 1/2-altura da zona quiescente, 3/4-altura da zona quiescente, e/ou é uma média de toda a altura da zona quiescente. Prefere-se que a velocidade de gás superficial média no tempo do meio de reação na zona de reação seja pelo menos 30 cerca de 0,2, 0,4, 0,8, ou 1 metros por segundo, onde a velocidade de gás superficial é medida em qualquer elevação da zona de reação, 1/4-altura da zona de reação, 1/2-altura da zona de reação, 3/4-altura da zona de reação, e/ou é uma média de toda a altura da zona de reação. Se a zona quiescente incluir qualquer porção do meio de reação, prefere-se que a velocidade superficial média no tempo da fase líquida do meio de reação na zona quiescente seja menos que cerca de 0,04, 0,01, ou 0,004 metros por segundo, onde a velocidade superficial da fase líquida é medida em qualquer

elevação da zona quiescente, 1/4-altura da zona quiescente, 1/2-altura da zona quiescente, 3/4-altura da zona quiescente, e/ou é uma média de toda a altura da zona quiescente. Prefere-se que a velocidade superficial média no tempo da fase líquida do meio de reação na zona de reação seja menor que cerca de 5 0,1, 0,04, ou 0,01 metros por segundo, onde a velocidade superficial da fase líquida é medida em qualquer elevação da zona de reação, 1/4 -altura da zona de reação, 1/2-altura da zona de reação, 3/4-altura da zona de reação, e/ou é uma média de toda a altura da zona de reação. Quaisquer parâmetros (por exemplo, altura, largura, área, volume, deslocamento horizontal relativo e 10 deslocamento vertical relativo) aqui especificados para a estrutura interna são todos considerados como para aplicar na zona quiescente definida pela estrutura interna, e vice versa.

Prefere-se que o tamanho da zona quiescente definida pela estrutura interna seja de maneira tal que a zona quiescente inclua nela pelo 15 menos uma localização que seja espaçada da zona de reação em pelo menos cerca de 0,05 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reação ou cerca de 0,2 metros, que é maior. Preferivelmente, a zona quiescente inclui nela pelo menos uma localização que é espaçada da zona de reação em pelo menos cerca de 0,4, 0,7, ou 1,0 metros. Preferivelmente, a zona quiescente inclui 20 nela pelo menos uma localização que é espaçada da zona de reação em pelo menos cerca de 0,1, 0,2, ou 0,3 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reação. A zona quiescente preferivelmente inclui nela pelo menos duas localizações que são espaçadas uma da outra por uma distância vertical que é pelo menos cerca de 0,5, 1, 2, ou 4 vezes o diâmetro horizontal máximo da 25 zona de reação. Preferivelmente, estas duas localizações espaçadas verticalmente na zona quiescente também são cada uma separadas da zona de reação em pelo menos cerca de 0,05, 0,1, 0,2, ou 0,3 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reação. Preferivelmente, estas duas localizações verticalmente espaçadas na zona quiescente são verticalmente

espaçadas uma da outra em pelo menos cerca de 1, 3, 10, ou 20 metros e são cada uma separada da zona de reação em pelo menos cerca de 0,1, 0,4, 0,7, ou 1 metros. Preferivelmente, o volume da zona quiescente é na faixa de cerca de 1 a cerca de 50 por cento do volume da zona de reator principal, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 25 por cento do volume da zona de reator principal, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 15 por cento do volume da zona de reator principal.

O vaso de reação externo do reator de coluna de bolhas preferivelmente compreende uma parede lateral vertical geralmente cilíndrica. Preferivelmente, a estrutura interna compreende uma parede interna vertical geralmente cilíndrica que é espaçada internamente da parede lateral externa. Preferivelmente, a estrutura interna não é parte de um trocador de calor. Assim, prefere-se que o fluxo de calor médio no tempo através das paredes laterais internas verticais da estrutura interna seja menos que cerca de 100, 15, 3, ou 0,3 quilowatts por metro quadrado. Uma estrutura anular preenchida com o meio de reação é preferivelmente definida entre a parede lateral interna e externa. A estrutura interna é suportada verticalmente do vaso externo, preferivelmente por suportes verticais entre as porções inferiores da estrutura interna e a porção inferior do vaso de reação externo. Além do mais, a estrutura interna é preferivelmente suportada pelo vaso de reação externo por meio de uma pluralidade de membros de suporte lateral que não forma fuligem que se estendem internamente da parede lateral externa para a parede lateral interna. Preferivelmente, a área transversal horizontal da zona quiescente at %4-altura, 12-altura, e/ou %-altura da zona quiescente é pelo menos cerca de 2, 5 a 75, ou 10 a 30 por cento da área transversal horizontal da estrutura anular nas respectivas elevações. Preferivelmente, a altura máxima da parede vertical interna é na faixa de cerca de 10 a cerca de 90 por cento da altura máxima da parede vertical externa, mais preferivelmente na faixa de cerca de 20 a cerca de 80 por cento da altura máxima da parede

vertical externa, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 30 a 70 por cento da altura máxima da parede vertical externa. Embora prefira-se que a parede lateral interna tenha uma configuração geralmente cilíndrica, é possível que uma porção da parede lateral interna possa ser côncava com relação a uma porção adjacente da zona quiescente. Quando a parede lateral interna inclui uma porção côncava, prefere-se que esta porção côncava forme menos que cerca de 25, 10, 5, ou 0,1 por cento da área de superfície que reveste externamente total apresentada pela parede lateral interna. Preferivelmente, a razão da área superficial total da estrutura interna que está em contato direto com o meio de reação para o volume total da zona de reação é menos que cerca de 1, 0,5, 0,3, ou 0,15 metros quadrados por metro cúbico. Prefere-se que o centróide volumétrico da zona quiescente seja horizontalmente deslocado do centróide volumétrico da zona de reator principal em menos que cerca de 0,4, 0,2, 0,1, ou 0,01 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reator principal.

Quando o reator de coluna de bolhas inclui mais que uma estrutura interna que define mais que uma zona quiescente, prefere-se que as zonas quiescentes sejam verticalmente alinhadas, de maneira tal que o centróide volumétrico de todas as zonas quiescentes considerados juntos seja horizontalmente deslocado do centróide volumétrico da zona de reação em menos que cerca de 0,4, 0,2, 0,1, ou 0,01 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reator principal. Adicionalmente, quando uma pluralidade de zonas quiescentes é formada na zona de reator principal, prefere-se que o número de zonas quiescentes individuais com um volume maior que 0,2 por cento do volume da zona de reator principal seja menor que cerca de 100, 10, 5, ou 2.

O vaso de reação externo do reator de coluna de bolhas preferivelmente tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 30:1, mais

preferivelmente na faixa de cerca de 6:1 a cerca de 20:1, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 9:1 a 15:1. A estrutura interna preferivelmente tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de cerca de 0,3:1 a cerca de 100:1, mais preferivelmente na faixa de

5 cerca de 1:1 a cerca de 50:1, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 30:1. Prefere-se que o diâmetro horizontal máximo da estrutura interna seja na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 5 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 metros, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1 a 3 metros. Preferivelmente, a altura vertical máxima da estrutura interna é

10 na faixa de cerca de 1 a cerca de 100 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 50 metros, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 10 a 50 metros. Preferivelmente, o diâmetro horizontal máximo da estrutura interna é na faixa de cerca de 5 a cerca de 80, mais preferivelmente cerca de 10 a cerca de 60, e acima de tudo preferivelmente 20 a 50 por cento do

15 diâmetro horizontal máximo do vaso de reação externo. Preferivelmente, a altura vertical máxima da estrutura interna 602 é na faixa de cerca de 3 a cerca de 100 por cento da altura vertical máxima do vaso de reação externo, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 90 por cento da altura vertical máxima do vaso de reação externo, e acima de tudo preferivelmente

20 na faixa de 30 a 80 por cento da altura vertical máxima do vaso de reação externo. Quaisquer parâmetros (por exemplo, altura, largura, área, volume, deslocamento horizontal relativo e deslocamento vertical relativo) aqui especificados para o vaso de reação externo e aparelhos também são aplicados para a zona de reação definida pelo vaso de reação externo, e vice versa.

25 Em uma modalidade da presente invenção, a estrutura interna completamente isola a zona quiescente da zona de reação. Em uma modalidade alternativa, a estrutura interna define uma ou mais aberturas diretas que permitem comunicação de fluxo fluídica direta entre a zona quiescente e a zona de reação. Quando a estrutura interna define tais aberturas

diretas, prefere-se que o diâmetro máximo da menor das aberturas diretas seja menor que cerca de 0,3, 0,2, 0,1, ou 0,05 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reator principal. Quando a estrutura interna define tais aberturas diretas, prefere-se que o diâmetro máximo da maior das aberturas diretas seja menor que cerca de 0,4, 0,3, 0,2, ou 0,1 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reator principal. Quando a estrutura interna define tais aberturas diretas, prefere-se que a área aberta cumulativa definida por todas as aberturas diretas seja menor que cerca de 0,4, 0,3, ou 0,2 vezes a área transversal horizontal máxima da zona de reator principal. A estrutura interna tem uma altura máxima (H_i). Quando a estrutura interna define uma ou mais aberturas diretas, prefere-se que menos que cerca de 50, 25, ou 10 por cento da área aberta cumulativa definida por todas as aberturas diretas seja espaçada mais que cerca de $0,5H_i$, $0,25H_i$, ou $0,1 H_i$ do topo da estrutura interna. Quando o reator de coluna de bolhas emprega uma pluralidade de estruturas internas para formar uma pluralidade de zonas quiescentes distintas, é possível que uma ou mais das zonas quiescentes inclua aberturas e/ou condutos interconectantes que permitem comunicação de fluxo fluídica entre as zonas quiescentes. Preferivelmente, o diâmetro máximo da menor de cada uma destas aberturas e/ou condutos interconectantes seja menor que cerca de 0,3, 0,2, 0,1, ou 0,05 vezes o diâmetro horizontal máximo da zona de reator principal.

Conforme mencionado anteriormente, certas características físicas e operacionais dos reatores de coluna de bolhas, descritos anteriormente com referência às figuras 1-25, fornecem gradientes verticais na pressão, temperatura e concentração de reagente (isto é, oxigênio e composto oxidável) do meio de reação processado. Conforme discutido anteriormente, estes gradientes verticais podem fornecer um processo mais econômico e eficaz comparado aos processos de oxidação convencionais, que favorecem um meio de reação em misturado de pressão, temperatura e

concentração de reagente relativamente uniformes. Os gradientes verticais para oxigênio, composto oxidável (por exemplo, para-xileno), e temperatura que empregam um sistema de oxidação de acordo com uma modalidade da presente invenção serão agora discutidos em mais detalhe.

5 Referindo-se agora à figura 26, de maneira a quantificar os gradientes de concentração de reagente que existem no meio de reação durante a oxidação no reator de coluna de bolhas, o volume total do meio de reação pode ser teoricamente dividido em 30 fatias horizontais discretas de volume igual. A figura 26-25 ilustra o conceito de dividir o meio de reação

10 em 30 fatias horizontais discretas de volume igual. Com exceção do maior e menor fatias horizontais, cada fatia horizontal é um volume distinto ligado no seu topo e base por planos horizontais imaginários e ligado em seus lados pela parede do reator. A fatia horizontal mais superior é ligada na sua base por um plano horizontal imaginário e no seu topo pela superfície superior do meio de

15 reação. A fatia horizontal mais inferior é ligada no seu topo por um plano horizontal imaginário e na sua base pela base da concha do vaso. Uma vez que o meio de reação foi teoricamente dividido em 30 fatias horizontais discretas de volume igual, a concentração média no tempo e média no volume de cada fatia horizontal pode ser determinada. A fatia horizontal individual

20 com a concentração máxima 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 com a concentração mínima de todas as fatias horizontais acima da fatia horizontal C-max pode ser identificada como a "fatia horizontal C-min." O gradiente de concentração

25 pode ser calculado como a razão da concentração na fatia horizontal C-max para a concentração na fatia horizontal C-min.

Com relação à quantificação do gradiente de concentração de oxigênio, quando o meio primário de reação é teoricamente dividido em 30 fatias horizontais discretas de volumes iguais, uma fatia horizontal O₂-max é

identificada tendo a concentração de oxigênio máxima de todas as 30 fatias horizontais e uma fatia horizontal O_2 -min é identificada tendo a concentração de oxigênio mínima das fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal O_2 -max. As concentrações de oxigênio das fatias horizontais são
5 medidas na fase gasosa do meio primário de reação em uma base úmida molar média no tempo e média no volume. Prefere-se que a razão da concentração de oxigênio da fatia horizontal O_2 -max para a concentração de oxigênio da fatia horizontal O_2 -min seja 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
10 preferivelmente na faixa de 4:1 a 10:1.

Tipicamente, a fatia horizontal O_2 -max será localizada próxima à base do meio primário de reação, enquanto que a fatia horizontal O_2 -min ser localizada próxima ao topo do meio primário de reação. Preferivelmente, a fatia horizontal O_2 -min é uma das 5 fatias horizontais mais
15 superiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal O_2 -min é a mais superior das 30 fatias horizontais discretas, da forma ilustrada na figura 17. Preferivelmente, a fatia horizontal O_2 -max é uma das 10 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal O_2 -max é uma das
20 5 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Por exemplo, a figura 26 ilustra a fatia horizontal O_2 -max como a terceira fatia horizontal da base do reator. Prefere-se que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais O_2 -min e O_2 -max seja pelo menos cerca de $2W$, mais preferivelmente pelo menos cerca de $4W$ e acima de tudo preferivelmente
25 pelo menos $6W$. Prefere-se que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais O_2 -min e O_2 -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 média no tempo e média no volume de

oxigênio, em uma base úmida, da fatia horizontal O₂-min é preferivelmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 3 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 2 mol por cento e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,5 a 1,5 mol por cento. A concentração média no tempo e média no volume de oxigênio da fatia horizontal O₂-max é preferivelmente na faixa de cerca de 4 a cerca de 20 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 15 mol por cento e acima de tudo preferivelmente na faixa de 6 a 12 mol por cento. A concentração média no tempo de oxigênio, em uma base seca, no efluente gasoso descarregada do reator por meio da saída de gás é preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 9 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 7 mol por cento e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,5 a 5 mol por cento.

Em virtude de a concentração de oxigênio decair tão acentuadamente em direção ao topo do meio primário de reação, deseja-se que a demanda de oxigênio seja reduzida no topo do meio primário de reação. Esta menor demanda de oxigênio próximo ao topo do meio primário de reação pode ser realizada criando um gradiente vertical na concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno), onde a concentração mínima de composto oxidável é localizada próxima ao topo do meio primário de reação.

Com relação à quantificação do gradiente de concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno), quando o meio primário de reação é teoricamente dividido em 30 fatias horizontais discretas de volumes iguais, uma fatia horizontal AR-max é identificada com a concentração máxima de composto oxidável de todas as 30 fatias horizontais e uma fatia horizontal AR-min é identificada com a concentração de composto oxidável mínima das fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal AR-max. As concentrações de composto oxidável das fatias horizontais são medidas na

fase líquida com base em uma fração de massa média no tempo e média no volume. Prefere-se que a razão da concentração do composto oxidável da fatia horizontal AR-max para a concentração do composto oxidável da fatia horizontal AR-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 AR-max será localizada próxima à base do meio primário de reação, enquanto que a fatia horizontal AR-min será localizado próxima ao topo do meio primário de reação. Preferivelmente, a fatia horizontal AR-min é uma das 5 fatias horizontais mais superiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal AR-min é a mais superior de uma das 30 fatias horizontais discretas, da forma ilustrada na figura 17. Preferivelmente, a fatia horizontal AR-max é uma das 10 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal AR-max é uma das 5 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Por exemplo, a figura 26 ilustra a fatia horizontal AR-max como a quinta fatia horizontal da base do reator. Prefere-se que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais AR-min e AR-max seja pelo menos cerca de $2W$, onde “W” é a largura máxima do meio primário de reação. Mais preferivelmente, o espaçamento vertical entre as fatias horizontais AR-min e AR-max é pelo menos cerca de $4W$ e acima de tudo preferivelmente pelo menos $6W$. Dada uma altura “H” do meio primário de reação, prefere-se que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais AR-min e AR-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 média no tempo e média no volume de composto oxidável (por exemplo, para-xileno) na fase líquida da fatia horizontal AR-min é preferivelmente menos que cerca de 5.000 ppm em peso,

mais preferivelmente menos que cerca de 2.000 ppm em peso, ainda mais preferivelmente menos 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 média no tempo e média no volume do composto oxidável na fase líquida da fatia horizontal AR-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 prefira-se que o reator de coluna de bolhas forneça gradientes verticais na concentração do composto oxidável, também prefere-se que o volume por cento do meio primário de reação tendo uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 1.000 ppm em peso seja minimizado. Preferivelmente, a porcentagem de volume média no tempo do meio primário de reação tendo uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 1.000 ppm em peso é menos que cerca de 9 por cento, mais preferivelmente menos que cerca de 6 por cento e acima de tudo preferivelmente menor que 3 por cento. Preferivelmente, a porcentagem de volume média no tempo do meio primário de reação tendo uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 2.500 ppm em peso é menos que cerca de 1,5 por cento, mais preferivelmente menos que cerca de 1 por cento e acima de tudo preferivelmente menos que 0,5 por cento. Preferivelmente, a porcentagem de volume média no tempo do meio primário de reação tendo uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 10.000 ppm em peso é menos que cerca de 0,3 por cento, mais preferivelmente menos que cerca de 0,1 por cento e acima de tudo preferivelmente menos que 0,03 por cento. Preferivelmente, a porcentagem de volume média no tempo do meio primário de reação tendo uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 25.000 ppm em peso é menos que cerca de 0,03 por cento, mais preferivelmente menos que cerca de 0,015

porcento e acima de tudo preferivelmente menos que 0,007 por cento. Observou-se que o volume do meio primário de reação tendo os níveis elevados de composto oxidável não precisa consistir em um volume contínuo único. Muitas vezes, os padrões de fluxo caóticos em um vaso de reação de reator de coluna de bolhas produzem simultaneamente duas ou mais porções, 5 mas separadas, do meio primário de reação tendo os níveis elevados de composto oxidável. Cada vez que forem usados na média de tempo, todos tais volumes contínuos, mas segregados maiores que 0,0001 por cento em volume do meio primário de reação total são adicionados juntos para determinar o 10 volume total tendo os níveis elevados de concentração do composto oxidável na fase líquida.

Além dos gradientes de concentração de oxigênio e composto oxidável, discutidos anteriormente, prefere-se que exista um gradiente de temperatura no meio primário de reação. Referindo-se novamente à figura 17, 15 este gradiente de temperatura pode ser quantificado de uma maneira similar aos gradientes de concentração dividindo teoricamente o meio primário de reação em 30 fatias horizontais discretas de volumes iguais e medindo a temperatura média no tempo e média no volume de cada fatia. A fatia horizontal com a menor temperatura fora das menores 15 fatias horizontais 20 pode então ser identificada como a fatia horizontal T-min e a fatia horizontal localizada acima da fatia horizontal T-min e tendo a temperatura máxima de todas as fatias acima da fatia horizontal T-min pode então ser identificada como a “fatia horizontal T-max.” Prefere-se que a temperatura da fatia horizontal T-max seja pelo menos cerca de 1°C maior que a temperatura da 25 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 maior 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 maior 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 será localizada próxima ao centro do meio primário de reação, enquanto que a fatia horizontal T-min será localizada próxima à base do meio primário de reação. Preferivelmente, a fatia horizontal T-min é uma das 10 fatias horizontais mais inferiores dos 15 fatias horizontais mais inferiores. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal T-min é uma das 5 fatias horizontais mais inferiores dos 15 fatias horizontais mais inferiores. Por exemplo, a figura 17 ilustra a fatia horizontal T-min como a segunda fatia horizontal da base do reator. Preferivelmente, a fatia horizontal T-max é uma das 20 fatias horizontais médios 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 17 ilustra a fatia horizontal T-max como a vigésima fatia horizontal da base do reator (isto é, uma das 10 fatias horizontais médios). Prefere-se 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. Prefere-se 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.

Da forma discutida anteriormente, quando um gradiente de temperatura vertical existe no meio primário de reação, pode ser vantajoso retirar o meio primário de reação em uma localização elevada onde a temperatura do meio primário de reação é mais alta, especialmente quando o produto extraído é submetido a processamento a jusante adicional em temperaturas maiores. Assim, quando o meio primário de reação 36 é extraído da zona de reação por meio de uma ou mais saídas elevadas, da forma

ilustrada nas figuras 15 e 16, prefere-se que a saída(s) elevada seja localizada próxima à fatia horizontal T-max. Preferivelmente, a saída elevada é localizada em 10 fatias horizontais da fatia horizontal T-max, mais preferivelmente em 5 fatias horizontais da fatia horizontal T-max e acima de
5 tudo preferivelmente em 2 fatias horizontais da fatia horizontal T-max.

Atualmente observa-se que muitas das características inventivas aqui descritas podem ser empregadas em sistemas de múltiplos reatores de oxidação – não apenas sistemas que empregam um único reator de coluna de bolhas. Além do mais, certas características inventivas aqui
10 descritas podem ser empregadas em reatores de oxidação mecanicamente agitados e/ou agitados por fluxo – não apenas reatores agitados por bolhas (isto é, reatores de coluna de bolhas). Por exemplo, verificou-se certas vantagens associadas ao estagiamento/variação da concentração de oxigênio e/ou taxa de consumo de oxigênio em todo o meio primário de reação. As
15 vantagens percebidas pelo estagiamento da concentração/consumo de oxigênio no meio primário de reação podem ser percebidas esteja o volume total do meio de reação contido em um único vaso ou em múltiplos vasos. Adicionalmente, as vantagens percebidas pelo estagiamento de concentração/consumo de oxigênio no meio primário de reação podem ser
20 realizadas seja o vaso de reação mecanicamente agitado, agitado por fluxo e/ou agitado por bolha.

Uma maneira de quantificar o grau de estagiamento da concentração de oxigênio e/ou taxa de consumo em um meio primário de reação é comparar dois ou mais volumes contínuos de 20 por cento distintos
25 do meio de reação. Estes volumes contínuos de 20 por cento não precisam ser definidos por nenhuma forma particular. Entretanto, cada volume contínuo de 20 por cento deve ser formado de um volume contíguo do meio primário de reação (isto é, cada volume é “contínuo”) e os volumes contínuos de 20 por cento não devem sobrepor um ao outro (isto é, os volumes são “distintos”).

Estes volumes contínuos de 20 por cento distintos podem ser localizados no mesmo reator ou em múltiplos reatores. Referindo-se agora à figura 27, o reator de coluna de bolhas de reator de coluna de bolhas é ilustrado contendo um meio primário de reação que inclui um primeiro volume contínuo de 20 por cento distinto 37 e um segundo volume contínuo de 20 por cento distinto 39.

O estagiamento da disponibilidade de oxigênio no meio primário de reação pode ser quantificado referindo-se ao volume contínuo de 20 por cento do meio primário de reação tendo a fração molar mais abundante de oxigênio na fase gasosa e referindo-se ao volume contínuo de 20 por cento do meio primário de reação tendo a fração molar mais esgotada de oxigênio na fase gasosa. Na fase gasosa do volume contínuo de 20 por cento distinto do meio primário de reação contendo a maior concentração de oxigênio na fase gasosa, a concentração média no tempo e média no volume de oxigênio, em uma base úmida, é preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 18 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3.5 a cerca de 14 mol por cento e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 10 mol por cento. Na fase gasosa do volume contínuo de 20 por cento distinto do meio primário de reação contendo a menor concentração de oxigênio na fase gasosa, a concentração média no tempo e média no volume de oxigênio, em uma base úmida, é preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 5 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 4 mol por cento e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,9 a 3 mol por cento. Além disso, a razão da concentração média no tempo e média no volume de oxigênio, em uma base úmida, no volume contínuo de 20 por cento mais abundante do meio primário de reação comparada ao volume contínuo de 20 por cento mais esgotado do meio primário 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 estagiamento da taxa de consumo oxigênio no meio primário de reação pode ser quantificado em termos de uma STR de oxigênio, inicialmente descrito anteriormente. STR de oxigênio foi previamente descrita em um sentido global (isto é, da perspectiva de STR de oxigênio média de todo o meio primário de reação); entretanto, STR de oxigênio também pode ser considerada em um sentido local (isto é, uma porção do meio primário de reação) de maneira a quantificar o estagiamento da taxa de consumo de oxigênio em todo o meio primário de reação.

Verificou-se que é muito usado fazer com que a STR de oxigênio varie em todo o meio primário de reação em harmonia geral com os gradientes desejáveis aqui descritos que dizem respeito à pressão no meio primário de reação e à fração molar de oxigênio molecular na fase gasosa do meio primário de reação. Assim, prefere-se que a razão da STR de oxigênio de um primeiro volume contínuo de 20 por cento distinto do meio primário de reação comparada à STR de oxigênio de um segundo volume contínuo de 20 por cento distinto do meio primário de reação seja 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 modalidade o “primeiro volume contínuo de 20 por cento distinto” é localizado mais próximo que o “segundo volume contínuo de 20 por cento distinto” da localização onde oxigênio molecular é inicialmente introduzido no meio primário de reação. Estes grandes gradientes de STR de oxigênio são desejáveis esteja o meio primário de reação de oxidação parcial contido em um reator de oxidação de coluna de bolhas ou em qualquer outro tipo do vaso de reação em que gradientes são criados em pressão e/ou fração molar de oxigênio molecular na fase gasosa do meio primário de reação (por exemplo, em um vaso mecanicamente agitado tendo múltiplas zonas de agitação dispostas verticalmente alcançadas usando múltiplos propulsores tendo forte fluxo radial, possivelmente aumentado por montagem de placa defletora

geralmente horizontal, com fluxo oxidante que aumenta geralmente ascendentemente de uma alimentação próxima à porção inferior do vaso de reação, apesar de que mistura de retorno considerável de fluxo oxidante pode ocorrer em cada zona de agitação verticalmente disposta e que alguma
5 mistura de retorno do fluxo oxidante pode ocorrer entre zonas de agitação adjacentes verticalmente dispostas). Isto é, quando um gradiente existe na pressão e/ou fração molar de oxigênio molecular na fase gasosa do meio primário de reação, verificou-se que é desejável criar um gradiente similar na demanda química para o oxigênio dissolvido pelos meios descritos aqui.

10 Um meio preferido de fazer com que STR de oxigênio local varie é controlar as localizações da alimentação do composto oxidável e controlar a mistura da fase líquida do meio primário de reação para controlar gradientes na concentração de composto oxidável de acordo com outras descrições da presente invenção. Outros meios usados para fazer com que a
15 STR de oxigênio local varie incluem causar uma variação na atividade de reação causando uma variação da temperatura local e alterando a mistura local do catalisador e componentes solventes (por exemplo, introduzindo um gás adicional para causar resfriamento evaporativo em uma porção particular do meio primário de reação e adicionando uma corrente de solvente contendo
20 uma maior quantidade de água para diminuir a atividade em uma porção particular do meio primário de reação).

Quando o reator de oxidação tem uma configuração reator-em-reator, da forma descrita anteriormente com relação às figuras 12-14, prefere-se que os gradientes de concentração, gradientes de temperatura e gradientes
25 de STR de oxigênio descritos aqui com referência às figuras 17-18 se apliquem à porção do meio de reação localizada dentro do reator externo e fora do reator interno (por exemplo, meio de reação 220a na figura 12).

Referindo-se novamente às figuras 1-27, oxidação é preferivelmente realizada no reator de coluna de bolhas em condições que são

acentuadamente diferentes de acordo com as modalidades preferidas aqui descritas, dos reatores de oxidação convencionais. Quando o reator de coluna de bolhas é usado para realizar a oxidação parcial em fase líquida de paraxileno a ácido tereftálico bruto (CTA) de acordo com as modalidades preferidas aqui descritas, os perfis espaciais da 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 preferidas, relativamente baixas contribuem para a formação de partículas de CTA com propriedades únicas e vantajosas.

10 As figuras 28A e 28B ilustram partículas base de CTA produzidas de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 28A mostra as partículas base de CTA em amplificação de 500 vezes, enquanto que a figura 28B amplifica uma das partículas base de CTA e mostra a partícula em amplificação de 2.000 vezes. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 28B, cada partícula base de CTA é tipicamente formada de um grande número de subpartículas de CTA pequenas e aglomeradas dando, desta forma, à partícula base de CTA uma área superficial relativamente alta, alta porosidade, baixa densidade e boa dissolubilidade. A menos que de outra forma especificado, as várias propriedades do CTA inventivo, descrito a seguir, são medidas usando uma amostra representativa do CTA, onde a amostra representativa pesa pelo menos 1 grama e/ou é formada de pelo menos 10.000 partículas individuais de CTA. As partículas base de CTA 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 micron e acima de tudo preferivelmente na faixa de 2 a 5 microns. A área superficial

relativamente alta das partículas base de CTA ilustradas nas figuras 28A e 28B, podem ser quantificadas usando um método de medição da área superficial Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferivelmente, as partículas base de CTA têm uma superfície BET média de pelo menos cerca de 0,6 metro quadrado por grama (m^2/g). Mais preferivelmente, as partículas base de CTA 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 base de CTA têm uma área superficial BET média na faixa de 0,9 a 2 m^2/g . As propriedades físicas (por exemplo, tamanho de partícula, área superficial BET, porosidade e dissolubilidade) das partículas base de CTA formadas pelo processo de oxidação otimizado de uma modalidade preferida da presente invenção permitem a purificação das partículas de CTA por métodos mais efetivos e/ou econômicos, da forma descrita em detalhes adicionais a seguir com relação à figura 31.

Os valores de tamanho de partícula médio fornecidos anteriormente foram determinados usando microscopia de luz polarizada e análise de imagem. O equipamento empregado na análise do tamanho de partícula incluiu um microscópio ótico Nikon E800 com uma objetiva 4x Plan Flour N.A. 0,13, uma câmera digital Spot RTTM e um computador pessoal que corre o software de análise de imagem Image Pro PlusTM V4.5.0,19. O método de análise de tamanho de partícula incluiu as seguintes principais etapas: (1) dispersar o CTA em pó em óleo mineral; (2) preparar uma tira microscópica/lâmina microscópica da dispersão; (3) examinar a lâmina usando microscopia de luz polarizada (condição de polares cruzados - partículas aparecem como objetos brilhantes no fundo preto); (4) capturar diferentes imagens para cada preparação de amostra (tamanho do campo = 3 x 2,25 mm; tamanho do pixel = 1,84 microns/pixel); (5) realizar análise de imagem com software Image Pro PlusTM; (6) exportar as medições de partícula para uma planilha; e (7) realizar caracterização estatística na

planilha. A etapa (5) de “realizar análise de imagem com software Image Pro Plus™” incluiu as subetapas de: (a) ajustar o limiar da imagem para detectar partículas brancas no fundo preto; (b) criar uma imagem binária; (c) correr um filtro aberto de passagem única para filtrar ruído de pixel; (d) medir todas as partículas na imagem; e (e) registrar o diâmetro médio medido para cada partícula. O software Image Pro Plus™ define o diâmetro médio das partículas individuais como o número médio de comprimento de diâmetros de uma partícula medido em 2 graus de intervalo e passando através do centróide da partícula. A etapa 7 de “realizar caracterização estatística na planilha” compreende calcular o tamanho de partícula médio ponderado em peso como se segue. O volume de cada uma das n partículas em uma amostra é calculado como se elas fossem esféricas usando $\pi/6 * d_i^3$; multiplicando o volume de cada partícula vezes seu diâmetro para encontrar $\pi/6 * d_i^4$; somando para todas as partículas na amostra dos valores de $\pi/6 * d_i^4$; somando os volumes de todas as partículas na amostra; e calculando o diâmetro de partícula médio ponderado em volume como a soma para todas as n partículas na amostra de $(\pi/6 * d_i^4)$ dividido pela soma para todas as n partículas na amostra de $(\pi/6 * d_i^3)$. Da forma aqui usada, “tamanho de partícula médio” refere-se ao tamanho de partícula médio ponderado em volume determinado de acordo com o método de teste descrito anteriormente; e também é 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 os tamanhos de partícula para as quais várias frações do volume total da amostra são menores. Por exemplo, $D(v,0,1)$ é o tamanho de partícula para o qual 10 por cento do volume total da amostra é menor e 90 por cento é maior; $D(v,0,5)$ é o tamanho de partícula para o qual metade do volume da amostra é maior e metade é

menor; $D(v,0,9)$ é o tamanho de partícula para o qual 90 por cento 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 o “espalhamento do tamanho de partícula”; e a etapa 7 compreende
5 calcular o valor do espalhamento do tamanho de partícula dividido por $D(4,3)$, que é aqui definido como o “espalhamento relativo do tamanho de partícula.”

Além disso, prefere-se que o $D(v,0,1)$ das partículas de CTA, da forma medida anteriormente, seja na faixa de cerca de 5 a cerca de 65
10 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. Prefere-se que o $D(v,0,5)$ das partículas de CTA da forma medida anteriormente seja 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
15 70 microns. Prefere-se que o $D(v,0,9)$ das partículas de CTA da forma medida anteriormente seja 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. Prefere-se que o espalhamento relativo do tamanho de partícula seja na faixa de cerca de 0,5 a
20 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 da área superficial BET fornecidos anteriormente foram medidos em um Micromeritics ASAP2000 (disponível por Micromeritics Instrument Corporation da Norcross, GA). Na primeira etapa
25 do processo de medição, 2 a 4 gramas de amostra das partículas foram pesadas e secas em vácuo a 50°C . A amostra foi então colocada no coletor de gás de análise e resfriada para 77K (-196°C). Uma isoterma de adsorção de nitrogênio foi medida em um mínimo de 5 pressões de equilíbrio expondo a amostra a volumes conhecidos de gás nitrogênio e medindo o declínio da

pressão. As pressões de equilíbrio foram apropriadamente na faixa de $P/P_0 = 0,01-0,20$, onde P é pressão no equilíbrio e P_0 é pressão de vapor do nitrogênio líquido a 77K (-196°C). A isoterma resultante foi então disposta em gráfico de acordo com a seguinte equação BET:

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

5 onde V_a é volume de gás adsorvido pela amostra em P , V_m é 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 e C foram determinados. V_m foi então convertido a uma área superficial usando a área transversal de nitrogênio a 77K (-196°C) por:

$$10 \quad A = \sigma \frac{V_m}{RT}$$

onde σ é área transversal de nitrogênio a 77K (-196°C), T é 77K (-196°C) e R é a constante do gás.

Da forma insinuada anteriormente, o CTA produzido pelo melhor sistema de oxidação primário aqui descrito apresenta propriedades de
15 dissolução superiores em função do CTA convencional preparado 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 seguinte descrição remete à maneira em que a taxa de dissolução de CTA pode ser quantificada.

20 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. Da forma aqui usada, um método de medição denominado o “teste de dissolução cronometrado” é definido como se segue. Uma pressão ambiente de cerca de 0,1 megapascal é usada em todo o teste de
25 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 completamente equilibrados termicamente

nesta temperatura antes de ser testado e não há nenhum aquecimento ou resfriamento apreciável do béquer ou seus conteúdos durante o período de tempo de dissolução. Uma porção do solvente de grau analítico HPLC recém preparado de tetraidrofurano (>99,9 por cento de pureza), daqui em diante

5 THF, medindo 250 gramas é colocada em um béquer de vidro de 400 mililitros de forma alta de KIMAX limpo (Kimble® número do catálogo 14020, Kimble/Kontes, Vineland, NJ), que não é isolado, de lado macio e, no geral, na forma cilíndrica. Uma barra de agitação magnética revestida com Teflon (VWR número do catálogo 58948-230, cerca de 1 polegada de

10 comprimento com 3/8 polegada de diâmetro, seção transversal octogonal, VWR International, West Chester, PA 19380) é colocada em um béquer, onde ela naturalmente se assenta no fundo. A amostra é agitada usando um agitador magnético de 15 multipontos Variomag® (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemanha) em um ajuste de 800 revoluções por minuto.

15 Esta agitação começa não mais que 5 minutos antes da adição de sólidos e continua estavelmente por pelo menos 30 minutos depois da adição dos sólidos. Uma amostra sólida dos particulados de TPA bruto ou purificado que somam para 250 miligramas é pesada em uma panela de pesagem de amostra não pegajosa. Em um tempo de partida designado como $t=0$, os sólidos

20 pesados são vertidos todos de uma só vez no THF agitado e um cronômetro é iniciado simultaneamente. Adequadamente feito, o THF muito rapidamente umedece os sólidos e forma uma pasta fluida bem agitada diluída em 5 segundos. Subseqüentemente, amostras desta mistura são obtidas nos seguintes tempos, medidos em minutos de $t=0$: 0,08, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00,

25 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00, 15,00 e 30,00. Cada amostra pequena é extraída da mistura bem agitada diluída usando uma seringa descartável nova (Becton, Dickinson e Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Imediatamente mediante a extraída do béquer, aproximadamente 2 mililitros de amostra líquida clara são rapidamente

descarregados através do filtro de seringa não usado novo (25 mm de diâmetro, 0,45 micron, Gelman GHP Acrodisc GF®, Pall Corporation, East Hills, NY 11548) em um frasco de amostra de vidro rotulado novo. A duração de cada preenchimento de seringa, colocação do filtro e descarga em um frasco de amostra é exatamente menos que cerca de 5 segundos e este intervalo é apropriadamente iniciado e finalizado em cerca de 3 segundos em ambos os lados de cada tempo de amostragem alvo. Em cerca de cinco minutos de cada preenchimento, os frascos de amostra são tampados e mantidos a temperatura aproximadamente constante até a realização da seguinte análise química. Depois que a amostra final é extraída em um tempo de 30 minutos depois de $t=0$, toda as dezesseis amostras são analisadas para a quantidade de TPA dissolvido usando um método HPLC-DAD, no geral, da forma descrita em qualquer lugar nesta descrição. Entretanto, no presente teste, os padrões de calibração e os resultados reportados são ambos baseados em miligramas de TPA dissolvido por grama de solvente THF (daqui em diante “ppm em THF”). Por exemplo, se todos os 250 miligramas de sólidos forem TPA muito puro e se esta quantidade total completamente dissolvida nos 250 gramas de THF solvente antes que uma amostra particular fosse extraída, a concentração medida exatamente seria cerca de 1.000 ppm em THF.

Quando CTA de acordo com a presente invenção é submetido ao teste de dissolução cronometrado descrito anteriormente, prefere-se que uma amostra extraída em um minuto depois de $t=0$ dissolva a uma concentração de pelo menos cerca de 500 ppm em THF, mais preferivelmente a pelo menos 600 ppm em THF. Para uma amostra extraída em dois minutos depois de $t=0$, prefere-se que o CTA de acordo com a presente invenção dissolva a uma concentração de pelo menos cerca de 700 ppm em THF, mais preferivelmente a pelo menos 750 ppm em THF. Para uma amostra extraída em quatro minutos depois de $t=0$, prefere-se que o CTA de acordo com a

presente invenção, dissolva a uma concentração de pelo menos cerca de 840 ppm em THF, mais preferivelmente a pelo menos 880 ppm em THF.

Verificou-se que um modelo de crescimento exponencial negativo relativamente simples é usado para descrever a dependência do tempo de todo o conjunto de dados de um completo teste de dissolução cronometrado, a despeito da complexidade das amostras particuladas e do processo de dissolução. A forma da equação, daqui em diante o “modelo de dissolução cronometrado,” é como se segue:

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

10 t = tempo em unidades de minutos;

S = solubilidade, em unidades de ppm em THF, em tempo t ;

\exp = função exponencial na base do logaritmo natural de 2;

A, B = constantes da análise de regressão em unidades de ppm em THF, onde A diz respeito principalmente a rápida dissolução das menores partículas em tempos muito curtos e onde a soma de $A + B$ diz respeito principalmente à quantidade total de dissolução próxima da extremidade do período de teste especificado; e

C = uma constante de tempo da análise de regressão em unidades de minutos recíprocos.

20 As constantes da análise de regressão são ajustadas para minimizar a soma dos quadrados dos erros entre os pontos de dados reais e os valores do modelo correspondente, cujo método é comumente denominado um ajuste dos “mínimos quadrados”. Um pacote de software preferido para executar esta regressão de dados é JMP Release 5.1.2 (SAS Institute Inc.,
25 JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC 27513).

Quando o CTA produzido de acordo com a presente invenção é testado com o teste de dissolução cronometrado e ajustado para o modelo de dissolução cronometrado descrito anteriormente, prefere-se que o CTA tenha uma constante de tempo “ C ” maior que cerca de 0,5 minutos recíprocos, mais

preferivelmente maior que cerca de 0,6 minutos recíprocos e acima de tudo preferivelmente maior que 0,7 minutos recíprocos.

As figuras 29A e 29B ilustram uma partícula de CTA convencional preparada por um processo de oxidação em alta temperatura convencional em um reator de tanque agitado contínuo (CSTR). A figura 29A mostra a partícula de CTA convencional em amplificação de 500 vezes, enquanto que a figura 20B amplifica e mostra a partícula de CTA em amplificação de 2.000 vezes. Uma comparação visual das partículas inventivas de CTA ilustrada nas figuras 28A e 28B e a partícula de CTA convencional ilustrada nas figuras 29A e 29B 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. De fato, o CTA convencional representado nas figuras 29A e 29B tem um tamanho de partícula médio de cerca de 205 microns e uma área superficial BET de cerca de 0,57 m²/g.

A figura 30 ilustra um processo convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). No processo de PTA convencional, paraxileno é parcialmente oxidado em um reator de oxidação primário de alta temperatura agitado mecanicamente 700. uma pasta fluida compreendendo CTA é extraída do reator 700 e então purificada em um sistema de purificação 702. O produto PTA do sistema de purificação 702 é introduzido em um sistema de separação 706 para separar e secar as partículas de PTA. O sistema de purificação 702 representa uma grande parcela dos custos associados à produção de partículas de PTA por métodos convencionais. O sistema de purificação 702, no geral, inclui um sistema de adição/troca de água 708, um sistema 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 porção substancial do licor-mãe é deslocado com água. Depois da adição de água, a pasta fluida de água/CTA é introduzida no sistema de dissolução

710 onde a mistura de água/CTA é aquecida até que as partículas de CTA completamente se dissolvam na água. Depois da dissolução de CTA, a solução CTA-em-água é submetida a hidrogenação no sistema de hidrogenação 712. O efluente hidrogenado do sistema de hidrogenação 712 é
5 então submetido a três etapas de cristalização nos vasos de cristalização 704a,b,c, seguido por separação de PTA no sistema de separação 706.

A figura 31 ilustra um melhor processo para produzir PTA empregando um reator de oxidação primário 800a e um reator de oxidação secundário 800b. Na configuração ilustrada na figura 31, uma pasta fluida
10 inicial é produzida a partir do reator de oxidação primário 800a e daí em diante submetida a purificação em um sistema de purificação 802, do qual o reator de oxidação secundário 800b é parte. a pasta fluida inicial extraída do reator de oxidação primário 800a preferivelmente compreende partículas de CTA sólidas e um licor-mãe líquido. Tipicamente, a pasta fluida inicial pode
15 conter na faixa de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso de partículas de CTA sólidas, com o equilíbrio sendo licor-mãe líquido. As partículas de CTA sólidas presentes na pasta fluida inicial extraída do reator de oxidação primário 800a tipicamente contêm pelo menos cerca de 400 ppm em peso de 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), mais tipicamente pelo menos cerca de 800
20 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.

O sistema de purificação 802 recebe a pasta fluida inicial extraída do reator de oxidação primário 800a e reduz a concentração de 4-CBA e outras impurezas presentes no CTA. Um pasta fluida mais
25 pura/purificada é produzida a partir do sistema de purificação 802 e é submetida a separação e secagem em um sistema de separação 804 para, desta forma, produzir partículas de ácido tereftálico mais puras 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 inclui um reator de oxidação secundário 800b, um sistema de troca de licor 806, um digestor 808 e um cristalizador único 810. No reator de oxidação secundário 800b, a pasta fluida inicial é submetida a oxidação em uma temperatura e pressão que são aproximadamente iguais à temperatura e pressão no reator de oxidação primário 800a. No sistema de troca de licor 806, pelo menos cerca de 50 por cento em peso do licor-mãe presente na pasta fluida inicial extraída do reator de oxidação secundário 800b é substituído por um solvente de substituição recém preparado para, desta forma, fornecer uma pasta fluida trocada por solvente compreendendo partículas de CTA e o solvente de substituição. a pasta fluida trocada por solvente que sai do sistema de troca de licor 806 é introduzida no digestor 808. No digestor 808, uma reação de oxidação secundária é realizada em temperaturas ligeiramente maiores que as usadas no reator de oxidação primário 800a.

Da forma discutida anteriormente, a grande área superficial, pequeno tamanho de partícula e baixa densidade das partículas de CTA produzidas no reator de oxidação primário 800a faz com que certas impurezas sejam aprisionadas nas partículas de CTA para se tornar disponível para oxidação no digestor 808 sem requerer completa dissolução das partículas de CTA no digestor 808. Assim, a temperatura no digestor 808 pode ser inferior que muitos processos similares da tecnologia 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 800a, mais preferivelmente cerca de 20 a cerca de 80°C maior que a temperatura de oxidação primária no reator 800a e acima de

tudo preferivelmente 30 a 50°C maior que a temperatura de oxidação primária no reator 800a. 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 5 190 a 210°C. O produto purificado do digestor 808 requer somente uma única etapa de cristalização no cristalizador 810 antes da separação no sistema de separação 804. Técnicas de oxidação/digestão secundárias adequadas são discutidas em mais detalhe no pedido de patente U.S. No. 2005/0065373, cuja descrição está expressamente aqui incorporada pela referência.

10 Ácido tereftálico (por exemplo, PTA) produzido pelo sistema ilustrado na figura 31 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 cerca de 60 a 200 microns. As partículas de 15 PTA preferivelmente têm uma área superficial BET menor que cerca de 0,25 m²/g, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,005 a cerca de 0,2 m²/g e acima de tudo preferivelmente na faixa de cerca de 0,01 a 0,18 m²/g. PTA produzido pelo sistema ilustrado na figura 31 é adequado para uso como uma matéria-prima no preparo de PET. Tipicamente, PET é produzido por meio de 20 esterificação de ácido tereftálico com etileno glicol, seguido de policondensação. Preferivelmente, ácido tereftálico produzido por uma modalidade da presente invenção é empregado como uma alimentação ao processo PET do reator de tubulação descrito no pedido de patente U.S. No. de série 10/013.318 depositado em 7 de dezembro de 2001, cuja descrição 25 está aqui incorporada pela referência.

Partículas de CTA com a morfologia preferida aqui descritas são particularmente usadas no processo de digestão oxidativa descrito anteriormente para redução do teor de 4-CBA. Além do mais, estas partículas preferidas de CTA fornecem vantagens em uma ampla faixa de outros pós-

processos que envolvem dissolução e/ou reação química das partículas. Estes pós processos adicionais incluem, mas sem limitações, reação com pelo menos um composto contendo hidroxila para formar compostos de éster, especialmente a reação de CTA com metanol para formar tereftalato de dimetila e ésteres de impureza; reação com pelo menos um diol para formar compostos de monômero e/ou polímero de éster, especialmente a reação de CTA com etileno glicol para formar tereftalato de polietileno (PET); e dissolução completa ou parcial nos solventes, incluindo, mas sem limitações, água, ácido acético e N-metil-2-pirrolidona, que pode incluir processamento adicional, incluindo, mas sem limitações, reprecipitação de um ácido tereftálico mais puro e/ou redução química seletiva de grupos carbonila a não ser grupos de ácido carboxílico. Notavelmente incluído está a dissolução substancial de CTA em um solvente compreendendo água acoplado a hidrogenação parcial que reduz a quantidade de aldeídos, especialmente 4-CBA, fluorenonas, fenonas, e/ou antraquinonas.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, a pureza da porção solvente da alimentação de reator de coluna de bolhas (isto é, a “alimentação de solvente”) e a pureza da porção do composto oxidável da alimentação de reator de coluna de bolhas (isto é, a “alimentação do composto oxidável”) são controladas em certas faixas especificadas a seguir. Juntamente com outras modalidades da presente invenção, isto possibilita que a pureza da fase líquida e, se presente, da fase sólida e da fase de pasta fluida combinada (isto é, sólida mais líquida) do meio de reação de reator de coluna de bolhas seja controlada em certas faixas preferidas, salientadas a seguir.

Com relação à alimentação de solvente, sabe-se oxidar um composto oxidável(s) em um reator/zona de reator de coluna de bolhas para produzir um ácido policarboxílico, em que a alimentação de solvente introduzida no meio de reação é uma mistura de ácido acético de pureza analítica e água, freqüentemente empregada em escala laboratorial e escala

piloto. Igualmente, sabe-se conduzir reator de coluna de bolhas em que o solvente (isto é, líquido inicial) que sai do meio de reação é separado do ácido policarboxílico produzido (isto é, sólido essencial) e então recirculado de volta para o reator/zona de reator de coluna de bolhas como solvente de alimentação, principalmente por razões de custo de fabricação. Esta recirculação de solvente faz com que certas impurezas de alimentação e subprodutos de processo se acumulem com o tempo no solvente reciclado. São conhecidos vários meios na tecnologia para ajudar a purificar o solvente reciclado antes da reintrodução no meio de reação. No geral, um maior grau de purificação do solvente reciclado leva ao custo de fabricação significativamente maior que um menor grau de purificação por meios similares. Uma modalidade da presente invenção diz respeito ao entendimento e definição das faixas preferidas de um grande número de impurezas na alimentação de solvente, muitas das quais foram até então consideradas amplamente benignas, de maneira a encontrar um equilíbrio ideal entre custo de fabricação global e pureza do produto global.

“Alimentação de solvente recirculado” é definida como alimentação de solvente que foi previamente parte de um meio de reação submetido a reator de coluna de bolhas em uma zona/reator de coluna de bolhas e saiu da zona/reator de coluna de bolhas como parte do produto da pasta fluida inicial. Por exemplo, alimentação de solvente recirculado para um meio de reação de oxidação parcial para oxidar para-xileno para formar TPA é solvente que originalmente formou parte do meio de reação de oxidação parcial, foi removido do meio de reação como uma fase líquida de uma pasta fluida de TPA, foi separado da massa de TPA mais sólida e então retornou para o meio de reação de oxidação parcial. Da forma descrita anteriormente, tal alimentação de solvente recirculado é propensa a acumular todos os tipos de impurezas indesejáveis, a menos que etapas específicas de processos auxiliares sejam fornecidas para a purificação do solvente, em custo capital e

operacional considerável. Por razões econômicas, prefere-se que pelo menos cerca de 20 por cento em peso da alimentação de solvente para o meio primário de reação da presente invenção seja solvente reciclado, mais preferivelmente pelo menos cerca de 40 por cento em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 por cento em peso e acima de tudo preferivelmente pelo menos 90 por cento em peso. Por razões de inventário de solvente e de tempo em corrente na unidade de fabricação, prefere-se que as porções de solvente reciclado passem através do meio primário de reação pelo menos uma vez por dia de operação, mais preferivelmente pelo menos uma vez por dia por pelo menos sete dias consecutivos de operação e acima de tudo preferivelmente pelo menos uma vez por dia por pelo menos 30 dias consecutivos de operação.

Verificou-se que, por razões de atividade de reação e por consideração de impurezas metálicas deixadas no produto ácido policarboxílico, as concentrações de metais multivalentes selecionados na alimentação de solvente recirculado são preferivelmente nas faixas especificadas imediatamente 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 molibdênio 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 também estão tipicamente presentes no solvente reciclado, no geral variando em níveis inferiores em proporção a um ou mais dos seguintes metais listados anteriormente. O controle dos metais listados anteriormente nas faixas preferidas manterá outras impurezas metálicas em níveis adequados.

Estes metais podem surgir como impurezas em qualquer uma das alimentações de processos de entrada (por exemplo, em composto oxidável, solvente, oxidante e compostos catalisadores de entrada). Alternativamente, os metais podem surgir como produtos de corrosão de qualquer uma das unidades de processo que entram em contato com o meio de reação e/ou em contato com o solvente reciclado. Os meios de controlar os metais nas faixas de concentração descritas incluem especificação e monitoramento apropriados da pureza de várias alimentações e o uso apropriado dos 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 ricos em molibdênio.

Verificou-se também faixas preferidas para compostos aromáticos selecionados na alimentação de solvente recirculado. Estes incluem compostos aromáticos tanto precipitados quanto dissolvidos no solvente reciclado.

Surpreendentemente, mesmo produto precipitado (por exemplo, TPA) de uma oxidação parcial de para-xileno, é um contaminante para ser gerenciado no solvente reciclado. Em virtude de existirem faixas

surpreendentemente preferidas para os níveis de sólidos no meio primário de reação, qualquer produto precipitado na alimentação de solvente diretamente subtrai da quantidade de composto oxidável que pode ser alimentado concerto. Além disso, descobriu-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 por precipitação, levando a característica indesejável nas operações a jusante (por exemplo, filtração do produto, lavagem do 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 recirculação é que estes freqüentemente contêm níveis muito altos de impurezas precipitadas, quando comparadas a concentrações de impureza no volume dos sólidos nas pastas fluidas de TPA a partir das quais muito do solvente reciclado é obtido. Possivelmente, os níveis elevados de impurezas observados em sólidos suspensos no solvente reciclado podem dizer respeito a tempos de nucleação para precipitação de certas impurezas do solvente reciclado e/ou ao resfriamento do solvente reciclado, seja intencional ou em virtude de perdas ambientais. Por exemplo, concentrações de 2,6-dicarboxifluorenona altamente coloridas e indesejáveis foram observadas em níveis mais elevados em sólidos presentes no solvente reciclado a 80°C que foram observados em sólidos de TPA separados do solvente reciclado a 160°C. Similarmente, foram observadas concentrações de ácido isoftálico em níveis muito mais altos em sólidos presentes no solvente reciclado comparado aos níveis observados em sólidos de TPA do meio primário de reação. Exatamente como as impurezas precipitadas específicas aprisionadas no solvente reciclado se comportam quando reintroduzidas no meio primário de reação parece variar. Isto depende talvez da solubilidade relativa da impureza na fase líquida do meio primário de reação, talvez de como a impureza precipitada é disposta em camadas nos sólidos precipitados

e talvez da taxa local de precipitação de TPA onde o sólido é basicamente reaprisionado no meio primário de reação. Assim, observou-se que ele é usado para controlar o nível de certas impurezas no solvente reciclado, da forma descrita a seguir, independente se estas impurezas estão presentes no solvente reciclado na forma dissolvida ou são particulados aprisionados nele.

A quantidade de sólidos precipitados presentes no solvente reciclado é determinada por um método gravimétrico como se segue. Uma amostra representativa é extraída do solvente fornecido ao meio primário de reação enquanto que o solvente flui em um conduto em direção ao meio primário de reação. Um tamanho de amostra usado é cerca de 100 gramas capturados em um recipiente de vidro tendo cerca de 250 mililitros do volume interno. Antes de ser liberado para pressão atmosférica, mas ainda em fluxo contínuo em direção ao recipiente da amostra, o solvente é resfriado a menos que 100°C; este resfriamento é de maneira a limitar a evaporação do solvente durante o curto intervalo antes de ser fechado por vedação no recipiente de vidro. Depois que a amostra é capturada a pressão atmosférica, o recipiente de vidro é fechado por vedação imediatamente. Então a amostra é resfriada naturalmente a cerca de 20°C envolta ao mesmo tempo por ar a cerca de 20°C e sem convecção forçada. Depois de alcançar cerca de 20°C, a amostra é mantida nesta condição por pelo menos cerca de 2 horas. Então, o recipiente selado é agitado vigorosamente até que uma distribuição visivelmente uniforme de sólidos fosse obtida. Imediatamente em seguida, uma barra de agitação magnética é adicionada ao recipiente da amostra e girado em velocidade suficiente para manter distribuição efetivamente uniforme dos sólidos. Uma alíquota de 10 mililitros do líquido misturado com sólidos suspensos é extraída com pipeta e pesada. Então o volume da fase líquida desta alíquota é separado por filtração a vácuo, ainda a cerca de 20°C e efetivamente sem perda de sólidos. Os sólidos úmidos filtrados desta alíquota são então secos, efetivamente sem sublimação de sólidos e estes sólidos secos

são pesados. A razão do peso dos sólidos secos para o peso da alíquota original da pasta fluida é a fração de sólidos, tipicamente expressa na forma de porcentagem e referida daqui em diante como a quantidade de “sólidos precipitados a 20°C” na alimentação de solvente.

5 Verificou-se que compostos aromáticos dissolvidos na fase líquida do meio de reação e compreendendo ácidos carboxílicos aromáticos que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico, ácido benzóico, ácido ftálico, 2,5,4'-tricarboxibifenila) são componentes surpreendentemente perniciosos. Embora estes compostos sejam
10 muito reduzidos na atividade química no meio de reação em questão, comparados aos compostos aromáticos tendo grupos hidrocarbila não aromáticos, verificou-se que estes compostos, todavia, se submetem a inúmeras reações prejudiciais. Assim, é vantajoso controlar o teor destes compostos em faixas preferidas na fase líquida do meio de reação. Isto leva a
15 faixas preferidas de compostos seletos na alimentação de solvente recirculado e também a faixas preferidas de precursores seletos na alimentação de composto oxidável.

 Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico (TPA), verificou-se que a impureza 2,7-
20 dicarboxifluorenona (2,7-DCF) altamente colorida e indesejável é virtualmente indetectável no meio de reação e produto removido quando compostos aromáticos meta-substituídos estão em níveis muito baixos no meio de reação. Verificou-se que quando impureza de ácido isoftálico está presente em níveis crescentes na alimentação de solvente, a formação de 2,7-
25 DCF aparece em proporção quase direta. Verificou-se também que quando impureza de meta-xileno está presente na alimentação de para-xileno, a formação de 2,7-DCF novamente aparece em proporção quase direta. Além disso, mesmo se a alimentação de solvente e alimentação de composto oxidável forem desprovidas de compostos aromáticos meta-substituídos,

verificou-se que algum ácido isoftálico é formado durante uma oxidação parcial típica de para-xileno muito puro, particularmente quando ácido benzóico está presente na fase líquida do meio de reação. Este ácido isoftálico auto gerado pode, devido a sua maior solubilidade que TPA no solvente compreendendo ácido acético e água, estabelecer 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 de composto oxidável e a taxa de auto criação de ácido isoftálico no meio de reação são todas apropriadamente consideradas em equilíbrio uma com a outra e em equilíbrio com qualquer uma das reações que consomem ácido isoftálico. Descobriu-se que o ácido isoftálico se submete a reações de consumo adicionais além da formação de 2,7-DCF, da forma discutida a seguir. Além do mais, verificou-se que existem outros pontos a se considerar no estabelecimento de faixas para espécies aromáticas meta-substituídas na oxidação parcial de para-xileno a TPA. Outras impurezas altamente coloridas e indesejáveis, tal como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), parecem imensamente dizer respeito a espécies aromáticas para-substituídas dissolvidas, que estão sempre presentes com alimentação de para-xileno a uma oxidação em fase líquida. Assim, a supressão de 2,7-DCF é mais bem considerada em perspectiva com o nível de outras impurezas coloridas produzidas.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno a TPA, verificou-se que a formação de ácido trimelítico aumenta uma vez que os níveis de ácido isoftálico e ácido ftálico aumentam no meio de reação. Ácido trimelítico é um ácido carboxílico trifuncional 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 para níveis baixos e, assim, ácido trimelítico deve ser controlado para níveis baixos em TPA purificado. Além de levar a ácido trimelítico, a

presença de espécies meta-substituídas e orto-substituídas no meio de reação também dá origem a outros ácidos tricarbóxicos (por exemplo, 1,3,5-tricarboxibenzeno). Além do mais, a maior presença de ácidos tricarbóxicos no meio de reação aumenta a quantidade de formação de ácido tetracarboxílico (por exemplo, 1,2,4,5-tetracarboxibenzeno). O controle da produção somada de todos os ácidos carboxílicos aromáticos tendo mais que dois grupos de ácidos carboxílicos é um fator no estabelecimento dos níveis preferidos de espécies meta-substituídas e orto-substituídas na alimentação de solvente recirculado, na alimentação de composto oxidável e no meio de reação de acordo com a presente invenção.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno a TPA, verificou-se que maiores níveis na fase líquida do meio de reação de vários ácidos carboxílicos aromáticos dissolvidos que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos levam a maior produção de monóxido de carbono e dióxido de carbono. Esta maior produção de óxidos de carbono representa uma perda de rendimento tanto de oxidante quanto do composto oxidável, uma vez que muitos dos ácidos carboxílicos aromáticos coproduzidos, por um lado, podem ser vistos como impurezas, por outro lado também têm valor comercial. Assim, a remoção apropriada de ácidos carboxílicos relativamente solúveis que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos de solvente de recirculação tem um valor econômico na prevenção de perda de rendimento do composto oxidável e de oxidante, além da supressão da produção de impurezas altamente indesejáveis, tais como várias fluorenonas e ácido trimelítico.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno a TPA, verificou-se que a formação de 2,5,4'-tricarbóxicobifenila é aparentemente inevitável. O 2,5,4'-tricarbóxicobifenila é um ácido tricarbóxico aromático formado pelo acoplamento de dois anéis aromáticos, talvez pelo acoplamento de uma espécie para-substituída aromática com um radical arila,

talvez um radical arila formado por descarboxilação ou descarbonilação de uma espécie aromática para-substituída. Felizmente, o 2,5,4'-tricarboxibifenila é tipicamente produzido em níveis inferiores que o ácido trimelítico e não leva normalmente a dificuldades significativamente maiores com ramificação de moléculas de polímero durante a produção de PET. Entretanto, verificou-se que níveis elevados de 2,5,4'-tricarboxibifenila em um meio de reação compreendendo oxidação de alquilas aromáticos de acordo com modalidades preferidas da presente invenção, leva a maiores níveis de 2,6-DCF altamente colorido e indesejável. O maior 2,6-DCF é possivelmente criado a partir do 2,5,4'-tricarboxibifenila pelo fechamento do anel com perda de uma molécula de água, embora o mecanismo exato de reação não seja conhecido com certeza. Se 2,5,4'-tricarboxibifenila, que é mais solúvel no solvente compreendendo ácido acético e água que o TPA, estabelecer naturalmente muito alto no solvente reciclado, taxas de conversão para 2,6-DCF podem se tornar inaceitavelmente grandes.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno a TPA, verificou-se que ácidos carboxílicos aromáticos que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico) geralmente levam a supressão branda da atividade química do meio de reação quando presente na fase líquida em concentração suficiente.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno a TPA, verificou-se que precipitação é muito freqüente não ideal (isto é não equilíbrio) com relação às concentrações relativas de diferentes espécies químicas na fase sólida e na fase líquida. Talvez, isto é em virtude de a taxa de precipitação ser muito rápida nas taxas de reação espaço-tempo aqui preferidas, levando a co-precipitação não ideal de impurezas, ou mesmo oclusão. Assim, quando deseja-se limitar a concentração de certas impurezas (por exemplo, ácido trimelítico e 2,6-DCF) em TPA bruto, devido à configuração das unidades de operação a jusante, é preferível controlar sua

concentração na alimentação de solvente, bem como sua taxa de produção no meio de reação.

Por exemplo, verificou-se que compostos de benzofenona (por exemplo, 4,4'-dicarboxibenzofenona e 2,5,4'-tricarboxibenzofenona) preparados durante a oxidação parcial de para-xileno, têm efeitos indesejáveis em um meio de reação de PET mesmo embora compostos de benzofenona não sejam tão altamente coloridos em TPA per se quanto as fluorenas e antraquinonas. Desta maneira, é desejável limitar a presença de benzofenonas e selecionar precursores no solvente reciclado e na alimentação de composto oxidável. Além disso, verificou-se que a presença de níveis elevados de ácido benzóico, seja misturado no solvente reciclado ou formado no meio de reação, leva a elevadas taxas de produção de 4,4' -dicarboxibenzofenona.

Em revisão, verificou-se e suficientemente quantificaram um surpreendente arranjo de reações para compostos aromáticos que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos que estão presentes na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno a TPA. Recapitulando apenas o caso de ácido benzóico simples, verificou-se que maiores níveis de ácido benzóico no meio de reação de certas modalidades da presente invenção levam a produção muito maior do ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente colorido e indesejável, a níveis muito maiores de 4,4'-dicarboxibifenila, a níveis maiores de 4,4'-dicarboxibenzofenona, a uma supressão branda de atividade química da oxidação de para-xileno pretendida e a maiores níveis de óxidos de carbono e concomitante perdas de rendimento. Verificou-se que maiores níveis de ácido benzóico no meio de reação também levam a maior produção de ácido isoftálico e ácido ftálico, cujos níveis são desejavelmente controlados em faixas inferiores de acordo com aspectos similares da presente invenção. O número e importância das reações que envolvem ácido benzóico são talvez ainda mais surpreendentes, uma vez que alguns inventores recentes contemplaram o uso de ácido benzóico no lugar de ácido acético como um

componente primário do solvente (Ver, por exemplo, patente U.S. No. 6.562.997). Adicionalmente, observou-se que o ácido benzóico é auto gerado durante a oxidação de para-xileno em taxas que são muito importantes com relação a sua formação a partir das impurezas, tais como tolueno e etilbenzeno, comumente encontrados na alimentação de composto oxidável compreendendo para-xileno de pureza comercial.

Por outro lado, verificou-se pequeno valor da regulação adicional da composição de solvente reciclado com relação à presença de composto oxidável e com relação aos intermediários aromáticos de reação que tanto retêm grupos hidrocarbila não aromáticos quanto também são relativamente solúveis no solvente reciclado. No geral, estes compostos são tanto alimentados quanto criados no meio primário de reação em taxas substancialmente maiores que sua presença no solvente reciclado; e a taxa de consumo destes compostos no meio primário de reação é grande suficiente, retendo um ou mais grupos hidrocarbila não aromáticos, para limitar apropriadamente seu estabelecimento no solvente reciclado. Por exemplo, durante a oxidação parcial de para-xileno em um meio de reação de múltiplas fases, para-xileno evapora a um valor limitado junto com grandes quantidades de solvente. Quando este solvente evaporado existe no reator como parte do gás de exaustão e é condensado para recuperação como solvente reciclado, uma porção substancial do para-xileno evaporado igualmente condensa nele. Não é necessário limitar a concentração deste para-xileno no solvente reciclado. Por exemplo, se o solvente for separado dos sólidos mediante a pasta fluida que sai de um meio de reação de oxidação de para-xileno, este solvente recuperado conterá uma concentração de ácido para-toluico dissolvido similar à presente no ponto de remoção do meio de reação. Embora seja importante limitar a concentração em repouso de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação, ver a seguir, não é necessário regular separadamente o ácido para-toluico nesta porção do solvente reciclado,

devido a sua solubilidade relativamente boa e a sua baixa vazão da massa relativa à criação de ácido para-toluico no meio de reação. Similarmente, verificou-se pequena razão para limitar as concentrações no solvente reciclado de compostos aromáticos com substituintes metil (por exemplo, 5 ácidos toluicos), aldeídos aromáticos (por exemplo, tereftaldeído), de compostos aromáticos com substituintes hidróxi-metila (por exemplo, ácido 4-hidroximetil benzóico) e de compostos aromáticos bromados que retêm pelo menos um grupo hidrocarbila não aromático (por exemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico) abaixo dos inerentemente encontrados na fase líquida 10 que sai do meio de reação que ocorre na oxidação parcial de xileno de, acordo com modalidades preferidas da presente invenção. Surpreendentemente, verificou-se também que também não é necessário regular no solvente reciclado a concentração de fenóis selecionados intrinsecamente produzidos durante a oxidação parcial de xileno, estes compostos são criados e destruídos 15 no meio primário de reação em taxas muito maiores que sua presença no solvente reciclado. Por exemplo, verificou-se que ácido 4-hidroxibenzóico tem efeitos relativamente pequenos na atividade química nas modalidades preferidas da presente invenção quando co-alimentado em taxas acima de 2 gramas de ácido 4-hidroxibenzóico por 1 quilograma de para-xileno, maior 20 que a presença natural no solvente reciclado, a despeito de ser reportado por outros como um veneno significativo no meio de reação similar (Ver, por exemplo, W. Partenheimer, Catalisador Today 23 (1995) p. 81).

Assim, existem inúmeras reações e inúmeras considerações no estabelecimento das faixas preferidas de várias impurezas aromáticas na 25 alimentação de solvente da forma descrita atualmente. Estas descobertas são estabelecidas em termos da composição média ponderada agregada de todas as correntes de solvente sendo alimentadas no meio primário 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 flui substancialmente de forma contínua com uma composição de 40 ppm em peso de ácido isoftálico a uma vazão de 7 quilogramas por minuto, uma segunda alimentação de solvente flui substancialmente de forma contínua com uma
5 composição de 2.000 ppm em peso de ácido isoftálico a uma vazão de 10 quilogramas por minuto e não existem outras alimentações de corrente de solventes que entram no meio primário de reação, então a composição média ponderada agregada da alimentação de solvente é calculada como $(40 * 7 + 2.000 * 10) / (7 + 10) = 1,193$ ppm em peso de ácido isoftálico. É notável que o
10 peso de qualquer alimentação de composto oxidável ou de qualquer alimentação oxidante que é talvez misturado com a alimentação de solvente antes de entrar no meio primário de reação não são considerados no cálculo da composição média ponderada agregada da alimentação de solvente.

A tabela 1 a seguir lista valores preferidos para certos
15 componentes na alimentação de solvente introduzidos no meio primário de reação. Os componentes da alimentação de solvente listados na tabela 1 são como se segue: 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-
20 DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9 fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), fluorenonas totais incluindo outras fluorenonas não individualmente listadas (fluorenonas totais), 4,4'-dicarboxibifenila (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenila (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzóico (BA), ácido trimelítico (TMA), 2,6-
25 dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibenzila (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 que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos. A tabela 1 a seguir fornece as quantidades preferidas destas

impurezas na alimentação de solvente para reator de coluna de bolhas de acordo com uma modalidade da presente invenção.

TABELA 1 - Componentes de Alimentação de Solvente Introduzidos na Reator de coluna de bolhas

| Identificação do componente | Quantidade preferida (ppm em peso) | Quantidade mais preferida (ppm em peso) | Quantidade acima de tudo preferida (ppm em peso) |
|---|------------------------------------|---|--|
| 4-CBA | < 1.200 | 30 - 600 | 60 - 300 |
| 4,4'-DCS | < 3 | < 2 | < 1 |
| 2,6-DCA | < 6 | 0,1 - 3 | 0,2 - 1 |
| 2,6-DCF | < 20 | 0,1 - 10 | 0,5 - 5 |
| 2,7-DCF | < 10 | 0,1 - 5 | 0,5 - 2 |
| 3,5-DCF | < 10 | < 5 | < 2 |
| 9F-2CA | < 10 | 0,1 - 5 | 0,5 - 2 |
| 9F-4CA | < 5 | < 3 | < 1 |
| Fluorenonas 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 |
| Ácido carboxílicos aromáticos totais que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos | < 18.000 | 300 - 9.000 | 450 - 3.000 |

Muitas outras impurezas aromáticas também estão tipicamente presentes no solvente reciclado, variando, no geral, mesmo em níveis e/ou em proporção inferiores para um ou mais dos compostos aromáticos descritos. Métodos para controlar os compostos aromáticos descritos nas faixas preferidas tipicamente manterão outras impurezas aromáticas em níveis adequados.

Quando bromo é usado no meio de reação, sabe-se que um grande número de formas iônicas e orgânicas de bromo existem em um equilíbrio dinâmico. Estas várias formas de bromo têm diferentes características de estabilidade, uma vez que deixam o meio de reação e passam através de várias unidades de operação que pertencem ao solvente reciclado. Por exemplo, ácido alfa-bromo-paratoluico pode persistir como tal em algumas condições ou pode rapidamente hidrolisar em outras condições para formar ácido 4-hidroximetilbenzóico e brometo de hidrogênio. Na presente invenção, prefere-se que pelo menos cerca de 40 por cento em peso, mais preferivelmente que pelo menos cerca de 60 por cento em peso e acima de tudo preferivelmente que pelo menos cerca de 80 por cento em peso da massa total de bromo presente na alimentação de solvente agregada ao meio primário de reação esteja em uma ou mais das seguintes formas químicas: bromo iônico, ácido alfa-bromo-para-toluico e ácido bromoacético.

Embora a importância e o valor de controlar a pureza média ponderada agregada da alimentação de solvente nas faixas descritas, desejadas da presente invenção não tenham até agora sido descobertos e/ou revelados, meios adequados para controlar a pureza da alimentação de solvente podem ser reunidos de vários métodos já conhecidos na tecnologia. Primeiramente, qualquer solvente evaporado do meio primário de reação é tipicamente de pureza adequada, desde que os líquidos ou sólidos do meio primário de reação não sejam aprisionados com o solvente evaporado. A alimentação das gotículas de solvente de refluxo no espaço que desprende gás de exaustão acima do meio primário de reação, da

forma aqui descrita, apropriadamente limita tal aprisionamento; e solvente reciclado de pureza adequada com relação ao composto oxidável pode ser condensado de tal gás de exaustão. Segundo, a purificação mais difícil e custosa da alimentação de solvente recirculado tipicamente diz respeito ao solvente extraído do meio primário de reação na forma líquida e ao solvente que subseqüentemente entra em contato com as fases líquida e/ou sólida do meio de reação extraído do vaso de reação primário (por exemplo, solvente reciclado obtido de um filtro em que os sólidos são concentrados e/ou lavados, o solvente reciclado obtido de uma centrífuga em que os sólidos são concentrados e/ou lavados, os solventes reciclados extraídos de uma operação de cristalização e assim por diante). Entretanto, também são conhecidos meios na tecnologia para efetuar a purificação necessária destas correntes de solvente reciclado usando uma ou mais das descrições anteriores. Com relação ao controle de sólidos precipitados no solvente reciclado ser nas faixas especificadas, meios de controle adequados incluem, mas sem limitações, sedimentação gravimétrica, filtração mecânica usando pano de filtro os filtros de correia rotatória e filtros de tambor rotatório, filtração mecânica usando meio de filtro estacionário na pressão vasos, hidrociclones e centrífugas. Com relação ao controle de espécies aromáticas dissolvidas no solvente reciclado estar nas faixas especificadas, os meios de controle incluem, mas sem limitações, os descritos na patente U.S. No. 4.939.297 e pedido de patente U.S. No. 2005-0038288, aqui incorporados pela referência. Entretanto, nenhuma destas invenções anteriores descreveu e revelou os níveis preferidos de pureza na alimentação de solvente agregada da forma aqui descrita. Ao contrário, estas invenções anteriores meramente forneceram meios para purificar correntes selecionadas e parciais do solvente reciclado sem deduzir os valores ideais inventivos presentes da composição da alimentação de solvente média ponderada agregada para o meio primário de reação.

Voltando agora à pureza da alimentação do composto oxidável, sabe-se que certos níveis de ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido

benzóico estão presentes e são toleráveis em baixos níveis no TPA purificado usado para produção de polímero. Além disso, sabe-se que estas espécies são relativamente mais solúveis em muitos solventes e podem ser vantajosamente removidas do TPA purificado por processos de cristalização. Entretanto, a partir de uma modalidade da invenção aqui descrita, sabe-se agora que o controle do nível de várias espécies aromáticas relativamente solúveis, notavelmente incluindo ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido benzóico, na fase líquida do meio de reação de reator de coluna de bolhas é surpreendentemente importante para o controle do nível de compostos aromáticos policíclicos e coloridos criados no meio de reação, para o controle de compostos com mais que 2 funções ácido carboxílico por molécula, para o controle da atividade de reação no meio de reação de oxidação parcial e para o controle das perdas de rendimento de oxidante e do composto oxidável.

Sabe-se na tecnologia que ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido benzóico são formados no meio de reação como se segue. Impureza de alimentação de meta-xileno oxida em boa conversão e rendimento a IPA. Impureza de alimentação de orto-xileno oxida em boa conversão e rendimento a ácido ftálico. Impurezas de alimentação de etilbenzeno e tolueno oxidam em boa conversão e rendimento a ácido benzóico. Entretanto, verificou-se que quantidades significativas de ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido benzóico também são formadas em um meio de reação compreendendo para-xileno por outros meios senão oxidação de meta-xileno, orto-xileno, etilbenzeno e tolueno. Estas outras vias químicas intrínsecas possivelmente incluem descarbonilação, descarboxilação, a reorganização de estados de transição e adição de radicais metila e carbonila aos anéis aromáticos.

Na determinação das faixas preferidas de impurezas na alimentação do composto oxidável, muitos fatores são relevantes. Qualquer impureza na alimentação é provável de ser uma perda de rendimento direta e

um custo de purificação do produto se os requerimentos de pureza do produto oxidado forem suficientemente rigorosos (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, tolueno e etilbenzeno tipicamente encontrados em para-xileno de pureza comercial leva ao ácido benzóico e este

5 ácido benzóico é amplamente removido do TPA mais comercial). Quando o produto de oxidação parcial de uma impureza de alimentação participa em reações adicionais, fatores a não ser perda e remoção de rendimento simples se tornam apropriados considerando quanto custo de purificação de alimentação incorre (por exemplo, em um meio de reação para oxidação

10 parcial de para-xileno, etilbenzeno leva ao ácido benzóico e ácido benzóico subsequente leva a ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente colorido, ao ácido isoftálico, ao ácido ftálico e a mais óxidos de carbono, entre outros). Quando o meio de reação auto-produz quantidades adicionais de uma impureza por mecanismos químicos não diretamente relacionados a

15 impurezas de alimentação, a análise se torna ainda mais complexa (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, ácido benzóico também é auto-produzido a partir de para-xileno em si). Além do mais, o processamento a jusante do produto bruto ácido policarboxílico pode afetar as considerações para pureza de alimentação preferida. Por exemplo, o

20 custo de remover a níveis adequados uma impureza direta (ácido benzóico) e subsequentes impurezas (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, et al.) podem ser exatamente os mesmos, e podem ser diferentes um do outro, e pode ser diferente das exigências de remover uma impureza amplamente não relacionada (por exemplo, produto 4-CBA de oxidação

25 incompleta na oxidação de para-xileno a TPA).

As seguintes faixas de pureza de alimentação descritas para para-xileno são preferidas onde para-xileno é alimentado com solvente e oxidante para um meio de reação para oxidação parcial para produzir TPA. Estas faixas são mais preferidas no processo de produção de TPA tendo etapas pós-oxidação para

remover do meio de reação impurezas a não ser oxidante e solvente (por exemplo, metais catalisadores). Estas faixas ainda são mais preferidas em processos de produção de TPA que removem 4-CBA adicional do CTA (por exemplo, por conversão de CTA a tereftalato de dimetila mais ésteres de impureza e subsequente separação dos ésteres metílico de 4-CBA por destilação, por métodos de digestão oxidativa para converter 4-CBA a TPA, por métodos de hidrogenação para converter 4-CBA a ácido para-toluico, que é então separado por métodos de cristalização parcial). Estas faixas são acima de tudo preferidas em processos de produção de TPA que removem 4-CBA adicional do CTA por métodos de digestão oxidativa para converter 4-CBA a TPA.

Usando conhecimento inédito de faixas preferidas de compostos aromáticos de recirculação e das quantidades relativas dos compostos aromáticos formados diretamente da oxidação de impurezas de alimentação comparado a outras vias químicas intrínsecas, melhores faixas para impurezas foram descobertas para para-xileno impuro sendo alimentado para 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 para-xileno expressos em partes por milhão em peso de para-xileno.

TABELA 2 - Componentes de alimentação de para-xileno impuro para reator de coluna de bolhas

| 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 uma separadamente e em soma | | | |

Versados na tecnologia perceberão que as impurezas anteriores no para-xileno impuro podem ter seu maior efeito no meio de reação depois que seus produtos de oxidação parcial se acumularam no solvente reciclado. Por exemplo, a alimentação da quantidade superior da faixa acima de tudo preferida de meta-xileno, 400 ppm em peso, imediatamente produzirá cerca de 200 ppm em peso de ácido isoftálico na fase líquida do meio de reação operando com cerca de 33 por cento em peso de sólidos no meio de reação. Isto se compara a uma entrada da quantidade superior da faixa acima de tudo preferida para ácido isoftálico no solvente reciclado de 400 ppm em peso que, depois de permitir que uma evaporação típica do solvente para resfrie o meio de reação, conta 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 impacto mais provável das impurezas meta-xileno, orto-xileno, etilbenzeno e tolueno na alimentação de para-xileno impuro. Desta maneira, as faixas anteriores para impurezas em alimentação de para-xileno impuro são preferidas para serem mantidas por pelo menos metade de cada dia de operação de qualquer meio de reação de oxidação parcial em uma unidade de fabricação particular, mais preferivelmente por pelo menos três quartos de cada dia por pelo menos sete dias consecutivos de operação e acima de tudo preferivelmente quando as massas médias ponderadas da composição de alimentação de para-xileno impura são nas faixas preferidas por pelo menos 30 dias consecutivos de operação.

Meios para obter para-xileno impuro de pureza preferida já são conhecidos na tecnologia e incluem, mas sem limitações, destilação, métodos de cristalização parcial a temperaturas subambientes e métodos de peneira molecular usando adsorção de tamanho de poro seletivo. Entretanto, as faixas preferidas de pureza aqui especificadas são, na sua extremidade superior, de maior demanda e mais caras que as caracteristicamente praticadas por

fornecedores comerciais de para-xileno; e mesmo na extremidade inferior, as faixas preferidas evitam purificação excessivamente custosa de para-xileno para alimentar para um meio de reação de oxidação parcial descrevendo e revelando onde os efeitos combinados de auto produção de impureza de para-xileno em si e de reações de consumo de impureza no meio de reação se tornam mais importantes que as taxas de alimentação de impurezas em para-xileno impuro.

Quando a corrente de alimentação contendo xileno contém impurezas selecionadas, tais como etil-benzeno e/ou tolueno, a oxidação destas impurezas pode gerar ácido benzóico. Da forma aqui usada, o termo “ácido benzóico gerado por impureza” deve denotar ácido benzóico derivado de qualquer fonte a não ser xileno durante oxidação de xileno.

Da forma aqui descrita, uma porção do ácido benzóico produzido durante a oxidação de xileno é derivado do próprio xileno. Esta produção de ácido benzóico a partir de xileno é nítida além de qualquer porção da produção de ácido benzóico que pode ser ácido benzóico gerado por impureza. Sem se ligar à teoria, acredita-se que ácido benzóico é derivado de xileno no meio de reação quando vários produtos de oxidação intermediários de xileno espontaneamente descarbonilam (perda de monóxido de carbono) ou descarboxilam (perda de dióxido de carbono) para, desta forma, produzir radicais arila. Estes radicais arila podem então abstrair um átomo de hidrogênio de uma de muitas fontes adequadas no meio de reação e produzir ácido benzóico auto-produzido. Seja qual for o mecanismo químico, o termo “ácido benzóico auto-produzido,” da forma aqui usada, deve denotar ácido benzóico derivado de xileno durante a oxidação de xileno.

Também da forma aqui descrita, quando para-xileno é oxidado para produzir ácido tereftálico (TPA), a produção de ácido benzóico auto-produzido causa perda de rendimento de para-xileno e perda de rendimento de oxidante. Além do mais, a presença de ácido benzóico auto-produzido na fase

líquida do meio de reação correlaciona com o aumento de muitas reações laterais indesejadas, notavelmente incluindo produção de compostos altamente coloridos denominados mono-carbóxi-fluorenonas. Ácido benzóico auto-produzido também contribui para o acúmulo indesejado de ácido benzóico no solvente reciclado, que adicionalmente eleva a concentração de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação. Assim, a formação de ácido benzóico auto-produzido é desejavelmente minimizada, mas este também é apropriadamente considerado simultaneamente com ácido benzóico gerado por impureza, com fatores que afetam o consumo de ácido benzóico, com fatores que pertencem a outros resultados da seletividade de reação e com economia gerais.

Verificou-se que a auto produção de ácido benzóico pode ser controlada a baixos níveis por seleção apropriada, por exemplo, da temperatura, distribuição de xileno e disponibilidade de oxigênio no meio de reação durante a oxidação. Sem desejar ficar preso à teoria, temperaturas mais baixas e melhor disponibilidade de oxigênio parece suprimir as taxas de descarbonilação e/ou descarboxilação, assim evitando aspecto de perda de rendimento de ácido benzóico auto-produzido. A disponibilidade de oxigênio suficiente parece direcionar radicais arila no sentido de outros produtos mais benignos, em particular ácidos hidroxibenzóicos. A distribuição de xileno no meio de reação também pode afetar o equilíbrio entre conversão de radical arila a ácido benzóico ou a ácidos hidroxibenzóicos. Independente dos mecanismos químicos, verificou-se condições de reação que, embora brandas suficiente para reduzir a produção de ácido benzóico, são severas suficiente para oxidar uma alta fração da produção de ácido hidroxibenzóico a monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono, que são facilmente removidos do produto ácido policarboxílico.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, o reator de oxidação é configurado e operado de uma maneira tal que a formação de

ácido benzóico auto-produzido é minimizada e a oxidação de ácidos hidroxibenzóicos a monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono é maximizada. Quando o reator de oxidação é empregado para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, prefere-se que para-xileno constitua pelo menos
5 cerca de 50 por cento em peso do xileno total na corrente de alimentação introduzida no reator. Mais preferivelmente, para-xileno constitui pelo menos cerca de 75 por cento em peso do xileno total na corrente de alimentação. Ainda mais preferivelmente, para-xileno constitui pelo menos 95 por cento em peso do xileno total na corrente de alimentação. Acima de tudo
10 preferivelmente, para-xileno constitui substancialmente todo do xileno total na corrente de alimentação.

Quando o reator é empregado para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, prefere-se que a taxa de produção de ácido tereftálico seja maximizada, enquanto que a taxa de produção de ácido benzóico auto-
15 produzido é minimizada. Preferivelmente, a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico para a taxa de produção (em peso) de ácido benzóico auto-produzido 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 benzóico
20 auto-produzido é preferivelmente medida quando a concentração de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação é 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 destas baixas concentrações suprimirem para taxas de reação adequadamente baixas que
25 convertem ácido benzóico a outros compostos.

A combinação do ácido benzóico auto-produzido e do ácido benzóico gerado por impureza, a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico para a taxa de produção (em peso) de ácido benzóico total (auto-produzido e gerado por impureza) é preferivelmente pelo menos cerca

de 400:1, mais preferivelmente pelo menos cerca de 700:1 e acima de tudo preferivelmente pelo menos 1.100:1. Conforme será visto a seguir, a taxa somada da produção de ácido benzóico auto-produzido mais ácido benzóico gerado por impureza é preferivelmente medida quando a concentração de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação é abaixo de 500 ppm em peso, em virtude destas baixas concentrações suprimirem para taxas de reação adequadamente baixas que convertem ácido benzóico a outros compostos.

Da forma aqui descrita, concentrações elevadas de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação de digestão oxidativa levam a maior formação de muitos outros compostos aromáticos, vários dos quais são impurezas nocivas em TPA; e, da forma aqui descrita, concentrações elevadas de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação levam a maior formação de gases de óxido de carbono, cuja formação representa perda de rendimento do oxidante e dos compostos aromáticos e/ou solvente. Além disso, descreve-se agora que verificou-se que uma porção considerável desta maior formação de outros compostos aromáticos e de óxidos de carbono deriva de reações que convertem algumas das moléculas de ácido benzóico em si, da forma contrastada para ácido benzóico, catalisando outras reações sem ser consumido em si. Desta maneira, a “produção em rede de ácido benzóico” é aqui definida como o peso médio no tempo de todos os ácidos benzóicos que saem do meio de reação menos o peso médio no tempo de todos os ácidos benzóicos que entram no meio de reação durante o mesmo período de tempo. Esta produção de rede de ácido benzóico é freqüentemente positiva, dirigida pelas taxas de formação de ácido benzóico gerado por impureza e de ácido benzóico auto-produzido. Entretanto, verificou-se que a taxa de conversão de ácido benzóico a óxidos de carbono e a vários outros compostos, parece aumentar aproximadamente linearmente a medida em que a concentração de ácido benzóico aumenta na fase líquida do meio de reação, medida quando outras condições de reação compreendendo temperatura, disponibilidade de

oxigênio, STR e atividade de reação são mantidas apropriadamente constante. Assim, quando a concentração de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação é grande suficiente, talvez devido a uma concentração elevada de ácido benzóico no solvente reciclado, então a conversão de moléculas de ácido benzóico a outros compostos, incluindo óxidos de carbono, pode se tornar igual ou maior que a produção química de novas moléculas de ácido benzóico. Neste caso, a produção em rede de ácido benzóico pode se tornar equilibrada próximo de zero ou mesmo negativo. Verificou-se que quando a produção em rede de ácido benzóico é positiva, então a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico no meio de reação comparada à taxa de produção em rede de ácido benzóico 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. Verificou-se que quando a produção em rede de ácido benzóico é negativa, a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico no meio de reação comparada à taxa de produção em rede de ácido benzóico 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).

Verificou-se também faixas preferidas para a composição da pasta fluida (líquido + sólido) retirada do meio de reação e para a porção de CTA sólida da pasta fluida. a pasta fluida preferida e as composições de CTA preferidas são surpreendentemente superiores e usadas. Por exemplo, TPA produzido deste CTA preferido por digestão oxidativa tem um nível suficientemente baixo de impurezas totais e de impurezas coloridas, de maneira tal que o TPA preferido seja adequado, sem hidrogenação de 4-CBA adicional e/ou impurezas coloridas, para uma ampla faixa de aplicações em fibras de PET e aplicações em embalagens de PET. Por exemplo, a composição de pasta fluida preferida fornece uma fase líquida do meio de reação que é relativamente baixa em concentração de impurezas importantes e

isso significativamente reduz a criação de outras impurezas ainda mais indesejáveis aqui descritas. Além do mais, a composição de pasta fluida preferida auxilia o processamento subsequente do líquido da pasta fluida para se tornar adequado para o solvente recirculado de acordo com outras modalidades da presente invenção.

O CTA produzido a partir de reator de coluna de bolhas de acordo com uma modalidade da presente invenção, contém menos impurezas de tipos selecionados que o CTA produzido por processos e aparelhos convencionais, notavelmente os 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), fluorenonas totais incluindo outras fluorenonas não individualmente listadas (fluorenonas totais), 4,4'-dicarboxibifenila (4,4'-DCB), 2,5,4'-tricarboxibifenila (2,5,4'-TCB), ácido ftálico (PA), ácido isoftálico (IPA), ácido benzóico (BA), ácido trimelítico (TMA), ácido para-toluico (PTAC), 2,6-dicarboxibenzocumarina (2,6-DCBC), 4,4'-dicarboxibenzila (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 destas impurezas no CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção.

TABELA 3 - Impurezas de CTA inicial

| Identificação da impureza | Quantidade preferida (ppm em peso) | Quantidade mais preferida (ppm em peso) | Quantidade acima de tudo preferida (ppm em peso) |
|---------------------------|------------------------------------|---|--|
| 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, prefere-se que o CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção, tenha menor teor de cor com relação ao CTA produzido por processos e aparelhos convencionais, notavelmente os que empregam solvente reciclado. Assim, prefere-se que o CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção, tenha um por cento de percentagem de transmitância a 340 nanômetros (nm) de pelo menos cerca de 25 por cento, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 50 por cento, ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 60 por cento e acima de tudo preferivelmente de pelo menos 70 por cento. É adicionalmente preferido que o CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção, tenha um por cento de percentagem de transmitância a 400 nanômetros (nm) de pelo menos cerca de 88 por cento, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 90 por cento e acima de tudo preferivelmente de pelo menos 92 por cento.

O teste para percentagem de transmitância fornece uma medição das impurezas que absorvem luz, coloridas presentes no TPA ou CTA. Da forma aqui usada, o teste refere-se a medições feitas em uma porção de uma solução preparada dissolvendo 2,00 gramas de TPA ou CTA sólido

em 20,0 mililitros de sulfóxido de dimetila (DMSO), grau analítico ou melhor. Uma porção desta solução é então colocada em uma célula de fluxo semi-micro 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 mililitros. (Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803). Um espectrofotômetro de arranjo de diodo Agilent 8453 é usado para medir a transmitância de diferentes comprimentos de onda de luz através desta célula de fluxo preenchida. (Agilent Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Depois de correção apropriada para absorvância de fundo incluindo, mas sem limitações, a célula e o solvente usado, os resultados da porcentagem de transmitância, caracterizando a fração de luz incidente que é transmitida através da solução, são reportados diretamente pela máquina. Os valores de porcentagem de transmitância em comprimentos de onda de luz de 340 nanômetros e 400 nanômetros são particularmente usados para discriminar TPA puro de muitas das impurezas tipicamente encontradas nele.

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

TABELA 4 - Impurezas da pasta fluida inicial

| 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 | < 24 | < 160 | < 80 |
| 2,5,4'-TCBP | < 120 | < 80 | < 40 |

Estas composições preferidas para a pasta fluida inicial incorporam a composição preferida da fase líquida do meio de reação evitando proveitosamente ao mesmo tempo as dificuldades experimentais relacionadas à precipitação dos componentes adicionais da fase líquida do meio de reação no componente em fase sólida durante amostragem do meio de reação, separação dos líquidos e sólidos e alteração para as condições analíticas.

Muitas outras impurezas aromáticas também estão tipicamente presentes na fase de pasta fluida do meio de reação e no CTA do meio de reação, no geral, variando mesmo em níveis inferiores e/ou na proporção para um ou mais dos compostos aromáticos descritos. O controle dos compostos aromáticos descritos nas faixas preferidas manterá outras impurezas aromáticas em níveis adequados. Estas composições vantajosas para a pasta fluida inicial e para o CTA sólido tomadas diretamente da pasta fluida inicial são possibilitadas operando com modalidades da invenção aqui descritas para oxidação parcial de para-xileno a TPA.

A medição da concentração de componentes de baixo nível no solvente, solvente reciclado, CTA, pasta fluida inicial e PTA é realizada usando métodos de cromatografia líquida. Duas modalidades são indiferentemente agora descritas.

O método referido daqui em diante como HPLC-DAD compreende cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) acoplada a um detector de arranjo de diodo (DAD) para fornecer 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, fornecido

por Agilent Technologies (Palo Alto, CA), embora outros instrumentos adequados também sejam comercialmente disponíveis e de outros fornecedores. Conforme é conhecido na tecnologia, tanto o tempo de eluição quanto a resposta do detector são calibrados usando compostos conhecidos presentes nas quantidades conhecidas, compostos e quantidades que são apropriadas para os que ocorrem nas amostras desconhecidas reais.

O método referido daqui em diante como HPLC-MS compreende cromatografia líquida de alta pressão (I-IPLC) acoplada a espectrometria 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 também sejam comercialmente disponíveis e de outros fornecedores. Conforme é conhecido na tecnologia, tanto o tempo de eluição quanto a resposta espectrométrica de massa são calibrados usando compostos conhecidos presentes em quantidades conhecidas, compostos e quantidades que são apropriados aos que ocorrem nas amostras desconhecidas reais.

Uma outra modalidade da presente invenção diz respeito a oxidação parcial de composto oxidável aromático com balanceamento apropriado da supressão de impurezas aromáticas nocivas por um lado contra a produção de dióxido de carbono e monóxido de carbono, coletivamente óxidos de carbono (CO_x), e outros. Estes óxidos de carbono tipicamente saem do vaso de reação no gás de exaustão, e eles correspondem a uma perda destrutiva de solvente e de composto oxidável, incluindo os derivados oxidados atualmente preferidos (por exemplo, ácido acético, para-xileno, e TPA). Verificou-se limites inferiores para a produção de óxidos de carbono abaixo dos quais parece a alta criação de impurezas aromáticas nocivas, da forma descrita a seguir, e os baixos níveis de conversão geral são inevitavelmente muito fracos para ter utilidade econômica. Verificou-se

também limites superiores de óxidos de carbono acima dos quais a geração de óxidos de carbono continua a aumentar com pequeno valor adicional fornecido pela redução na geração de impurezas aromáticas nocivas.

5 Verificou-se que a redução da concentrações de fase líquida de
alimentação de composto oxidável aromático e de espécies intermediárias
aromáticas em um meio de reação leva a taxas de geração inferiores para
impurezas nocivas durante a oxidação parcial de composto oxidável
aromático. Estas impurezas nocivas incluem anéis aromáticos e/ou moléculas
10 aromáticas acopladas contendo mais que o número desejado de grupos de
ácido carboxílico (por exemplo, na oxidação de para-xileno a impurezas
nocivas incluem 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,6-dicarboxifluorenona, ácido
trimelítico, 2,5,4'-tricarboxibifenila, e 2,5,4'-benzofenona). As espécies
intermediárias aromáticas incluem compostos aromáticos descendentes da
alimentação de composto aromático oxidável e ainda retêm grupos
15 hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, na oxidação de para-xileno as
espécies intermediárias aromáticas compreendem paratolualdeído,
tereftalaldeído, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzóico, e ácido
alfa-bromo-para-toluico). A alimentação de composto oxidável aromático e as
espécies intermediárias aromáticas que retêm grupos hidrocarbila não
20 aromáticos, quanto presentes na fase líquida do meio de reação, parecem levar
a impurezas nocivas de uma maneira similar à já descrita aqui para espécies
aromáticas dissolvidas que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos (por
exemplo, ácido isoftálico).

25 Ao contrário desta necessidade de maior atividade de reação
para suprimir a formação de impurezas aromáticas nocivas durante a oxidação
parcial de composto aromático oxidável, verificou-se que o resultado anexo
indesejável é maior produção de óxidos de carbono. É importante perceber
que estes óxidos de carbono representam uma perda de produção de composto
oxidável e oxidante, não apenas solvente. Explicitamente, uma fração

substancial e algumas vezes principal dos óxidos de carbono vem do composto oxidável, e seus derivados, em vez de solvente; e freqüentemente o composto oxidável custa mais por unidade de carbono que o solvente. Além disso, é importante perceber que o ácido carboxílico produto desejado (por exemplo, TPA) também é submetido a sobre-oxidação a óxidos de carbono quando presentes na fase líquida do meio de reação.

Também é importante perceber que a presente invenção diz respeito a reações na fase líquida do meio de reação e a concentrações de reagente nela. Isto é ao contrário de algumas invenções anteriores que relacionam-se diretamente à criação na forma sólida precipitada de composto aromático que retém grupos hidrocarbila não aromáticos. Especificamente, para a oxidação parcial de para-xileno a TPA, certas invenções anteriores pertencem à quantidade de 4-CBA precipitado na fase sólida do CTA. Entretanto, verificou-se uma variação de mais que dois a um para a razão de 4-CBA na fase sólida para 4-CBA na fase líquida, usando as mesmas especificações de temperatura, pressão, catalisador, composição de solvente e taxa de reação no espaço-tempo de para-xileno, dependendo se a oxidação parcial é conduzida em um autoclave bem misturada ou em um meio de reação com estagiamento de oxigênio e para-xileno de acordo com a presente invenção. Adicionalmente, observou-se que a razão de 4-CBA na fase sólida para 4-CBA na fase líquida também pode variar de dois para um em um meio de reação tanto bem misturado quanto estagiado dependendo da taxa de reação no espaço-tempo de para-xileno em especificações de outra forma similares de temperatura, pressão, catalisador, e composição de 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 no TPA simplesmente e em alto rendimento (por exemplo, por digestão oxidativa da pasta fluida de CTA aqui descrita); em que a remoção de impurezas nocivas é bem mais difícil e custosa que a remoção de 4-CBA

de fase sólida, e a produção de óxidos de carbono representa uma perda permanente de produção. Assim, é importante distinguir que este aspecto da presente invenção diz respeito a composições de fase líquida no meio de reação.

5 Quer fornecido de solvente quer de composto oxidável, verificou-se que em conversões de utilidade comercial a produção de óxidos de carbono fortemente diz respeito ao nível de atividade de reação geral a despeito da ampla variação na combinação específica de temperatura, metais, halogênios, temperatura, acidez do meio de reação medido pelo pH,
10 concentração de água empregada para obter o nível de atividade de reação geral. Verificou-se que é útil para a oxidação parcial de xileno para avaliar o nível de atividade de reação geral usando a concentração de fase líquida de ácidos toluicos na altura media do meio de reação, a base do meio de reação, e o topo do meio de reação.

15 Assim, surge um importante balanceamento simultâneo para minimizar a criação de impurezas nocivas aumentando a atividade de reação e ainda para minimizar a criação de óxidos de carbono abaixando a atividade de reação. Isto é, se a produção geral de óxidos de carbono for suprimida muito baixa, então níveis excessivos de impurezas nocivas são formados, e vice
20 versa.

 Além disso, verificou-se que a solubilidade e a reatividade relativa do ácido carboxílico desejado (por exemplo, TPA) e a presença de outras espécies aromáticas dissolvidas que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos introduzem um sustentáculo muito importante neste
25 balanceamento de óxidos de carbono versus impurezas nocivas. O ácido carboxílico desejado produto é tipicamente dissolvido na fase líquida do meio de reação, mesmo quando também presente na forma sólida. Por exemplo, em 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 a um excesso de 1 por cento em peso, com solubilidade aumentando a medida em que a temperatura aumenta. Não obstante existem diferenças nas taxas de reação no sentido da formação de várias impurezas nocivas da alimentação de composto aromático oxidável (por exemplo, para-xileno), dos intermediários de reação aromáticos (por exemplo, ácido para-toluico), do ácido carboxílico de produto aromático desejado (por exemplo, TPA), e de espécies aromáticas que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico), a presença e reatividade dos dois últimos grupos estabelece uma região de diminuição dos retornos com relação à supressão adicional do formador de dois grupos, alimentação de composto aromático oxidável e intermediários de reação aromáticos. Por exemplo, em uma oxidação parcial de para-xileno a TPA, se quantidades de TPA dissolvido para 7.000 ppm em peso na fase líquida do meio de reação em dadas condições, quantidades de ácido benzóico dissolvido para 8.000 ppm em peso, quantidades de ácido isoftálico dissolvido para 6.000 ppm em peso, e quantidades de ácido ftálico dissolvido para 2.000 ppm em peso, então o valor no sentido do abaixamento adicional dos compostos nocivos sendo para diminuir a medida em que a atividade de reação aumenta para suprimir a concentração de fase líquida de ácido para-toluico e 4-CBA abaixo dos níveis similares. Isto é, a presença e concentração na fase líquida do meio de reação de espécies aromáticas que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos é muito pouco alterada aumentando a atividade de reação, e suas presenças servem para expandir para cima a região de retornos de diminuição para reduzir a concentração de intermediários de reação de maneira a suprimir a formação de impurezas nocivas.

Assim, uma modalidade da presente invenção fornece faixas preferidas de óxidos de carbono (monóxido de carbono e dióxido de carbono), ligados na extremidade inferior por baixa atividade de reação e excessiva formação de impurezas nocivas e na extremidade superior por excessivas

perdas de carbono, mas em níveis menores que os previamente descobertos e descritos comercialmente usados. Desta maneira, a formação de óxidos de carbono é preferivelmente controlada como se segue. A razão de mols de óxidos de carbono totais produzida para mols de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente na faixa de cerca de 0,02:1 a cerca de 0,25:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,04:1 a cerca de 0,22:1, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 0,19:1, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,06:1 a 0,15:1. A razão de mols de dióxido de carbono produzida para mols de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,21:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 0,19:1, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,04:1 a cerca de 0,16:1, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,05:1 a 0,11:1. A razão de mols de monóxido de carbono produzidos para mols de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente na faixa de cerca de 0,005:1 a cerca de 0,09:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,07:1, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,015:1 a cerca de 0,05:1, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,02:1 a 0,04.

O teor de dióxido de carbono no gás de exaustão seco do reator de oxidação 10 é preferivelmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 1,5 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,20 a cerca de 1,2 mol por cento, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,25 a cerca de 0,9 mol por cento, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,30 a 0,8 mol por cento. O teor de monóxido de carbono no gás de exaustão seco do reator de oxidação é preferivelmente na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,6 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,10 a cerca de 0,5 mol por cento, ainda mais preferivelmente na faixa de 0,15 a cerca de 0,35 mol por cento, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,18 a 0,28 mol por cento.

Verificou-se que um importante fator para redução da produção de óxidos de carbono a estas faixas preferidas é melhorar a pureza do solvente recirculado e da alimentação de composto oxidável para reduzir a concentração de compostos aromáticos que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos de acordo com a descrição da presente invenção - isto simultaneamente reduz 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 a descrição da presente invenção. Outros fatores que possibilitam os níveis preferidos anteriores de óxidos de carbono são operar com os gradientes no meio de reação aqui descrito para pressão, para temperatura, para concentração de composto oxidável na fase líquida, e para oxidante na fase gasosa. Outros fatores que possibilitam os níveis preferidos anteriores de óxidos de carbono são operar nas descrições aqui preferidas para taxa de reação no espaço-tempo, pressão, temperatura, composição de solvente, composição de catalisador, e geometria mecânica do vaso de reação.

Um possível benefício de operar nas faixas preferidas de formação de óxido de carbono é que o uso de oxigênio molecular pode ser reduzida, embora não a valores estequiométricos. Não obstante o bom estagiamento de oxidante e composto oxidável de acordo com a presente invenção, um excesso de oxigênio deve ser retido acima do valor estequiométrico, calculado para alimentação de composto oxidável sozinho, para permitir algumas perdas óxidos de carbono e para fornecer excesso de oxigênio molecular para controlar a formação de impurezas nocivas. Especificamente para o caso onde xileno é a alimentação de composto oxidável, a razão de alimentação de peso de oxigênio molecular para peso de xileno é preferivelmente na faixa de cerca de 0,9:1 a cerca de 1,5:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,95:1 a cerca de 1,3:1, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1:1 a 1,15:1. Especificamente para alimentação de

xileno, o teor de oxigênio molecular médio no tempo no gás de exaustão seco do reator de oxidação é preferivelmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 6 mol por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 2 mol por cento, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,5 a 3 mol por cento.

5 Um outro possível benefício 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 menos valiosas. Este benefício é avaliado usando a soma de mols de todos os compostos aromáticos que saem do meio de reação dividido pela soma dos mols de todos os compostos aromáticos que
10 entram no meio de reação por um período de tempo contínuo, preferivelmente uma hora, mais preferivelmente um dia, e acima de tudo preferivelmente 30 dias consecutivos. Esta razão é daqui em diante referida como a “razão de sobrevivência molar” para compostos aromáticos através do meio de reação e é expressa como uma porcentagem numérica. Se todos os compostos
15 aromáticos que entram saírem do meio de reação como compostos aromáticos, apesar da maioria das formas oxidadas dos compostos aromáticos de entrada, então a razão de sobrevivência molar tem seu valor máximo de 100 por cento. Se exatamente 1 de todas as 100 moléculas aromáticas de entrada forem convertidas a óxidos de carbono e/ou outras moléculas não
20 aromáticas (por exemplo, ácido acético) passando ao mesmo tempo através do meio de reação, então a razão de sobrevivência molar é 99 por cento. Especificamente para o caso onde xileno é a principal alimentação de composto aromático oxidável, a razão de sobrevivência molar para compostos aromáticos através do meio de reação é preferivelmente na faixa de cerca de
25 98 a cerca de 99,9 por cento, mais preferivelmente na faixa de cerca de 98,5 a cerca de 99,8 por cento, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 99,0 a 99,7 por cento.

Um outro aspecto da presente invenção diz respeito à produção de acetato de metila em um meio de reação compreendendo ácido acético e

um ou mais compostos aromáticos oxidáveis. Este acetato de metila é relativamente volátil comparado a água e ácido acético e assim tende a seguir o gás de exaustão, a menos que resfriamento adicional ou outras unidades de operação sejam empregadas para recuperá-lo e/ou destruí-lo antes da
5 liberação do gás de exaustão de volta para o ambiente. A formação de acetato de metila assim representa um costume de operação e também um costume capital. Talvez o acetato de metila seja formado primeiramente combinando um radical metila, talvez a partir da decomposição de ácido acético, com oxigênio para produzir hidroperóxido de metila, subseqüentemente
10 decompondo para formar metanol, e finalmente reagindo o metanol produzido com o ácido acético remanescente para formar acetato de metila. Independente do caminho químico, verificou-se que quando a produção de acetato de metila for em uma taxa muito baixa, então a produção de óxidos de carbono também é muito baixa e a produção de impurezas aromáticas nocivas
15 é muito alta. Se a produção de acetato de metila for a uma taxa muito alta, então a produção de óxidos de carbono também é desnecessariamente alta levando a perdas de produção de solvente, composto oxidável e oxidante. Empregando as modalidades preferidas aqui descritas, a razão de produção de mols de acetato de metila produzido para mols de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente na faixa de cerca de 0,005:1 a cerca de
20 0,09:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,07:1, e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,02:1 a cerca de 0,04:1.

Quando a geração de dióxido de carbono, monóxido de carbono, sua soma e/ou acetato de metila for abaixo das faixas preferidas aqui
25 descritas ou quando a razão de sobrevivência molar para compostos aromáticos for acima das faixas preferidas aqui descritas, a atividade de reação deve ser maior ou a STR deve ser menor. Um acelerador de atividade é maior temperatura, nas faixas preferidas aqui descritas. Um outro acelerador de atividade é maior atividade catalítica da forma fornecida pela mistura de

substâncias químicas catalíticas e solvente. No geral, concentrações crescentes de cobalto e/ou bromo acelerarão a atividade de reação, se estas forem usadas nas faixas aqui preferidas. O ajuste da concentração no meio de reação de outros componentes catalisadores e de água também pode ser usado para acelerar a atividade de reação. STR é diminuída diminuendo a taxa de alimentação de composto oxidável e/ou aumentando o volume e meio de reação.

Quando a geração de dióxido de carbono, monóxido de carbono, sua soma e/ou acetato de metila for maior que as faixas preferidas aqui descritas e/ou quando a razão de sobrevivência molar para compostos aromáticos for abaixo das faixas preferidas aqui descritas, ações de controle preferíveis incluem uma reversão das ações anteriores, novamente nas faixas preferidas aqui descritas. Verificou-se que é particularmente útil aumentar a STR o máximo possível nas faixas aqui, mantendo ao mesmo tempo uma boa qualidade de oxidação medida por impurezas nocivas no CTA e no meio de reação. Observou-se novamente que é difícil manter esta qualidade de oxidação em uma STR alta como este e que é necessária muita atenção com relação ao seguinte: à dispersão de alimentação na entrada do meio de reação, à qualidade de aeração em todo o meio de reação, à desaeração na saída do meio de reação, à STR de oxigênio e oxigênio dissolvido em todo o meio de reação, ao excesso de oxidante que sai do meio de reação, ao gradiente especial desejável de STR de oxigênio, ao gradiente especial desejável de concentração de composto oxidável, ao gradiente especial desejável de concentração de oxidante, à coluna de pressão, ao gradiente especial desejável de pressão, e à temperatura preferida na altura média do meio de reação, e como todos aqui descritos. Adicionalmente além disso e de maneira a atingir nível inferior de dióxido de carbono, monóxido de carbono, e/ou sua soma e/ou de maneira a aumentar a razão de sobrevivência molar para compostos aromáticos, verificou-se que é útil suprimir no meio de reação a concentração

de compostos aromáticos solúveis que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido benzóico); esta supressão pode ser efetuada usando alimentação de composto oxidável mais pura e/ou solvente mais puro, especialmente nas faixas preferidas para cada um dos aqui descritos.

Em um meio de reação que oxida continuamente para-xileno a ácido tereftálico na STR preferida aqui descrita, prefere-se que a quantidade de ácido para-toluico na fase líquida do meio de reação seja mantida na faixa de cerca de 200 a cerca de 10.000 ppm em peso, mais preferivelmente de cerca de 800 a cerca de 8.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente de 1.600 a 6.000 ppm em peso. Além disso, conversão de para-xileno a ácido tereftálico no meio de reação é preferivelmente mantida acima de cerca de 50 mol por cento, mais preferivelmente acima de cerca de 90 mol por cento, ainda mais preferivelmente acima de cerca de 95 mol por cento, e acima de tudo preferivelmente acima de 97 mol por cento.

Em uma modalidade da presente invenção, prefere-se que um ou mais dos parâmetros de operação aqui descritos (incluindo parâmetros de operação quantificados numericamente) sejam mantidos por um período de tempo comercialmente significativo. Preferivelmente, a operação de acordo com um ou mais dos parâmetros de operação descritos anteriormente é mantida por pelo menos cerca de 1 hora, mais preferivelmente pelo menos cerca de 12 horas, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 36 horas e acima de tudo preferivelmente pelo menos 96 horas. Assim, a menos que de outra forma aqui indicado, os parâmetros de operação aqui descritos se destinam a aplicar a operação de estado estável, ideal/comercial – não de início de operação, início de produção ou operação sub-ótima.

Observou-se que, para todas as faixas numéricas aqui fornecidas, os limites superior e inferior das faixas podem ser independentes um do outro. Por exemplo, uma faixa numérica de 10 a 100 significa maior

que 10 e/ou menor que 100. Assim, uma faixa de 10 a 100 fornece suporte para uma limitação da reivindicação superior a 10 (sem o limite superior), uma limitação da reivindicação de menos que 100 (sem o limite inferior), bem como toda a faixa 10 a 100 (tanto com limite superior quanto inferior).

5 Adicionalmente, quando o termo “cerca de” é usado para modificar um valor numérico, deve-se entender que, em uma modalidade, o valor numérico é o valor numérico exato.

A invenção foi descrita com detalhes com referência particular às suas modalidades preferidas, mas entende-se que variações e modificações
10 podem ser feitas sem fugir do espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma composição de ácido dicarboxílico, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 (a) submeter um meio de reação de múltiplas fases compreendendo fases líquida e gasosa ou fases sólida, líquida e gasosa, para oxidação em um reator de oxidação primário para, desta forma, produzir uma primeira pasta fluida;

(b) submeter pelo menos uma porção da dita primeira pasta fluida a oxidação adicional em um reator de oxidação secundário em que o
10 dito reator de oxidação secundário é um reator de coluna de bolhas,

o qual o processo ainda compreende introduzir um composto aromático no dito reator de oxidação primário em que pelo menos 80 por cento do peso do dito composto aromático introduzido no dito reator de oxidação primário é oxidado no dito reator de oxidação primário;

15 pelo qual gases de topo são transferidos do topo do reator de oxidação secundário ao reator de oxidação primário.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito composto aromático é para-xileno.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
20 a 2, caracterizado pelo fato de que etapa (b) inclui oxidar ácido para-toluico presente na dita primeira pasta fluida.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende retirar uma segunda pasta fluida do dito reator de oxidação secundário em que a concentração média no tempo
25 de ácido para-toluico na fase líquida da dita segunda pasta fluida é menor que 50 por cento da concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida da dita primeira pasta fluida.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase

líquida da dita primeira pasta fluida é pelo menos 500 ppm em peso em que a concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida da dita segunda pasta fluida é menor que 250 ppm em peso.

5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação primário é um reator de coluna de bolhas.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação secundário é localizado fora do dito reator de oxidação primário.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do dito reator de oxidação secundário é localizado ao longo do dito reator de oxidação primário.

15 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende remover a dita primeira pasta fluida do dito reator de oxidação primário por meio de uma saída de pasta fluida localizada entre as extremidades do topo e da base da zona de oxidação primário.

20 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação primário define nele uma zona de reação primária tendo uma altura máxima (H_p) em que a dita saída de pasta fluida é espaçada pelo menos $0,1H$ das extremidades da base e do topo da dita zona de reação primária.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a dita saída de pasta fluida é espaçada pelo menos $0,25H_p$ das extremidades da base e do topo da dita zona de reação primária.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação primário define nele uma zona de reação primária em que o dito reator de oxidação secundário define nele uma zona de reação secundária em que a razão do

volume da dita zona de reação primária para a dita zona de reação secundária é na faixa de 4:1 a 50:1.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a dita zona de reação primária tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de 3:1 a 30:1, em que a dita zona de reação secundária tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de 1:1 a 50:1.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 13, caracterizado pelo fato de que a razão do diâmetro horizontal máximo da dita zona de reação primária para o diâmetro horizontal máximo da dita zona de reação secundária é na faixa de 0,1:1 a 0,6:1 em que a razão da altura vertical máxima da dita zona de reação primária para a altura vertical máxima da dita zona de reação secundária é na faixa de 0,1:1 a 0,9:1.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, caracterizado pelo fato de que a dita zona de reação primária tem um diâmetro máximo (D_p) em que o centroide volumétrico da dita zona de reação secundária é horizontalmente espaçado pelo menos $0,5D_p$ do centroide volumétrico da dita zona de reação primária.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, caracterizado pelo fato de que a dita zona de reação primária tem uma altura máxima (H_p) em que o centroide volumétrico da dita zona de reação secundária é verticalmente espaçado menos que $0,5H_p$ do centroide volumétrico da dita zona de reação primária.

17. Sistema de reator para conduzir um processo como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

um reator de oxidação primário que define uma primeira entrada e uma primeira saída; e

um reator de oxidação secundário que define uma segunda entrada e uma segunda saída,

em que a dita primeira saída é acoplada em comunicação de fluxo fluídica com a dita segunda entrada em que o dito reator de oxidação secundário é um reator de coluna de bolhas.

18. Sistema de reator de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação primário é um reator de coluna de bolhas.

19. Sistema de reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 18, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação secundário é localizado fora do dito reator de oxidação primário.

20. Sistema de reator de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do dito reator de oxidação secundário é localizado ao longo do dito reator de oxidação primário.

21. Sistema de reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 20, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação secundário não é um reator de fluxo de pistão.

22. Sistema de reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 21, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação primário define uma saída de pasta fluida conectada em comunicação de fluxo fluídica com o dito reator de oxidação secundário em que a dita saída de pasta fluida é localizada entre as extremidades do topo e da base do dito reator de oxidação primário.

23. Sistema de reator de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação primário define nele uma zona de reação primária tendo uma altura máxima (H_p), em que a dita saída de pasta fluida é espaçada pelo menos $0,1 H_p$ das extremidades da base e do topo da dita zona de reação primária.

24. Sistema de reator de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a dita saída de pasta fluida é espaçada pelo menos $0,25H_p$ das extremidades da base e do topo da dita zona de reação

primária.

25. Sistema de reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 22, caracterizado pelo fato de que o dito reator de oxidação primário define nele uma zona de reação primária em que o dito reator de oxidação secundário define nele uma zona de reação secundária em que a razão do volume da dita zona de reação primária para a dita zona de reação secundária é na faixa de 4:1 a 50:1.

26. Sistema de reator de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que a dita zona de reação primária tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de 3:1 a 30:1 em que a dita zona de reação secundária tem uma razão de altura vertical máxima para diâmetro horizontal máximo na faixa de 1:1 a 50:1.

27. Sistema de reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 25 a 26, caracterizado pelo fato de que a razão do diâmetro horizontal máximo da dita zona de oxidação primária para o diâmetro horizontal máximo da dita zona de oxidação secundária é na faixa de 0,1:1 a 0,6:1 em que a razão da altura vertical máxima da dita zona de oxidação primária para a altura vertical máxima da dita zona de oxidação secundária é na faixa de 0,1:1 a 0,9:1.

28. Sistema de reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 25 a 27, caracterizado pelo fato de que a dita zona de reação primária tem um diâmetro máximo (D_p) em que o centroide volumétrico da dita zona de reação secundária é horizontalmente espaçado pelo menos $0,5D_p$ do centroide volumétrico da dita zona de reação primária.

29. Sistema de reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 25 a 27, caracterizado pelo fato de que a dita zona de reação primária tem uma altura máxima (H_p) em que o centroide volumétrico da dita zona de reação secundária é verticalmente espaçado menos que $0,5H_p$ do centroide volumétrico da dita zona de reação primária.

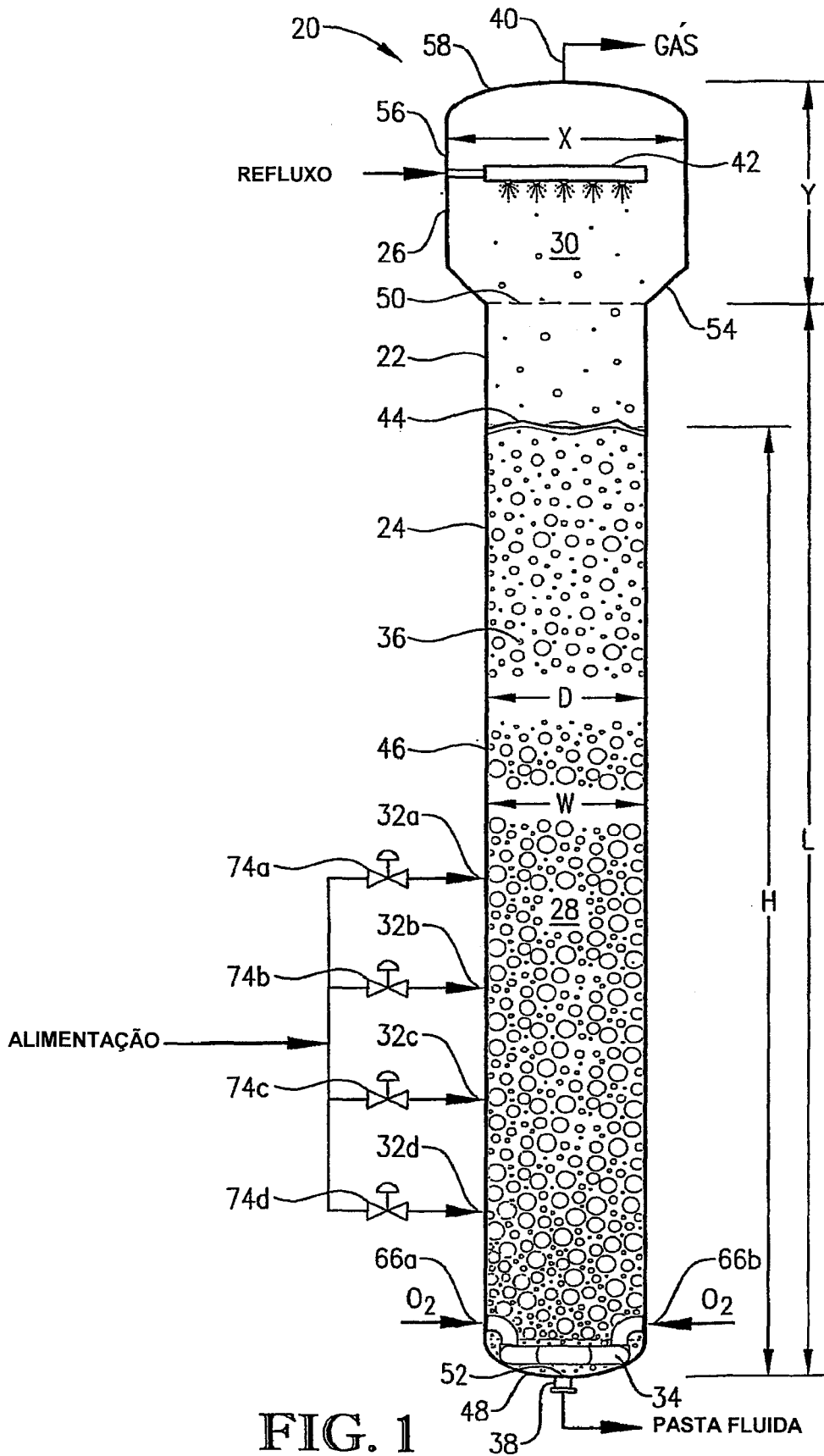


FIG. 1

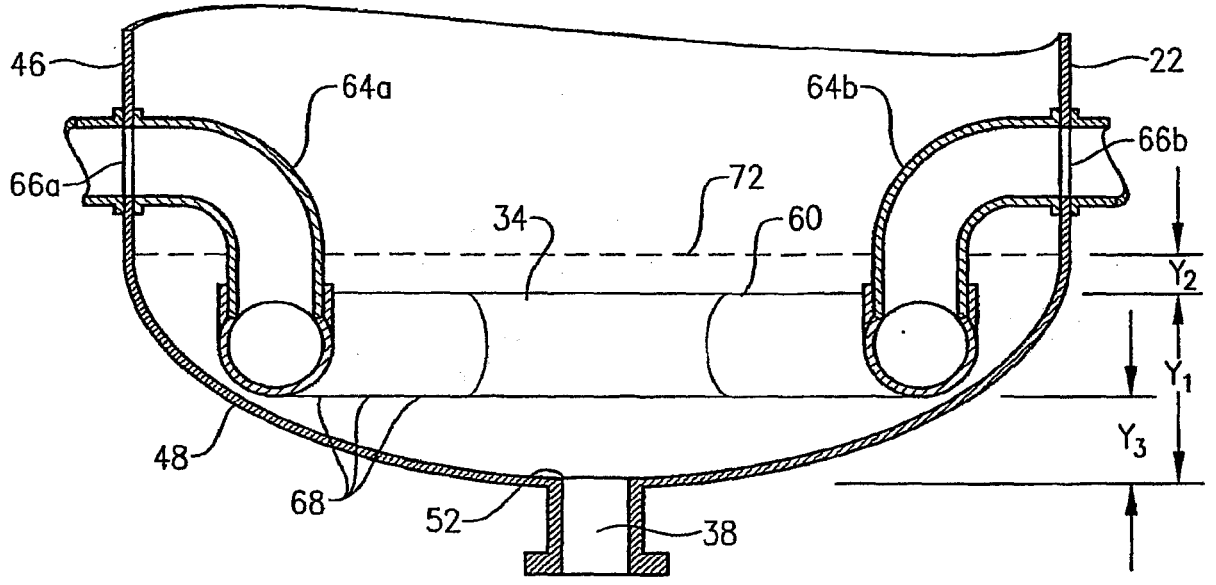


FIG. 2

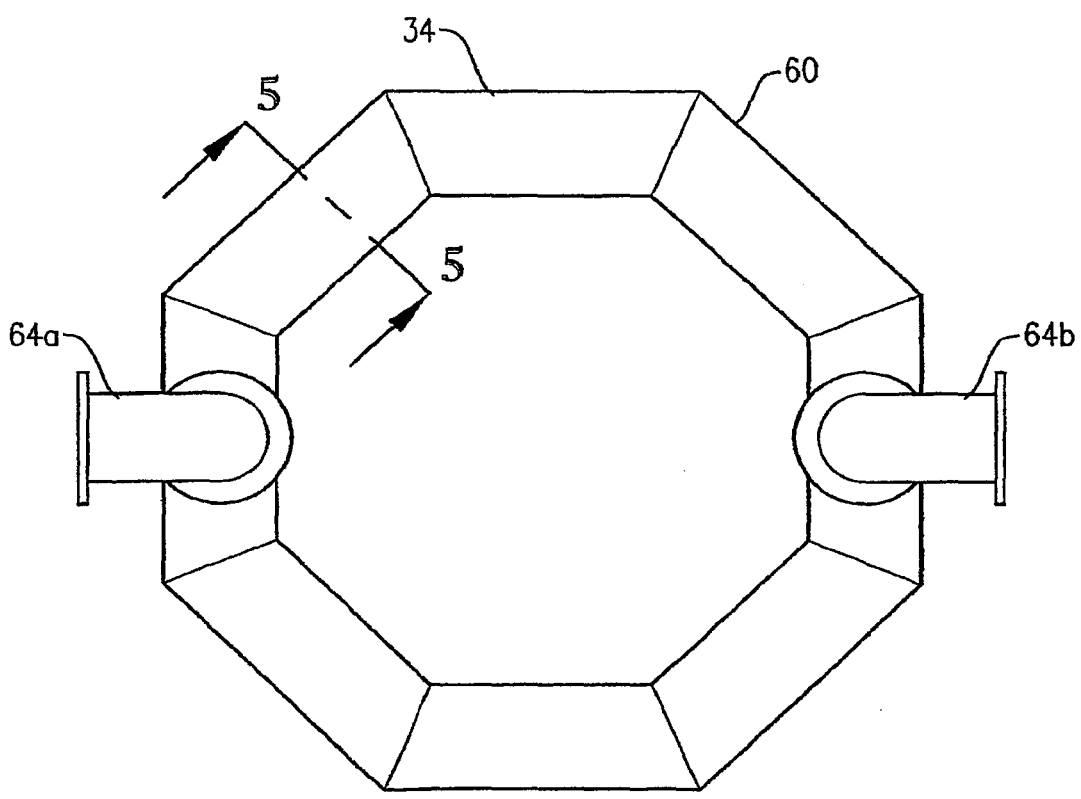


FIG. 3

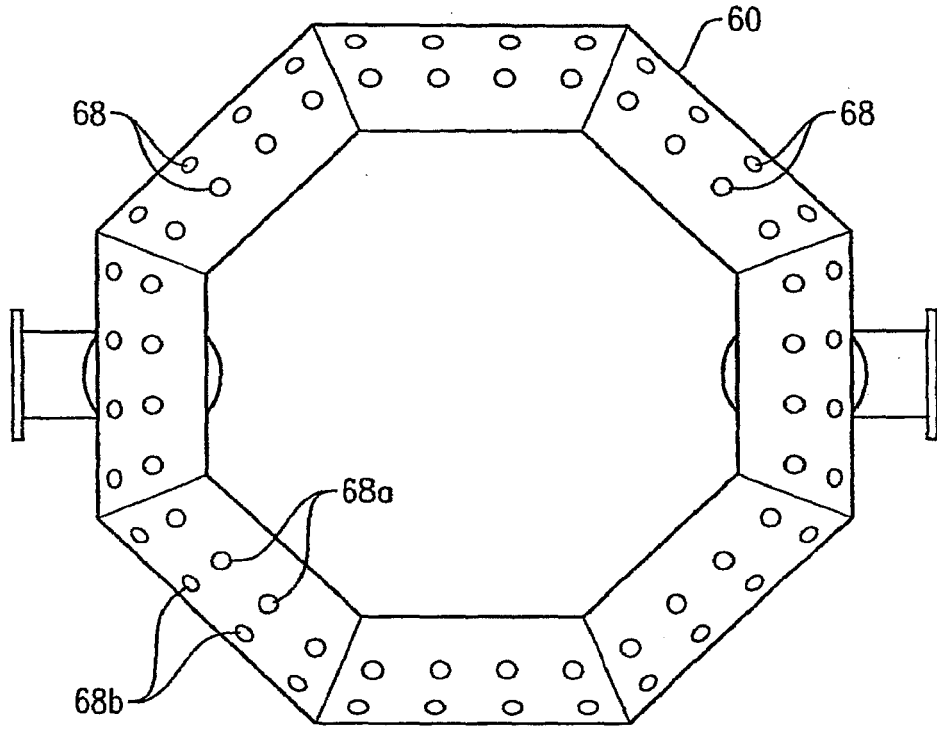


FIG. 4

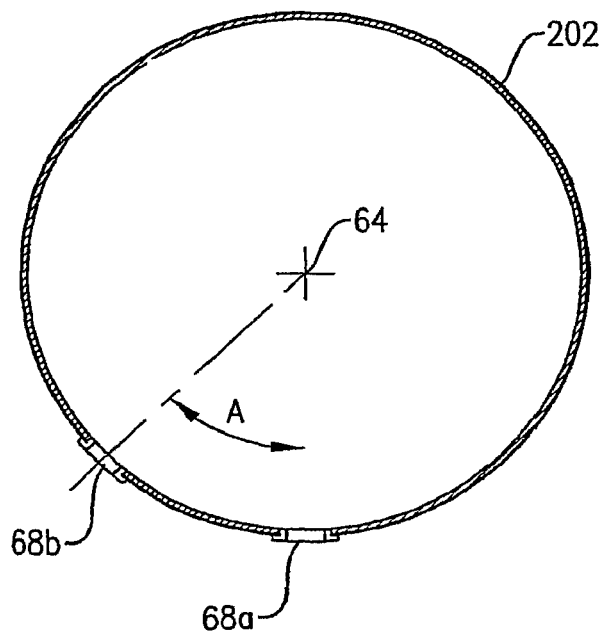


FIG. 5

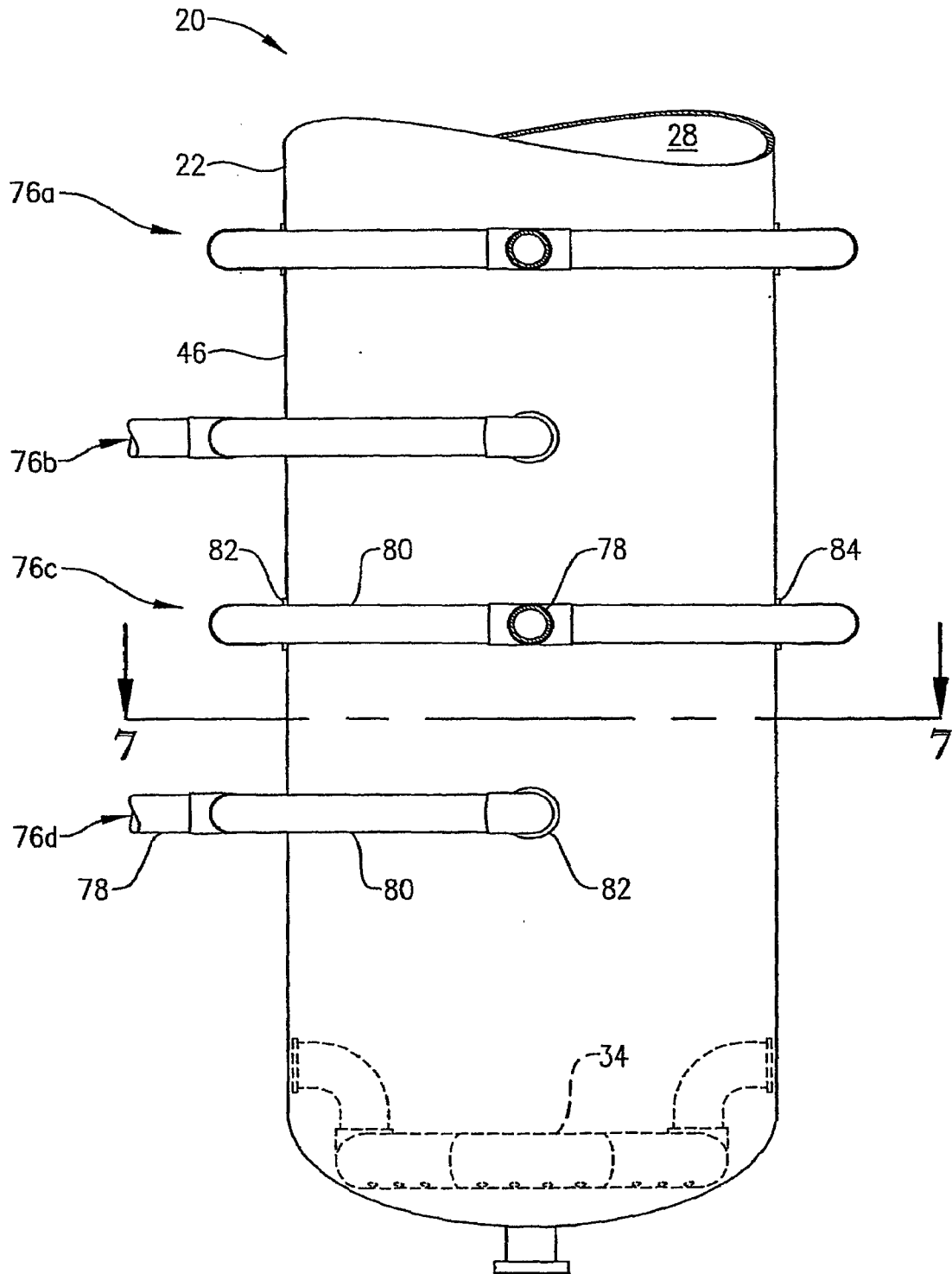


FIG. 6

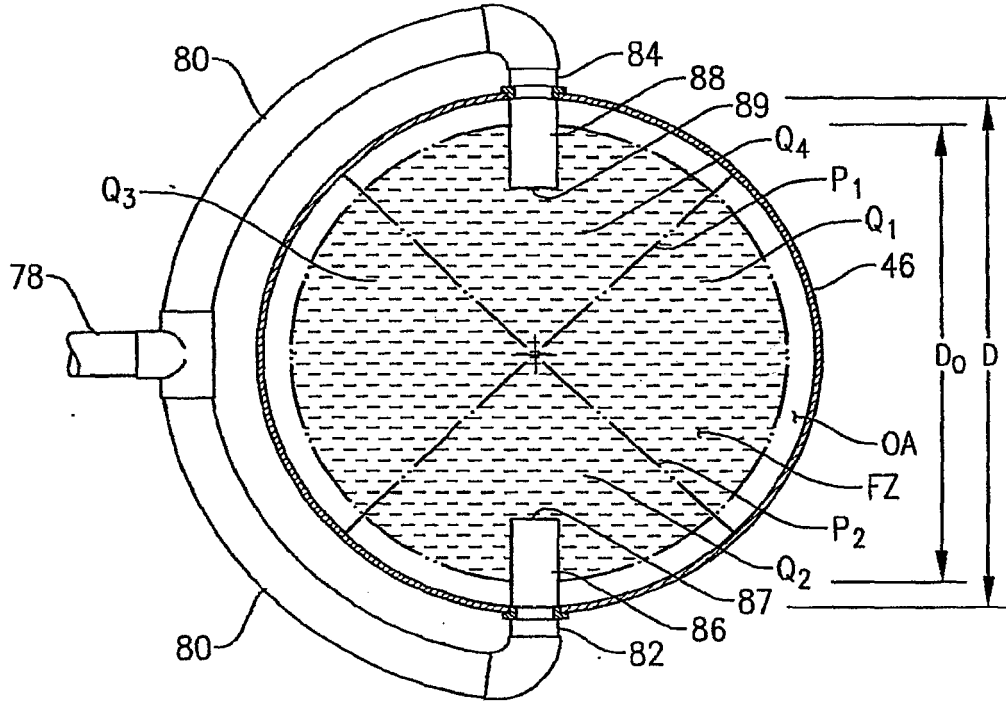


FIG. 7

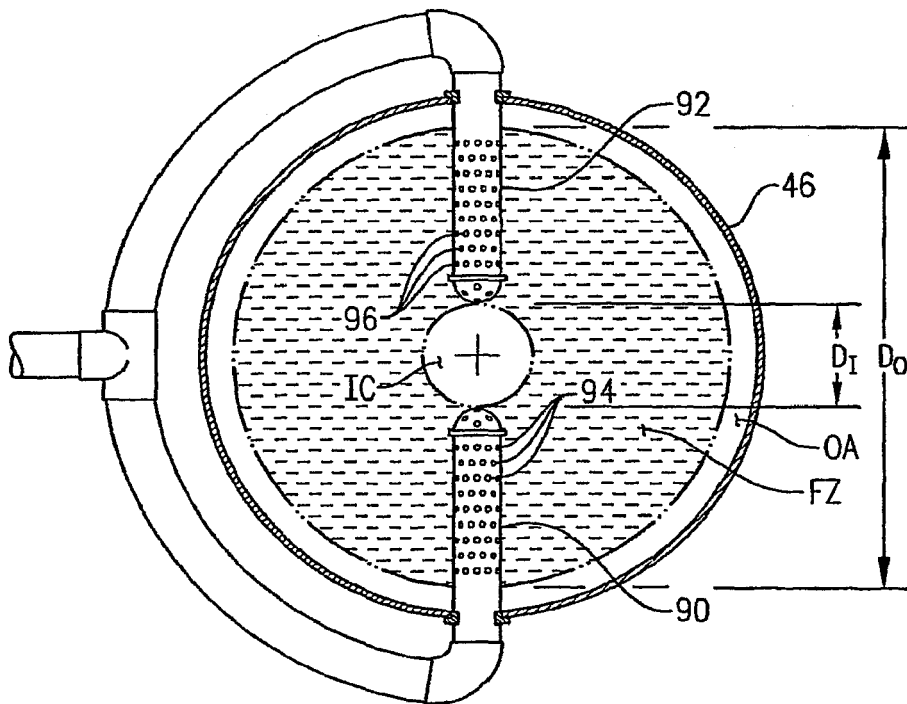


FIG. 8

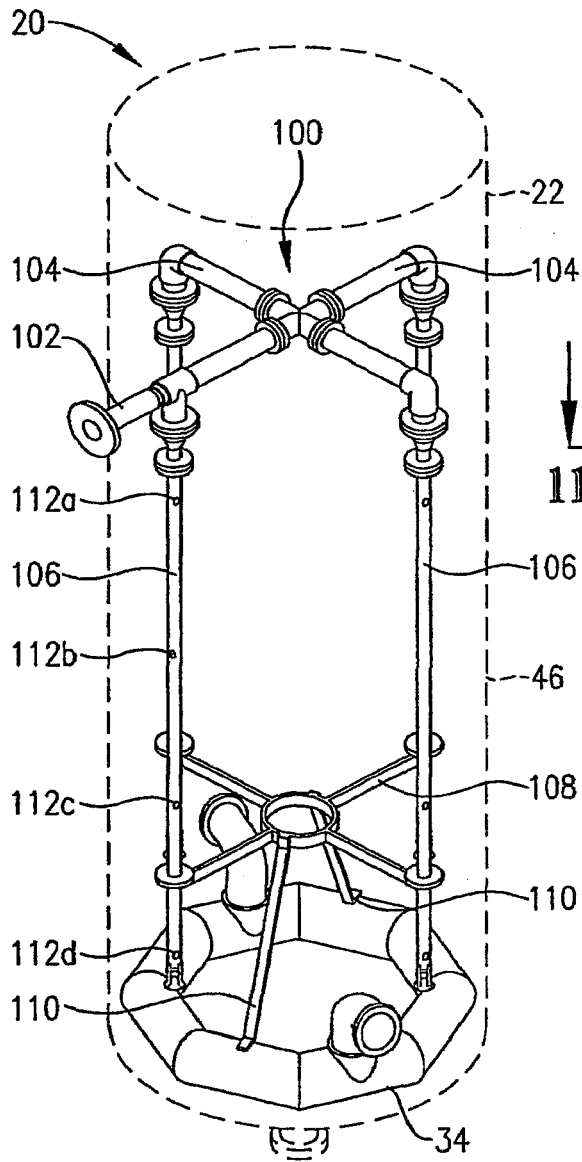


FIG. 9

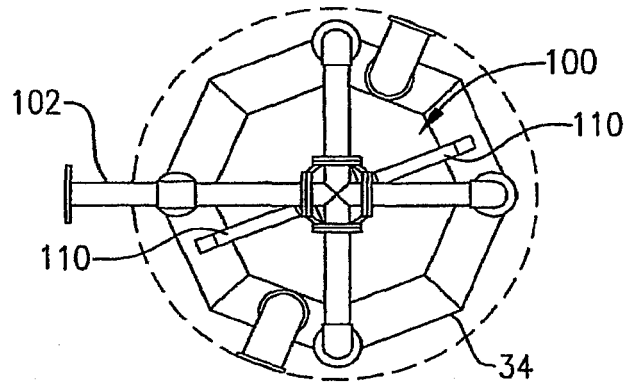


FIG. 11

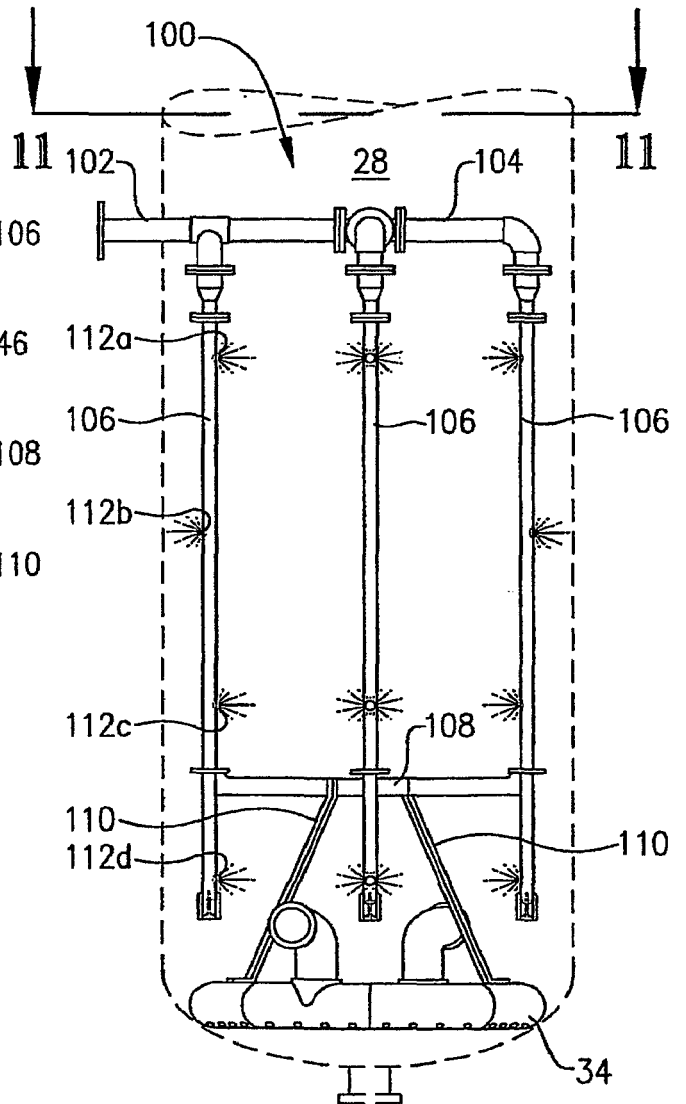
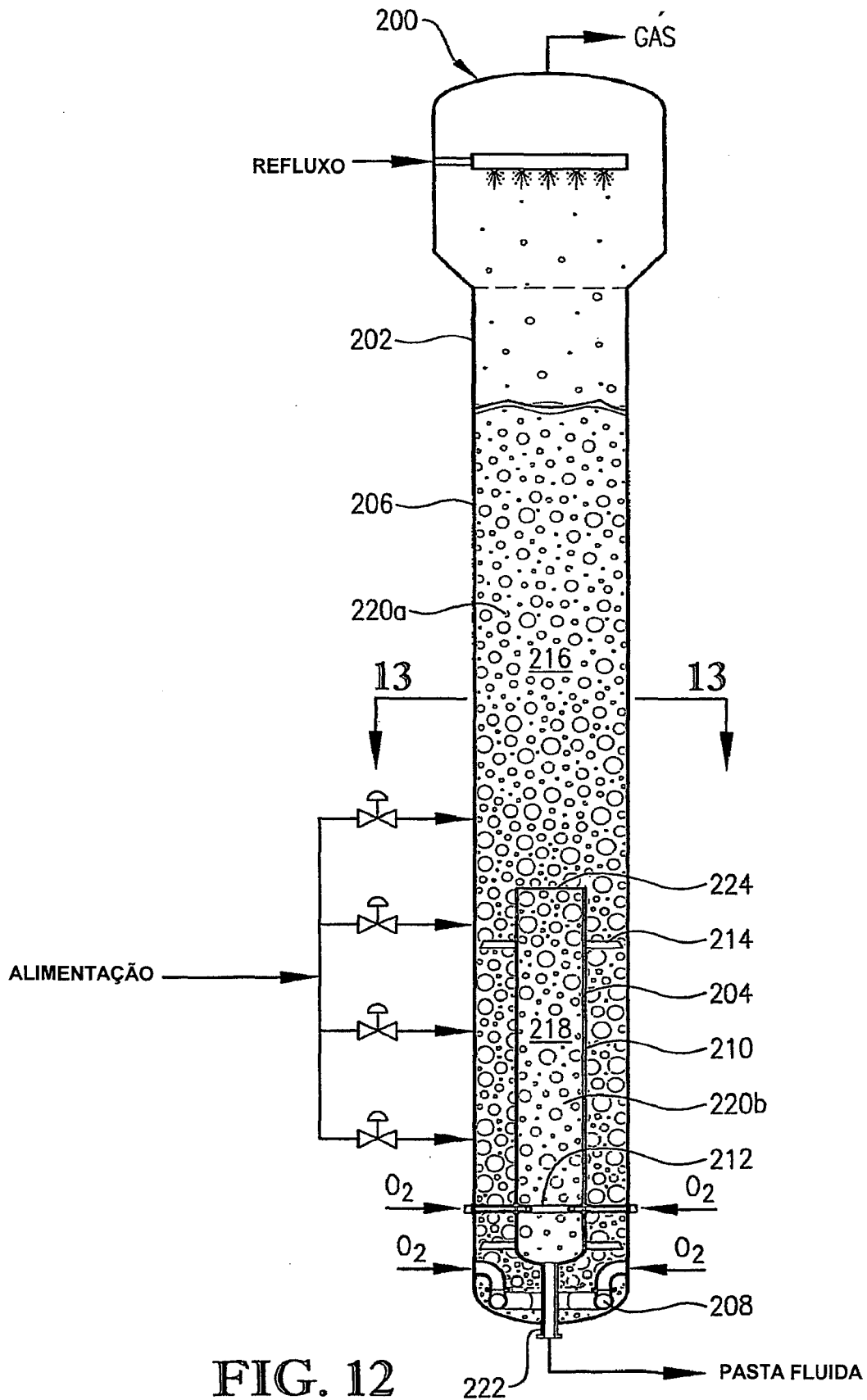


FIG. 10



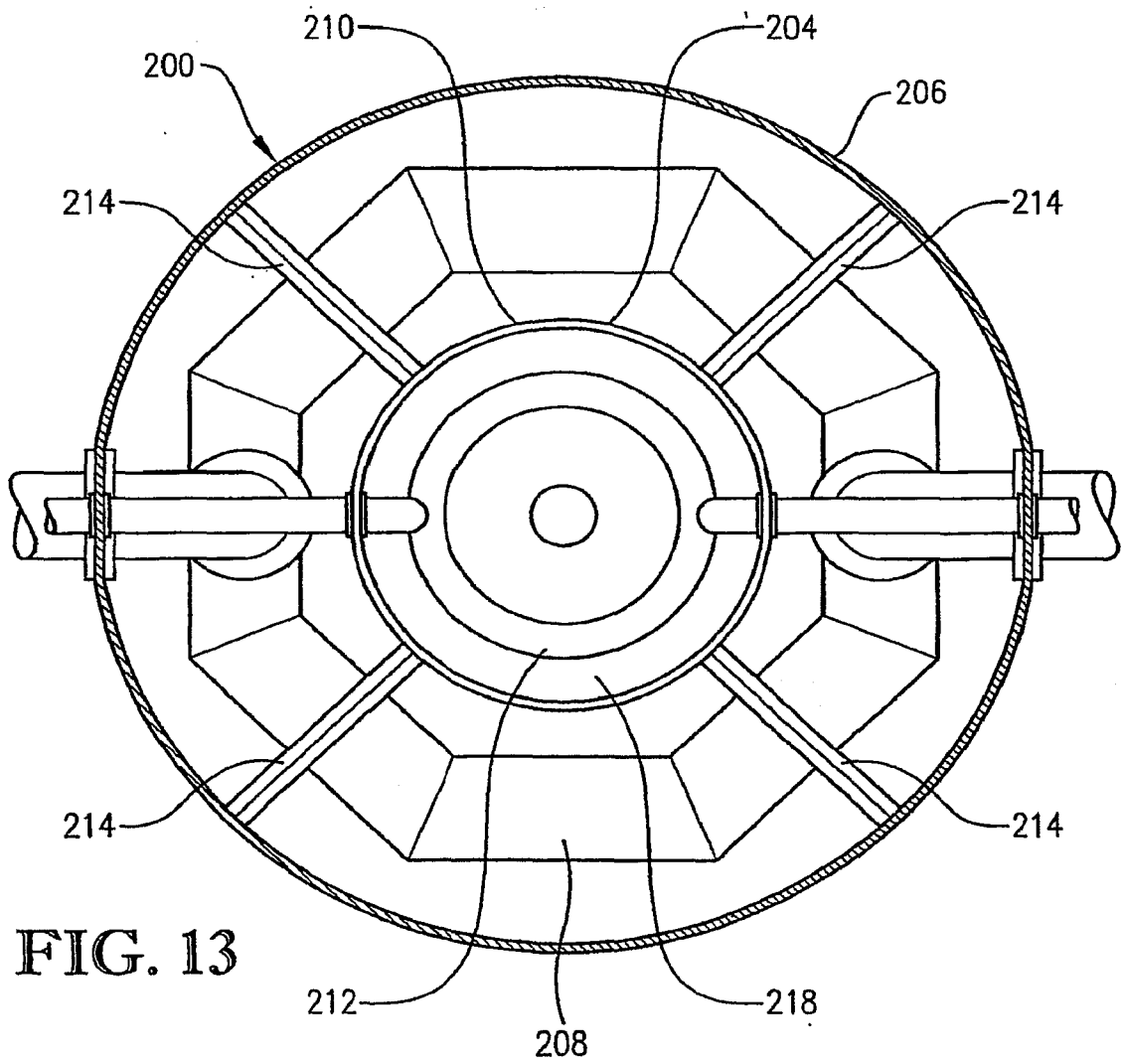


FIG. 13

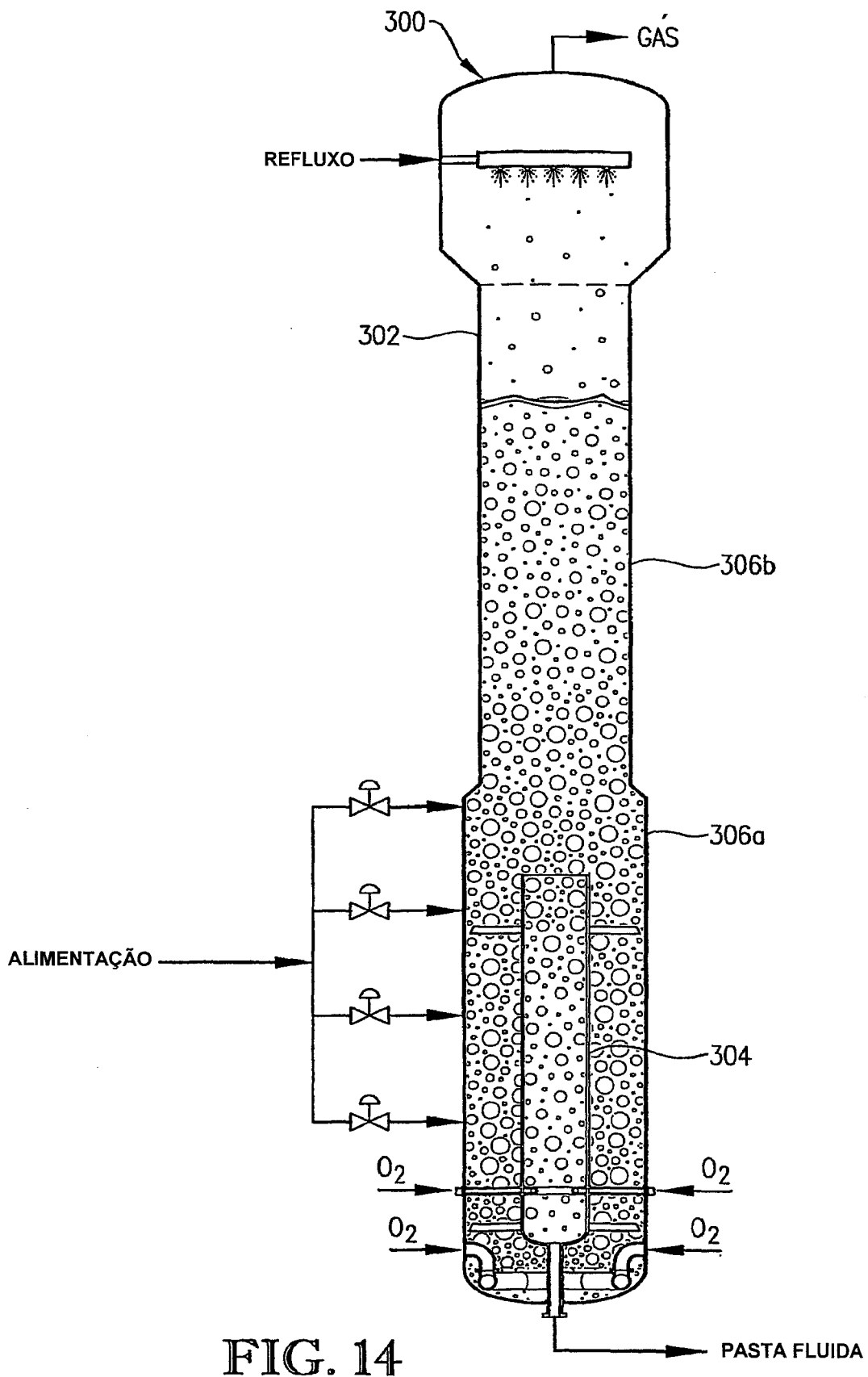


FIG. 14

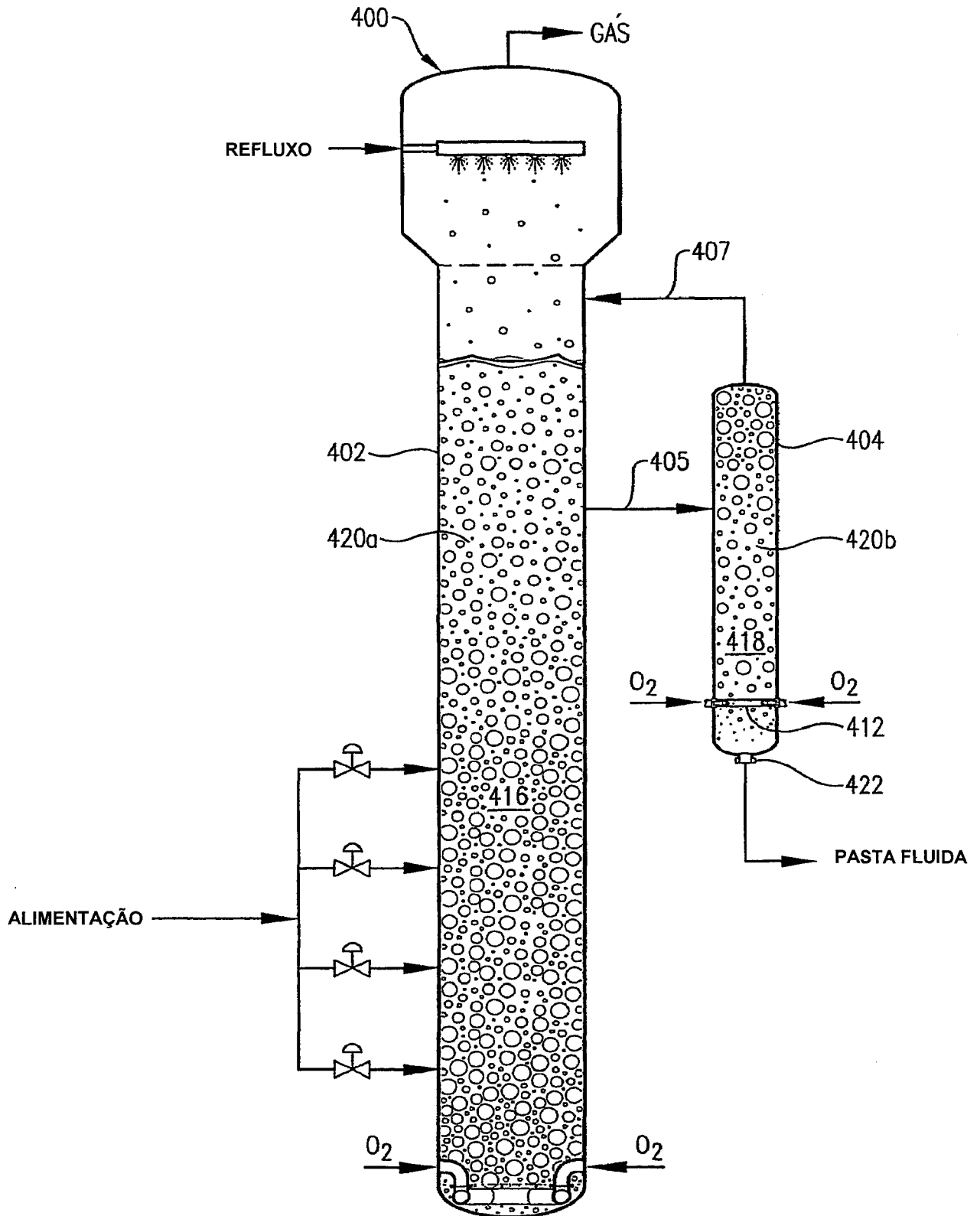


FIG. 15

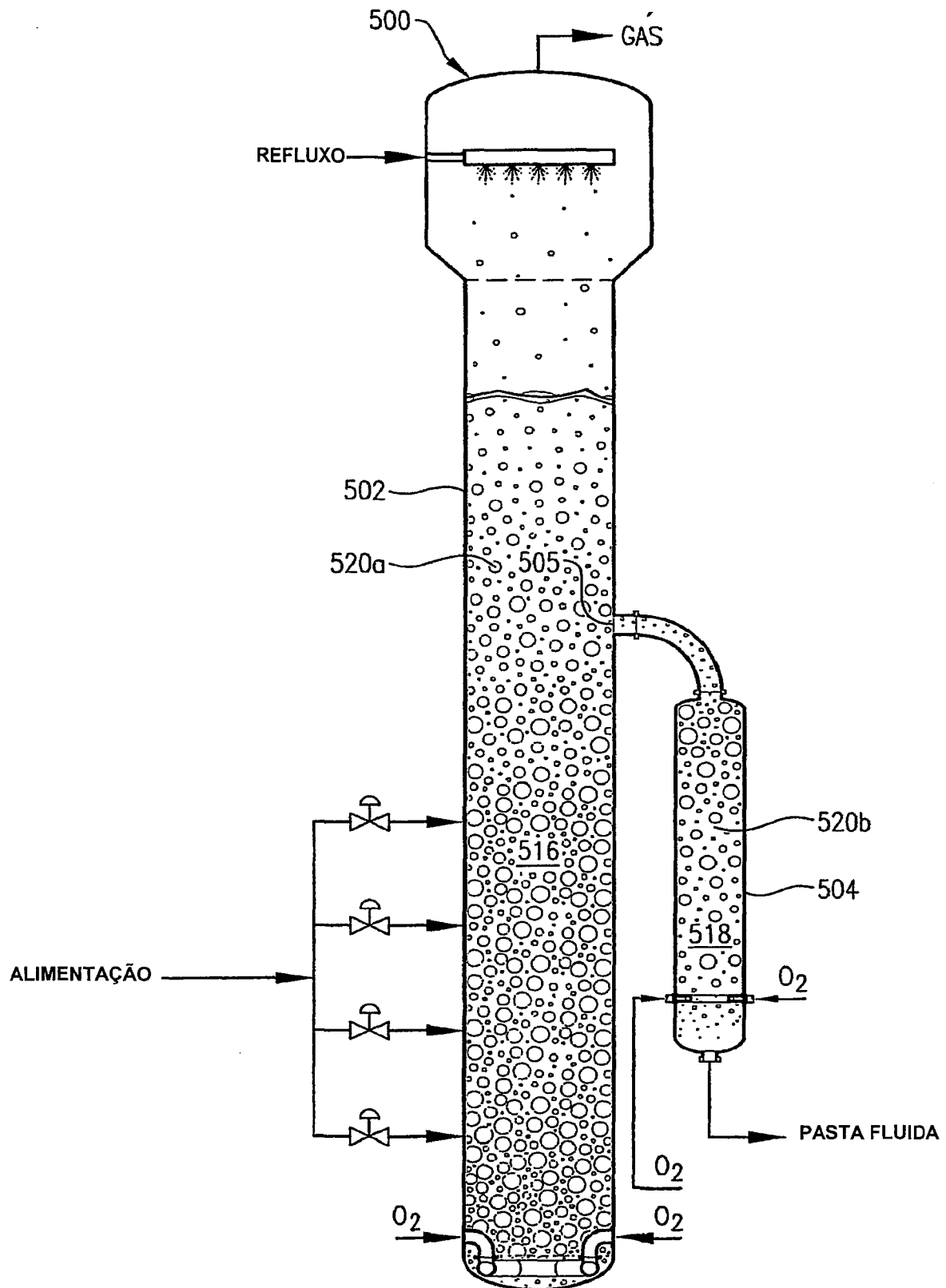


FIG. 16

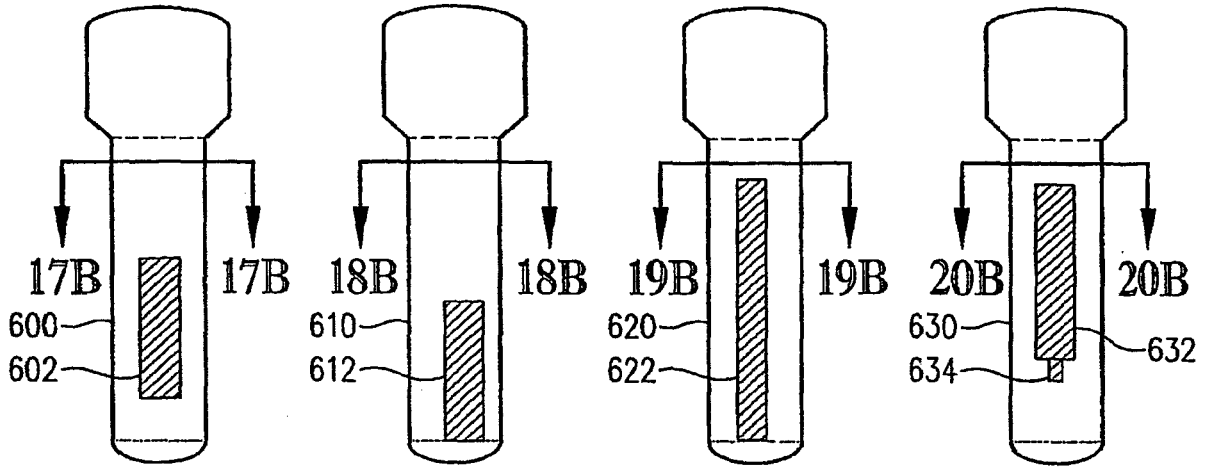


FIG. 17A FIG. 18A FIG. 19A FIG. 20A

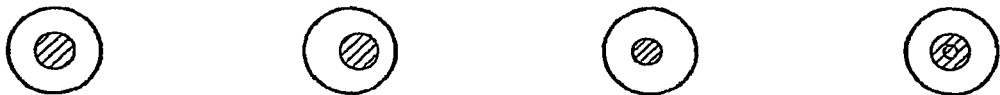


FIG. 17B FIG. 18B FIG. 19B FIG. 20B

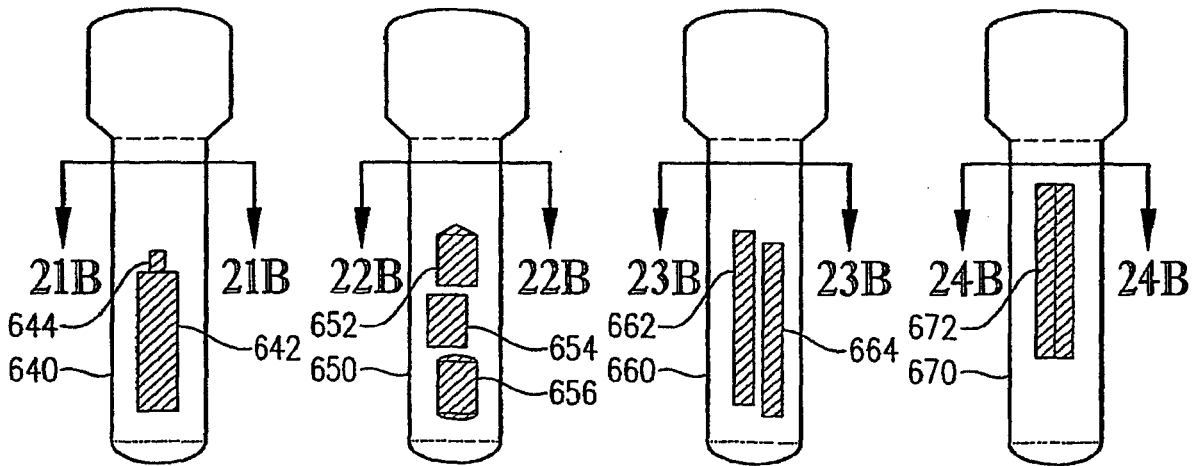


FIG. 21A FIG. 22A FIG. 23A FIG. 24A



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

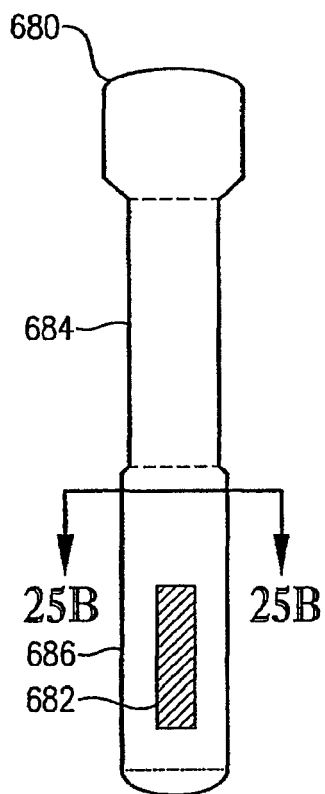


FIG. 25A



FIG. 25B

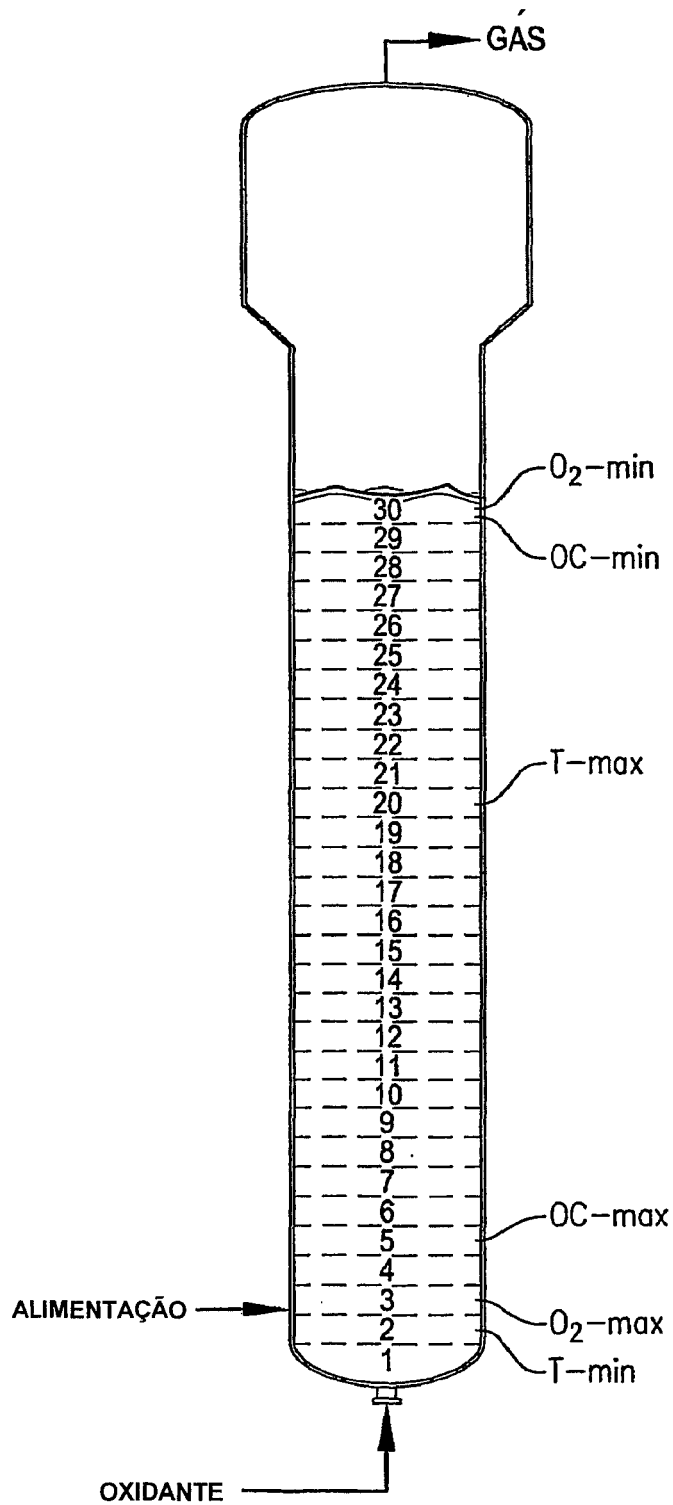


FIG. 26

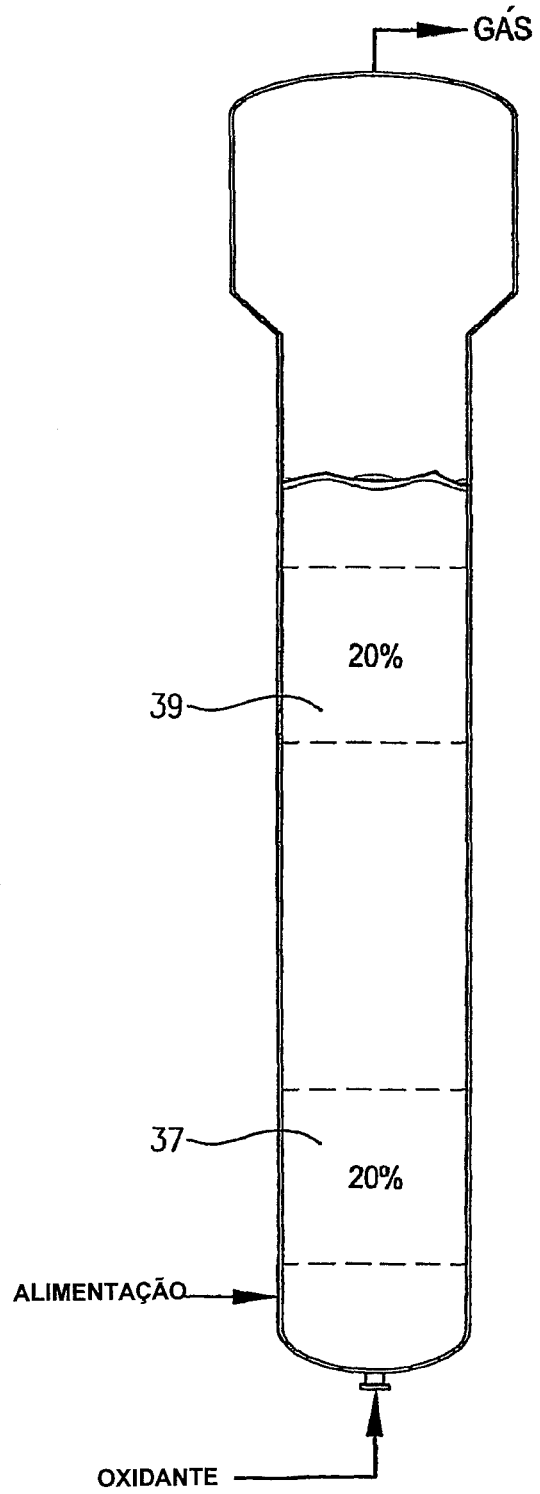


FIG. 27

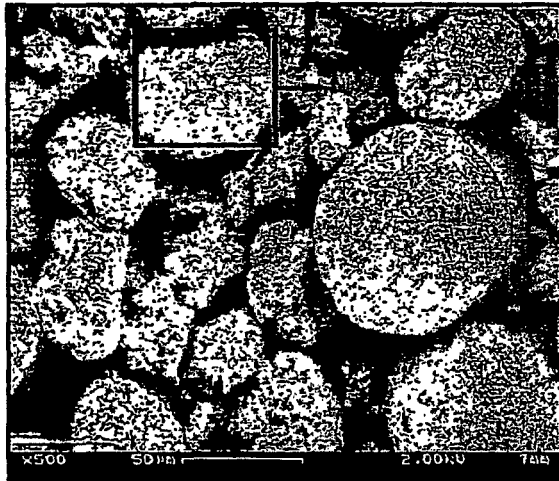


FIG. 28A



FIG. 28B

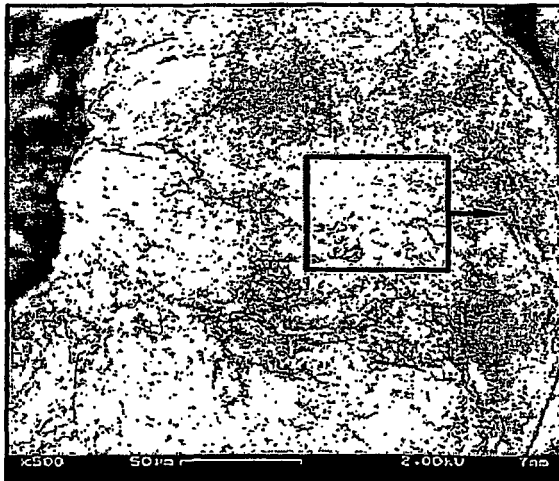


FIG. 29A

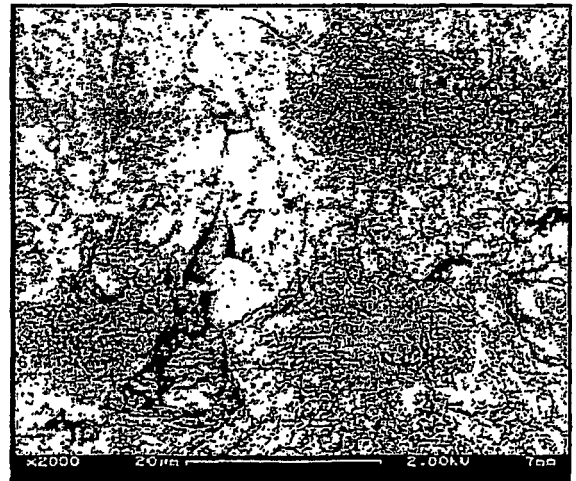


FIG. 29B

