

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

(21) **PI0708428-5 A2**

(22) Data de Depósito: 16/02/2007
(43) Data da Publicação: 31/05/2011
(RPI 2108)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 51/265 2006.01
C07C 63/26 2006.01
B01J 8/22 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDO POLICARBOXÍLICO, E, REATOR DE DIGESTÃO HÍBRIDO**

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2006 US 11/366004

(73) Titular(es): Eastman Chemical Company

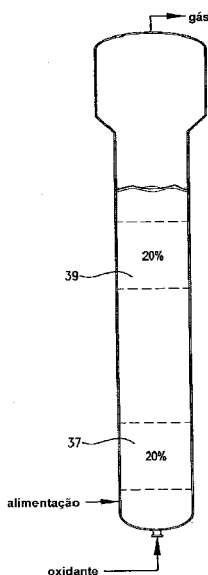
(72) Inventor(es): Alan George Wonders, Robert Lin, Ruairi Seosamh O meadhra, Thomas Michael Pell, Jr.

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007004058 de 16/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/106287 de 20/09/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDO POLICARBOXÍLICO, E, REATOR DE DIGESTÃO HÍBRIDO É descrito um sistema otimizado para produção mais eficiente e econômica de ácido tereftálico. O sistema inclui um reator/zona de digestão oxidativa configurado para fornecer distribuição do tempo de residência para as fases sólida e líquida do meio de reação processado nele.



“PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDO POLICARBOXÍLICO, E, REATOR DE DIGESTÃO HÍBRIDO”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção no geral diz respeito a um processo para a
5 produção de ácidos policarboxílicos. Um aspecto da invenção diz respeito a um processo em que um composto aromático de dialquila (por exemplo, para-xileno) é oxidado para produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto (por exemplo, ácido tereftálico bruto) e o ácido dicarboxílico aromático bruto resultante é, desta forma, submetido a purificação e separação para produzir
10 um ácido dicarboxílico aromático purificado (por exemplo, ácido tereftálico purificado).

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Uma ampla variedade de processos para produzir ácido tereftálico purificado (PTA) foi descrita na tecnologia anterior. Entretanto,
15 somente uma pequena quantidade destes processos anteriores é amplamente praticada comercialmente. Um processo comercial como este emprega dois estágios de oxidação, com troca de licor entre os estágios de oxidação. No primeiro estágio de oxidação, referido daqui em diante como “oxidação primária,” para-xileno é oxidado a ácido tereftálico (TPA). O produto de
20 oxidação primária é uma pasta fluida bruta contendo um licor-mãe líquido e partículas de ácido tereftálico bruto (CTA). Esta pasta fluida bruta produzida na oxidação primária é submetida a um processo de troca de licor que substitui uma porção substancial do licor-mãe original por um solvente de limpeza. A pasta fluida trocada por licor resultante é então purificada no
25 segundo estágio de oxidação, referido daqui em diante como “digestão oxidativa.” Digestão oxidativa produz partículas de TPA mais puras por meio de um processo que envolve a dissolução e reprecipitação contínuas de partículas de TPA em condições de oxidação. As partículas de TPA produzidas a partir da digestão oxidativa são mais puras que as partículas de

CTA introduzidas na digestão oxidativa por duas razões principais: (1) intermediários de reação (por exemplo, 4-carboxibenzaldeído (4-CBA) e ácido para-toluico (PTAC)) originalmente aprisionado nas partículas de CTA são adicionalmente oxidados a TPA durante a digestão oxidativa; e (2) a dissolução e reprecipitação associadas a com digestão oxidativa dividida uma porção das impurezas aromáticas relativamente não reativas (por exemplo, ácido isoftálico (IPA)) para fora da fase sólida e para dentro da fase líquida. Além de aumentar a pureza das partículas de TPA, a digestão oxidativa também tem a vantagem de produzir partículas de TPA que são maiores que as partículas de CTA submetidas a digestão oxidativa. Estas partículas de TPA maiores produzidas por digestão oxidativa facilitam um processamento a jusante mais eficiente e efetivo.

A etapa de troca de licor entre oxidação primária e digestão oxidativa serve para duas principais funções: (1) remoção de impurezas aromáticas relativamente não reativas solúveis (por exemplo, IPA) do CTA sólido; e (2) remoção de compostos catalisadores presentes na fase líquida da pasta fluida bruta. A remoção de impurezas aromáticas relativamente não reativas fornecidas pela troca de licor permite que o CTA seja adequadamente purificado sem hidrogenação, que é muito caro. A remoção do catalisador fornecida pela troca de licor reduz atividade química durante a digestão oxidativa, levando a menor perda de queima de carbono retendo ainda ao mesmo tempo a reatividade necessária para conversão adicional de compostos intermediários de reação aromáticos a TPA. A redução das concentrações de catalisador fornecida pela troca de licor também torna a remoção de compostos catalisadores mais eficiente e mais completa durante isolamento subsequente do produto PTA sólido.

Embora a troca de licor entre as etapas de oxidação primária e digestão oxidativa tenha suas vantagens, pode ser caro e difícil continuamente remover o licor-mãe quente, inflamável, corrosivo da pasta fluida bruta e

continuamente substituir o licor-mãe removido pelo solvente quente inflamável e mais limpo. Um gasto particular significativo associado a este tipo de etapa de troca de licor é a troca de licor que tipicamente acontece em uma ou mais centrífugas grandes ou filtros de pressão feitos de metais caros (por exemplo, titânio) ou ligas metálicas.

No passado, várias fontes propuseram que PTA poderia ser preparado sem empregar uma etapa de troca de licor entre oxidação primária e digestão oxidativa. Entretanto, em tais sistemas propostos, as maiores concentrações de catalisador na alimentação para digestão oxidativa drasticamente aumenta a perda de queima de carbono associada a digestão oxidativa. Além disso, os sistemas de produção de PTA propostos, que eliminam a troca de licor entre oxidação primária e digestão oxidativa, tipicamente empregam uma etapa de troca de licor a jusante da digestão oxidativa. Neste tipo de sistema, o licor-mãe removido a jusante da digestão oxidativa tem uma maior concentração de impurezas aromáticas relativamente não reativas (por exemplo, IPA) que o licor-mãe a montante do segundo estágio de oxidação. Isto é em virtude de a digestão oxidativa aumentar a divisão de impurezas aromáticas relativamente não reativas na fase líquida. Em um processo de produção de PTA contínuo que emprega solvente reciclado (isto é, solvente recuperado e purificado que origina do licor-mãe produzido da oxidação primária) como uma alimentação para oxidação primária, as impurezas aromáticas relativamente não reativas que não saem com produto PTA sólido acumulam no solvente reciclado até que de outra forma removida ou destruída. A menos que etapas de processo auxiliares para purificação do solvente reciclado sejam maiores no escopo, as concentrações de impurezas aromáticas relativamente não reativas (por exemplo, IPA) no solvente reciclado continuam a aumentar com o tempo, estabelecendo uma cascata de conseqüências químicas e de processo, tais como, por exemplo, um aumento indesejável na taxa de formação de impurezas aromáticas coloridas

na oxidação primária e um eventual aumento na cor do produto TPA sólido. As partículas das etapas de processo auxiliares para purificação do solvente reciclado têm inúmeras interações de complexo com as etapas de oxidação primária e digestão oxidativa e podem influenciar nos custos de operação e qualidade de produto significativamente. Por exemplo, maior reciclagem de IPA não colorido realmente aumentará a taxa de formação de 2,7 dicarboxifluorenona altamente colorido (2,7-DCF) com efeito adverso considerável eventual na cor do produto TPA sólido a medida em que os níveis de IPA e 2,7-DCF lentamente aumentam para novas concentrações de estado estável em todo o processo.

Em vista do exposto, processos da tecnologia anterior que empregam dois estágios de oxidação sem troca de licor intermediária não mostraram ser comercialmente viáveis em virtude de, por exemplo, (1) eles apresentarem maior perda de queima de carbono durante a digestão oxidativa, (2) eles não poderem usar solvente reciclado, e/ou (3) se for usado solvente reciclado, eles requererem sistemas de purificação caros adicionais para controlar os maiores níveis de contaminantes no solvente reciclado.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

Um objetivo da presente invenção é fornecer um melhor sistema de oxidação primária que produz uma pasta fluida de produto bruto tendo melhor pureza que os sistemas de oxidação primária convencionais.

Um outro objetivo da invenção é fornecer um reator de coluna de bolhas que facilita melhor oxidação de fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico (TPA) com menor formação de impurezas.

Ainda um outro objetivo da presente invenção é fornecer um sistema para produzir ácido tereftálico purificado (PTA) que elimina a necessidade de troca de licor a montante da digestão oxidativa.

Já um outro objetivo da presente invenção é fornecer um processo de produção de PTA que minimiza a queima de carbono durante a

digestão oxidativa, sem requerer a troca de licor a montante da digestão oxidativa.

Já ainda um outro objetivo da presente invenção é fornecer sistema de produção que promove precipitação de impurezas aromáticas relativamente não reativas (por exemplo, IPA) a jusante da digestão oxidativa, de maneira tal que as impurezas não reativas saiam do processo com as partículas de TPA e não precisem ser purgadas do solvente recirculado.

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.

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: submeter um meio de reação de múltiplas fases compreendendo um ácido policarboxílico a digestão oxidativa em um ou mais reatores de digestão, em que a digestão oxidativa é realizada em condições suficientes para fornecer fases sólida e/ou líquida do meio de reação com uma função de distribuição do tempo de residência caracterizada por um valor de fração em massa cumulativo em tempo reduzido a 0,2 ($CMF_{0,2}$) de pelo menos 0,1 e um $CMF_{0,5}$ de menos que 0,15.

Uma outra modalidade da presente invenção diz respeito a um processo para produzir uma composição de ácido policarboxílico, o processo compreendendo as seguintes etapas (a) submeter um meio de reação de múltiplas fases a oxidação primária em um reator de oxidação primária para,

desta forma, produzir uma pasta fluida do produto de oxidação compreendendo um ácido policarboxílico; e (b) submeter pelo menos uma porção da pasta fluida do produto a digestão oxidativa em um ou mais reatores de oxidação, em que a digestão oxidativa é realizada em uma temperatura que é pelo menos 10°C maior que a temperatura da oxidação primária, em que a digestão oxidativa é realizada em condições suficientes para fornecer fases sólida e/ou líquida do meio de reação com uma função de distribuição de tempo de residência distinguida por um valor de fração em massa cumulativo em tempo reduzido a 0,5 ($CMF_{0,5}$) de menos que 0,15.

Ainda uma outra modalidade da presente invenção diz respeito a um reator de digestão híbrido. O reator de digestão híbrido inclui um primeiro reator e um segundo reator. O reator de digestão híbrido define uma primeira entrada, uma primeira saída e uma primeira zona de reação. O segundo reator define uma segunda entrada, uma segunda saída e uma segunda zona de reação. A primeira saída é acoplada em comunicação fluídica com a segunda entrada. O volume da primeira zona de reação é pelo menos 1,5 vezes maior que o volume da segunda zona de reação. O segundo reator é configurado para fornecer um comportamento mais de fluxo tampão que o primeiro reator.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

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

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, 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 espargidor de oxidante usado para introduzir a corrente oxidante no reator;

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

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

10 A figura 5 é uma vista lateral transversal do espargidor 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 espargidor de oxidante;

15 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;

20 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);

25 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;

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;

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

5 9;

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;

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

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

15 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;

20 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 oxidação primária;

A figura 16 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas equipado com um reator de oxidação secundário de extremidade aberta

25 externo que recebe pasta fluida de uma abertura ampliada no lado do reator de oxidação primária;

A figura 17 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas contendo um meio de reação de múltiplas fases, que particularmente ilustra o meio de reação sendo teoricamente dividido em 30 fatias horizontais

de volumes iguais de maneira a quantificar certos gradientes no meio de reação;

5 A figura 18 é uma vista lateral de um reator de coluna de bolhas contendo um meio de reação de múltiplas fases, que particularmente ilustra primeiro e segundo volumes contínuos de 20 por cento discretos do meio de reação que têm concentrações de oxigênio e/ou taxas de consumo de oxigênio substancialmente diferentes;

10 As figuras 19A e 19B são visas amplificadas de partículas de ácido tereftálico bruto (CTA) produzidas de acordo com uma modalidade da presente invenção, que particularmente ilustra que cada partícula de CTA é uma partícula de baixa densidade e alta área superficial composta de uma pluralidade de subpartículas de CTA ligadas frouxamente;

15 As figuras 20A e 20B são visas amplificadas de um CTA convencionalmente produzido, que particularmente ilustra 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 19A e 19B;

20 A figura 21 é um fluxograma do processo simplificado de um processo da tecnologia anterior para preparar ácido tereftálico purificado (PTA), onde o processo da tecnologia anterior emprega hidrogenação para purificar o TPA;

25 A figura 22 é um fluxograma do processo simplificado de um processo para preparar PTA, que particularmente ilustra um sistema de purificação convencional sendo usado para processar a pasta fluida inicial produzida a partir de um reator de oxidação primária configurada e operado de acordo com uma modalidade da presente invenção;

A figura 23 é um fluxograma do processo simplificado de um processo para preparar PTA de acordo com uma modalidade da presente invenção, que particularmente ilustra uma configuração com troca de licor

menor e/ou eliminada entre oxidação primária e digestão oxidativa e com um resfriamento pós-digestão otimizado;

5 A figura 24 é um fluxograma do processo simplificado de um processo para preparar PTA de acordo com uma modalidade da presente invenção, que particularmente ilustra uma configuração que emprega digestão oxidativa de múltiplos estágios, aquecimento do meio de reação de digestão por meio de reação química *in situ* e resfriamento pós-digestão otimizado;

10 A figura 25 é um fluxograma do processo simplificado de um processo para preparar PTA de acordo com uma modalidade da presente invenção, que particularmente ilustra uma configuração que emprega um estágio de digestão oxidativa inicial que é interno ao reator de oxidação primária, aquecimento da pasta fluida anterior para o estágio final da digestão oxidativa, um estágio de digestão oxidativa final tendo distribuição de tempo de residência otimizada e resfriamento pós-digestão otimizado;

15 A figura 26 é um fluxograma do processo simplificado de um processo para preparar PTA de acordo com uma modalidade da presente invenção, que particularmente ilustra uma configuração que emprega um estágio de digestão oxidativa de extração lateral inicial, aquecimento da pasta fluida alimentado para a digestão oxidativa final por injeção de vapor, 20 resfriamento pós-digestão otimizado e um sistema para tratar gases de topo de oxidação primária e digestão oxidativa;

25 A figura 27 é uma vista amplificada de partículas de TPA descarregadas a partir de um digestor oxidativo convencional, que particularmente ilustra que a estrutura física de uma partícula tendo tempo de residência indesejavelmente baixo no digestor (por exemplo, a partícula na base do canto direito) é completamente diferente da estrutura física das partículas devidamente digeridas;

A figura 28 é uma curva de uma distribuição de tempo de residência que dispõe em gráfico fração em massa cumulativa (CMF) em

função do menor tempo para um reator de fluxo tampão e para múltiplos reatores de tanque agitado contínuo (CSTRs) conectados em série;

5 A figura 29 é uma vista aumentada da curva de distribuição de tempo de residência da figura 28, que mais bem ilustra as porções das curvas de distribuição de tempo de residência em um valor de tempo reduzido menor que 1,0; e

10 A figura 30 é uma curva de distribuição de tempo de residência aumentada, que particularmente ilustra as faixas preferidas de CMF em tempos reduzidos de 0,2 e 0,5 para uma configuração do reator de digestão oxidativa inventivo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

15 De acordo com uma modalidade da presente invenção, é fornecido um melhor sistema de oxidação primária. Este melhor sistema de oxidação primária produz uma pasta fluida inicial mais pura que os sistemas de oxidação primária convencionais. A pasta fluida inicial mais pura produzida pelo melhor sistema de oxidação primária pode ser subseqüentemente processada usando técnicas inéditas que são o interesse exposto de certas modalidades da presente invenção.

20 Da forma aqui usada, o termo “oxidação primária” denota oxidação de um composto aromático em pelo menos um reator/zona de oxidação primária para produzir um ácido policarboxílico, onde pelo menos 80 por cento da massa do composto aromático introduzido no reator/zona de oxidação primária é oxidado ao ácido policarboxílico no reator/zona de oxidação primária. Embora o reator/zona de oxidação primária possa ser
25 formado por uma pluralidade de vasos, condutos, e/ou estágios em um vaso, em uma modalidade preferida da presente invenção, oxidação primária é realizada em um único vaso de reação.

Oxidação primária 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 agitados mecanicamente (por exemplo, reatores de tanque agitado contínuo) e reatores agitados por fluxo (por exemplo, reatores de jato). Em uma modalidade da invenção, a oxidação primária 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 oxidação primária 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 oxidação primária de coluna de bolhas preferido 20 compreendendo uma carcaça do vaso 22 tendo uma seção de reação 24 e uma seção de desligamento 26. Seção de reação 24 define uma zona de reação 28, enquanto que a seção de desligamento 26 define uma zona de desligamento 30. Uma corrente de alimentação de fase predominantemente líquida é introduzida na zona de reação 28 por meio de entradas de alimentação 32a,b,c,d. Uma corrente oxidante de 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 de fase líquida e corrente oxidante de 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 de fase sólida, fase líquida e fase gasosa. O componente de 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 oxidação primária 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 desligamento 30. Uma efluente de pasta fluida compreendendo componentes de fase líquida e de 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 desligamento 30 por meio da saída de gás 40. O efluente de pasta fluida da oxidação primária é referido daqui em diante como “pasta fluida inicial”.

5 A corrente de alimentação de fase líquida introduzida no reator de oxidação primária 20 por meio de entradas de alimentação 32a,b,c,d preferivelmente compreende um composto aromático, um solvente e um sistema de catalisador.

10 O composto aromático presente na corrente de alimentação de fase líquida preferivelmente tem 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 (-COON).

15 Mais preferivelmente, o composto aromático tem 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 aromático tem exatamente dois grupos anexados com cada grupo anexado compreendendo exatamente um átomo de carbono e consistindo em grupos metila e/ou grupos metila substituídos e/ou no máximo um grupo ácido carboxílico. Mesmo mais
20 preferivelmente, o composto aromático 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 aromático é para-xileno.

25 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
5 limitações, benzeno, bifenila, terfenila, naftaleno e outros anéis aromáticos fundidos a base de carbono.

Se o composto aromático presente na corrente de alimentação de fase líquida for um composto normalmente sólido (isto é, é um sólido a temperatura e pressão padrão), prefere-se que o composto aromático esteja
10 substancialmente dissolvido no solvente quando introduzido na zona de reação 28. Prefere-se que o ponto de ebulição do composto aromático a pressão atmosférica seja pelo menos cerca de 50°C. Mais preferivelmente, o ponto de ebulição do composto aromático é na faixa de cerca de 80 a cerca de 400°C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 125 a 155°C. A
15 quantidade de composto aromático presente na alimentação de 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.

Observa-se agora que o composto aromático presente na
20 alimentação de 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 de fase líquida ou podem ser alimentados separadamente em múltiplas correntes de alimentação. Por exemplo, um composto aromático
25 compreendendo para-xileno, meta-xileno, para-tolualdeído e ácido para-toluico pode ser alimentado no reator por meio de uma única entrada ou múltiplas entradas separadas.

O solvente presente na corrente de alimentação de fase líquida preferivelmente compreende um componente ácido e um componente água. O

solvente está preferivelmente presente na corrente de alimentação de 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

5 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

10 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 oxidação primária 20 pode incluir pequenas quantidades de impurezas, tais como, por exemplo, para-tolualdeído,

15 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 oxidação primária 20 seja menos que cerca de 3 por cento em peso.

20 O sistema de catalisador presente na corrente de alimentação de fase líquida é preferivelmente um sistema de catalisador homogêneo de fase líquida capaz de promover a oxidação (incluindo oxidação parcial) do composto aromático. Mais preferivelmente, o sistema de catalisador compreende pelo menos um metal de transição multivalente. Ainda mais

25 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 de 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
5 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 de fase líquida seja tal que a concentração de bromo na fase líquida do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 300 a
10 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 presente na corrente de alimentação de fase líquida seja de maneira tal que a concentração de
15 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.

As concentrações do cobalto, bromo, e/ou manganês na fase
20 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. Da forma aqui usada, o termo “média no volume” deve denotar uma média de
25 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 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 de fase líquida introduzida no reator de oxidação primária 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 oxidação primária 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 de fase líquida introduzida no reator de oxidação primária 20 seja menos que cerca de 3 por cento em peso.

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

A corrente oxidante de fase predominantemente gasosa introduzida no reator de oxidação primária 20 por meio do espargidor 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 oxidação primária 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 de fase líquida na zona de desligamento 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 desligamento 30. Mais preferivelmente, o jato das gotículas afeta pelo menos cerca de 75 por cento da área transversal horizontal máxima da zona de desligamento 30. Acima de tudo preferivelmente, o jato de gotículas afeta pelo menos 90 por cento da área transversal horizontal máxima da zona de desligamento 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 desligamento 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 desligamento 30 por meio de saída de gás 40. Além disso, a introdução de gotículas de refluxo na zona de desligamento 30 pode, por uma ação de destilação, ser usada para ajustar a composição do efluente gasoso extraído por meio da saída de gás 40.

O corrente de refluxo líquida introduzida no reator de oxidação primária 20 por meio do distribuidor de refluxo 42 preferivelmente tem cerca da mesma composição que o componente solvente da corrente de alimentação de fase líquida introduzida no reator de oxidação primária 20 por meio das entradas de alimentação 32a,b,c,d. Assim, prefere-se que a corrente 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 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 composição que o solvente na corrente de alimentação de 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.

Durante a oxidação de fase líquida no reator de oxidação primária 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

5 período de pelo menos 10 horas interrompidas em menos que 10 minutos. Durante a oxidação, prefere-se que o composto aromático (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

10 200.000 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

15 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

20 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.

A média da taxa espaço-tempo de reação (STR) no reator de

25 oxidação primária 20 é definida como a massa do composto aromático 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 aromático não convertido ao produto deve tipicamente ser subtraída da quantidade de

composto aromático na corrente de alimentação antes de calcular o 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 um alto STR. Entretanto, a condução da reação em STR cada vez maior pode afetar a qualidade ou rendimento da oxidação parcial. O reator de oxidação primária 20 é particularmente usado quando o STR do composto aromático (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.

O oxigênio-STR no reator de oxidação primária 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 um alto oxigênio-STR. Entretanto, a condução da reação em oxigênio-STR 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. Um oxigênio-STR muito alto possivelmente leva a um teor de oxigênio dissolvido muito baixo

na fase líquida de diluição do meio de reação.

O oxigênio-STR-médio-global é aqui definido 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 oxidação primária 20 é particularmente
5 usado quando o oxigênio-STR-médio-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 quilogramas por metro cúbico por
10 hora, ainda mais preferivelmente de cerca de 35 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 150 quilogramas por metro cúbico por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 quilogramas por metro cúbico por hora a 100 quilogramas por metro cúbico por hora.

Durante a oxidação no reator de oxidação primária 20, prefere-se que a razão da vazão da massa do solvente total (tanto da alimentação
15 quanto das correntes de refluxo) para a vazão da massa do composto aromático 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 tudo preferivelmente na faixa de 7,5:1 a 25:1. Preferivelmente, a
20 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 cerca de 4:1, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de
25 2:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,25:1 a 1,5:1.

Durante a oxidação de fase líquida no reator de oxidação primária 20, prefere-se que a corrente oxidante seja introduzida no reator de oxidação primária 20 em uma quantidade que fornece oxigênio molecular que excede alguma coisa a demanda de oxigênio estequiométrica. A quantidade

de excesso de oxigênio molecular necessária para melhores resultados com um particular composto aromático afeta a economia global da oxidação de fase líquida. Durante a oxidação de fase líquida no reator de oxidação primária 20, prefere-se que a razão da vazão da massa da corrente oxidante para a vazão da massa do composto aromático 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.

Referindo-se novamente à figura 1, as correntes de alimentação, oxidante e refluxo introduzidas no reator de oxidação primária 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 forma mencionada anteriormente, oxidação do composto aromático (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 aromático. A natureza exotérmica da reação de oxidação que acontece no reator de oxidação primária 20 faz com que uma 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.

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 oxidação primária 20 não inclua substancialmente nenhuma superfície que entre em 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 de fase líquida realizada no reator de oxidação primária 20 é preferivelmente uma reação de precipitação que gera sólidos. Mais preferivelmente, a oxidação de fase líquida realizada no reator

de oxidação primária 20 faz com que pelo menos cerca de 10 por cento em peso do composto aromático (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 de fase líquida faz com que pelo menos cerca de 50 por cento em peso do composto aromático forme o composto ácido policarboxílico sólido no meio de reação 36. Acima de tudo preferivelmente, a oxidação de fase líquida faz com que pelo menos 90 por cento em peso do composto aromático 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 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 oxidação primária 20 esteja presente no meio de reação 36 na forma de sólidos, oposto 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 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 oxidação primária 20 por um período de tempo substancialmente contínuo, não a operação de início, parada

ou subideal do reator de oxidação primária 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 oxidação primária 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 oxidação primária 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 oxidação primária 20 ajuda no fornecimento de oxidação do composto aromático 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 oxidação primária 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 oxidação primária 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 de fase líquida no reator de oxidação primária 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, verificou-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 aromático (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, verificou-se que o estagiamento vertical das concentrações de oxigênio e/ou do composto aromático facilita uma reação de oxidação mais efetiva e econômica. A minimização das concentrações de oxigênio e composto aromático próximo do topo do meio de reação 36 pode ajudar a evitar perda de oxigênio não reagido e composto aromático não reagido através da saída de gás superior 40. Entretanto, se as concentrações de composto aromático 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 aromático 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 oxidação primária 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 oxidação primária 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 o 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 desligamento 26 do reator de oxidação primária 20 é simplesmente uma porção ampliada da carcaça do vaso 22 localizada imediatamente abaixo da seção de reação 24. A seção de desligamento 26 reduz a velocidade da fase gasosa que flui ascendentemente no reator de oxidação primária 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 desligamento 26 preferivelmente inclui uma parede

de transição geralmente frustocônico 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.

10 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

15 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

20 permite que o gás escape da zona de desligamento 30 por meio da saída de gás 40. Alternativamente, a cabeça superior 58 pode ser de qualquer forma, incluindo cônica. A zona de desligamento 30 tem uma altura máxima “Y” medida do topo 50 da zona de reação 28 para a porção mais superior da zona de desligamento 30. A razão do comprimento da zona de reação 28 para a

25 altura da zona de desligamento 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 fluidamente 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 espargidor 60.

Conforme talvez mais bem ilustrado nas figuras 4 e 5, a porção da base do anel espargidor 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 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 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 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 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, 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.

5 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
10 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
15 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 espargidor de oxidante 34, observa-se agora que uma variedade de configurações de espargidor de oxidante pode ser empregada
20 para alcançar as vantagens aqui descritas. Por exemplo, um espargidor 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 espargidor de oxidante seja formado de qualquer configuração de conduto(s) de fluido que emprega uma pluralidade de aberturas separadas espaçadas
25 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 espargidor de oxidante é preferivelmente configurado para fornecer a distribuição azimutal e radial do oxigênio molecular descrito anteriormente.

Independente da configuração específica do espargidor de oxidante 34, prefere-se que o espargidor 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 espargidor 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 espargidor 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.

Opcionalmente, uma lavagem contínua ou intermitente pode ser fornecida ao espargidor de oxidante 34 com um líquido (por exemplo, ácido acético, água, e/ou para-xileno) para prevenir formação de fuligem do espargidor 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 espargidor de oxidante e fora das aberturas oxidantes por pelo menos um período de mais que um minuto cada dia. Quando um líquido é continua ou periodicamente descarregado do espargidor de oxidante 34, prefere-se que a razão da vazão da massa média no tempo do líquido através do espargidor de oxidante seja vazão da massa do oxigênio molecular através do espargidor 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.

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 espargidor 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 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 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 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 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, notavelmente incluindo moléculas coloridas altamente indesejáveis

conhecidas como fluorenonas e antraquinonas.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, oxidação de 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, verificou-se que o posicionamento do espargidor de oxidante 34 inferior na zona de reação 28 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 $0,01SH$, $0,013L$, e/ou $0,15D$ da extremidade inferior 52 da zona de reação 28.

Na modalidade ilustrada na figura 2, a distância vertical “ Y_1 ” entre extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e a saída das aberturas oxidantes superiores 68 do espargidor 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, Y_1 é menos que cerca de $0,02H$, $0,018L$, e/ou $0,2D$. Acima de tudo preferivelmente, Y_1 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 “ Y_2 ” entre a linha tangente 72 e o topo do espargidor 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 5 70 do espargidor 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.

Além das vantagens fornecidas pela minimização das zonas 10 não aeradas (isto é, zonas com baixa retenção de gás) no meio de reação 36, verificou-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 cerca de 0,9, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 0,8 e 15 acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,55 a 0,70. Vários atributos físicos e operacionais do reator de oxidação primária 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 um menor diâmetro que aumenta a velocidade superficial no meio de 20 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, particularmente na base da zona de reação 28, contribui para um maior valor 25 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, verificou-se que melhor distribuição do composto aromático (por exemplo, para-xileno) no meio de

reação 36 pode ser fornecida introduzindo a corrente de alimentação de fase líquida na zona de reação 28 em múltiplas localizações espaçadas verticalmente. Preferivelmente, a corrente de alimentação de 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 de fase líquida é descarregada na zona de reação 28 para mistura com meio de reação 36. Prefere-se que pelo menos 2 das aberturas de alimentação sejam espaçadas verticalmente uma 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 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 de fase líquida em múltiplas localizações verticais, também verificou-se que melhor distribuição do composto aromático no meio de reação 36 é fornecida se a maioria da corrente de alimentação de 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 de 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 90 por cento em peso da corrente de alimentação de 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 de fase líquida seja introduzida na zona de reação 28 em cerca de $1,5D$ da localização vertical mais inferior onde a corrente oxidante é 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.

- 5 Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento em peso da alimentação de 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 de fase líquida é introduzida em cerca de $5D$ da localização
- 10 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

15 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

20 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

25 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 oxidação primária 20 é preferivelmente equipado com um sistema para controlar a vazão da corrente de alimentação de fase líquida fora de cada abertura de alimentação. Tal sistema de controle de fluxo preferivelmente inclui uma
5 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 oxidação primária 20 seja equipado com um sistema de controle de fluxo que permite que pelo menos uma porção da corrente de alimentação de fase líquida seja introduzida na zona de reação 28 em uma elevada velocidade superficial de
10 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
15 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
20 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 de fase líquida na zona de reação 28 é ilustrado. Nesta modalidade, a corrente de alimentação é introduzida na
25 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 de 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 de 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 de fase líquida em uma pluralidade de localizações espaçadas verticalmente e espaçadas lateralmente sem requerer múltiplas penetrações da parede lateral do reator de oxidação primária 20. O sistema de introdução de alimentação 100 geralmente inclui um único

5 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 fluidamente acoplado ao leitor 104. O leitor 104 distribui a

10 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

15 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 espargidor 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

20 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

25 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 chapeleta, 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.

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 aromático no meio de reação, especialmente quando o composto aromático é principalmente introduzido ao longo de um lado do meio de reação. Da forma aqui usada, o termo “azimutal” deve denotar um ângulo 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 aromático (por exemplo, para-xileno) é introduzida na zona de reação por meio de uma pluralidade de aberturas de alimentação espaçadas azimutalmente. Estas aberturas de alimentação espaçadas azimutalmente podem ajudar a prevenir regiões de concentrações excessivamente altas e excessivamente baixas de composto aromático no meio de reação. Os vários sistemas de introdução de alimentação ilustrados nas figuras 6-11 são exemplos de sistemas que fornecem espaçamento azimutal adequado das aberturas de alimentação.

Referindo-se novamente à figura 7, de maneira a quantificar a introdução espaçada azimutalmente da corrente de alimentação de 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 aproximadamente igual. Estes quadrantes azimutais “Q₁, Q₂, Q₃, Q₄” são

definidos por um par de planos verticais perpendiculares de interseção imaginários “ P_1, P_2 ” 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 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 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 aromático 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 aromático 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 aromático 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 aromático 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 aromático são medidos quando os quadrantes azimutais são azimutalmente orientados, de maneira tal que a quantidade máxima possível de composto aromático 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 verificou-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 aromático 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 aromático 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 “Do” 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 aromático 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 aromático 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 Do de $0,9D$ e tendo um diâmetro interno Di 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 aromático 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
5 porção substancial do composto aromático 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 aromático são
10 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 aromático são descarregados no meio de reação 36 por meio das aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida. Acima de
15 tudo preferivelmente, pelo menos 75 por cento em peso do composto aromático 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
20 descritos com referência à distribuição da corrente de alimentação de fase líquida, verificou-se que a distribuição azimutal e radial da corrente oxidante de 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 de fase líquida, fornecida anteriormente,
25 também se aplica à maneira em que a corrente oxidante de 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 espargidor de oxidante externo 208, enquanto que o reator interno 204 inclui um vaso de reação interno 210 e um espargidor 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.

- 5 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.

- 15 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

5 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

10 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

15 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

20 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

25 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.

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 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 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 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 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 “Hi”. 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 0,05Hi, 0,1Hi ou 0,25Hi do topo do vaso de reação interno 210. Também 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 seja espaçada menos que cerca de 0,5Hi, 0,25Hi ou 0,1Hi 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 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 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 qual o reator externo 202 é operado são substancialmente as mesmas que as descritas anteriormente com referência ao reator de oxidação primária 20 das figuras 1-11. Entretanto, uma diferença entre o reator externo 202 (FIGS. 12 e 13) e o reator de oxidação primária 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 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 5
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
10 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
15 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
20 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
25 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
5 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
10 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.

A temperatura do meio de reação 220 é preferivelmente
15 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
20 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
25 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
5 adicionalmente acima da abertura superior 224.

Em uma modalidade da presente invenção, uma porção do composto aromático (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
10 ou 100 mol por cento do composto aromático 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 aromático introduzido na primeira zona de reação 216 para a quantidade de composto aromático introduzido na segunda zona de reação
15 218 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 espargidor de oxidante interno 212, prefere-se que a maioria do
20 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
25 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 aromático (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 aromático 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 aromático (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 metro por segundo, onde a velocidade superficial de gás é medida em qualquer altura da primeira zona de reação 216, a $\frac{1}{4}$ -altura da primeira zona de reação 216, a $\frac{1}{2}$ -altura da primeira zona de reação 216, a $\frac{3}{4}$ -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.

5 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
10 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.

15 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
20 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
25 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 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 de fase líquida na primeira zona de reação 216 entra na primeira zona de reação 216 em 60, 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, 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 segunda zona de reação 218.

O projeto do reator de 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 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 metro cúbico. Além do mais, a fase de pasta fluida que sai do reator interno 204 não precisa 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 oxidação 300 tendo uma configuração reator-em-reator e diâmetro adaptado. O reator de oxidação primária 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 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.

Referindo-se agora à figura 15, é ilustrado um sistema de reator 400 compreendendo um reator de oxidação primária 402 e um reator de oxidação secundária 404. O reator de oxidação primária 402 é preferivelmente configurado e operado substancialmente da mesma maneira que o reator externo 202 das figuras 12 e 13. O reator de oxidação secundária 404 é 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 secundária 404 do sistema de reator 400 é localizado fora do reator de oxidação primária 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 oxidação primária 402 para o reator de oxidação secundária 404. Adicionalmente, um conduto de saída 407 é usado para transferir gases de topo do topo do reator de oxidação secundária 404 para o reator de oxidação primária 402.

Durante a operação normal do sistema de reação 400, o meio de reação de múltiplas fases 420 primeiramente se submete a oxidação primária em uma zona primária de reação 416 do reator de oxidação primária 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 416. Gases de topo saem de uma saída de gás superior do reator de oxidação secundária 404 e são transferidos de volta para o reator de oxidação primária 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 secundária 404 e é, desta forma, submetida a processamento a jusante adicional.

O conduto de entrada 405 pode anexar ao reator de oxidação primária 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

5 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 oxidação primária 402 na direção do reator de oxidação secundária 404. O conduto de saída 407 pode anexar em qualquer

10 elevação no reator de oxidação secundária 404, mas prefere-se que o conduto de saída 407 seja conectado ao reator de oxidação secundária 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 secundária 404. O conduto de saída 407 preferivelmente anexo ao reator de oxidação primária

15 402 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 secundária 404 em direção ao reator de oxidação

20 primária 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 oxidação primária 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

25 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 secundária 404, mas prefere-se que a saída de pasta fluida inferior 422 seja

conectada ao reator de oxidação secundária 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 secundária 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 oxidação primária 402 e acessórios também são considerados para a zona primária de reação 416 definida pelo reator de oxidação primária 402 e vice versa. Quaisquer parâmetros aqui especificados para o reator de oxidação secundária 404 e acessórios também são considerados para a zona secundária de reação 418 definida pelo reator de oxidação secundária 404 e vice versa.

Da forma mencionada anteriormente, prefere-se que o reator de oxidação secundária 404 seja localizado fora do reator de oxidação primária 402. Preferivelmente, o reator de oxidação secundária 404 é localizado ao lado do reator de oxidação primária 402 (isto é, pelo menos uma porção dos reatores de oxidação primária e secundária 402 e 404 compartilha uma elevação comum). A zona primária de reação 416 do reator de oxidação primária 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 oxidação primária 502 e um reator de oxidação secundária 504. O reator de oxidação primária define aqui uma zona de oxidação primária 516, enquanto que o reator de oxidação secundária 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 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 oxidação primária 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, 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 primária de reação 516 do reator de oxidação primária 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-se agora à figura 17, de maneira a quantificar os gradientes de concentração regente que existem no meio primário de reação durante a oxidação no reator de oxidação primária, o volume total do meio primário de reação pode ser teoricamente dividido em 30 fatias horizontais discretas de volumes iguais. A figura 17 ilustra o conceito de divisão do meio primário de reação em 30 fatias horizontais discretas de volumes iguais. Com exceção dos maiores e menores fatias horizontais, cada fatia horizontal é um

volume discreto ligado em seu topo e base por planos horizontais imaginários e ligados em seus lados pela parede do reator. A maior fatia horizontal é ligada em sua base por um plano horizontal imaginário e em seu topo pela superfície superior do meio primário de reação. A menor fatia horizontal é ligada em seu topo por um plano horizontal imaginário e em sua base pela base da carcaça do vaso. Uma vez que o meio primário de reação foi teoricamente dividido em 30 fatias horizontais discretas de volumes iguais, a concentração média no tempo e média no volume de cada fatia horizontal pode então ser determinada. A fatia horizontal individual tendo a concentração máxima de todas as 30 fatias horizontais pode ser identificada como a “fatia horizontal C-max.” A fatia horizontal individual localizado acima da fatia horizontal C-max e tendo a concentração mínima de todas as fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal C-max pode ser identificado como a “fatia horizontal C-min.” O gradiente de concentração vertical pode então 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 O_2 -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 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 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 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 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 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 O_2 -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 O_2 -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.

5 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 aromático (por exemplo, para-xileno), onde a concentração mínima
10 de composto aromático é localizada próxima ao topo do meio primário de reação.

Com relação à quantificação do gradiente de concentração do composto aromático (por exemplo, para-xileno), quando o meio primário de reação é teoricamente dividido em 30 fatias horizontais discretas de volumes
15 iguais, uma fatia horizontal AR-max é identificada com a concentração máxima de composto aromático de todas as 30 fatias horizontais e uma fatia horizontal AR-min é identificada com a concentração de composto aromático mínima das fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal AR-max. As concentrações de composto aromático das fatias horizontais são medidas
20 na fase líquida com base em uma fração em massa média no tempo e média no volume. Prefere-se que a razão da concentração do composto aromático da fatia horizontal AR-max para a concentração do composto aromático 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
25 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 aromático (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 aromático 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 oxidação primária forneça gradientes verticais na concentração do composto aromático, também prefere-

se que o volume por cento do meio primário de reação tendo uma concentração do composto aromático 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 aromático 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 aromático 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 aromático 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 aromático 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 por cento e acima de tudo preferivelmente menos que 0,007 por cento. Os inventores observaram que o volume do meio primário de reação tendo os níveis elevados de composto aromático não precisa consistir em um volume contínuo único. Muitas vezes, os padrões de fluxo caóticos em um vaso de reação de oxidação primária produzem simultaneamente duas ou mais porções, mas separadas, do meio primário de reação tendo os níveis elevados de composto aromático. 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 volume total tendo os níveis elevados de concentração do

composto aromático na fase líquida.

Além dos gradientes de concentração de oxigênio e composto aromático, discutidos anteriormente, prefere-se que exista um gradiente de temperatura no meio primário de reação. Referindo-se novamente à figura 17, 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 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 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 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 oxidação primária. Além do mais, certas características inventivas aqui 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

5 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

10 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

15 do meio primário 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

20 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 18, o reator de coluna de bolhas de oxidação primária é ilustrado contendo um meio primário de reação que inclui um primeiro volume contínuo de 20 por cento distinto 37 e um segundo

25 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 um oxigênio-STR, inicialmente descrito anteriormente. Oxigênio-STR foi previamente descrito em um sentido global (isto é, da perspectiva de oxigênio-STR médio de todo o meio primário de reação); entretanto, oxigênio-STR também pode ser considerado 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 o oxigênio-STR 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 do oxigênio-STR de um primeiro volume contínuo de 20 por cento distinto do meio primário de reação comparada ao oxigênio-STR 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 em oxigênio-STR 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 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.

Um meio preferido de fazer com que oxigênio-STR local varie

é controlar as localizações da alimentação do composto aromático e controlar a mistura da fase líquida do meio primário de reação para controlar gradientes na concentração de composto aromático de acordo com outras descrições da presente invenção. Outros meios usados para fazer com que o oxigênio-STR 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 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 oxigênio-STR 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}

De acordo com uma modalidade da presente invenção, a pureza da porção solvente da alimentação de oxidação primária (isto é, a “alimentação de solvente”) e a pureza da porção do composto aromático da alimentação de oxidação primária (isto é, a “alimentação do composto aromático”) 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 oxidação primária seja controlada em certas faixas preferidas, salientadas a seguir.

Com relação à alimentação de solvente, sabe-se oxidar um composto aromático(s) em um reator/zona de oxidação primária 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 oxidação primária 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 oxidação primária 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 menos 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 oxidação primária em uma zona/reator de oxidação primária e saiu da zona/reator de oxidação primária 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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 aromático, 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 aromático que pode ser alimentado

5 concerto. Além disso, verificou-se que a alimentação de sólidos de TPA precipitados no solvente reciclado em níveis elevados afeta adversamente o caráter das partículas formadas em um meio de oxidação por precipitação, levando a característica indesejável nas operações a jusante (por exemplo, filtração do produto, lavagem do solvente, digestão oxidativa do produto

10 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 pasta fluidas de TPA a

15 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,

20 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

25 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, os inventores observaram 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.

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 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 faixas preferidas de compostos seletos na alimentação de solvente recirculado e também a faixas preferidas de precursores seletos na alimentação de composto aromático oxidável.

Por exemplo, na oxidação parcial de fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico (TPA), verificou-se que a impureza 2,7-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-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 aromático 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 aromático 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. Verificou-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 de 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 de 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 tricarboxílicos (por exemplo, 1,3,5-tricarboxibenzeno). Além do mais, a maior presença de ácidos tricarboxílicos no meio de reação aumenta a quantidade de formação de ácido tetracarboxílico (por exemplo, 1,2,4,5-tetracarboxibenzeno). O 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 aromático e no meio de reação de acordo com a presente invenção.

Por exemplo, na oxidação parcial de 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 aromático, 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 aromático 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 de fase líquida de para-xileno a TPA, verificou-se que a formação de 2,5,4'-tricarboxibifenila é aparentemente inevitável. O 2,5,4'-tricarboxibifenila é um ácido tricarboxílico

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 de 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 de 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.

5 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 fluorenonas e
10 antraquinonas. Desta maneira, é desejável limitar a presença de benzofenonas e selecionar precursores no solvente reciclado e na alimentação de composto aromático. 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.

15 Em revisão, verificou-se e suficientemente quantificou-se um surpreendente arranjo de reações para compostos aromáticos que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos que estão presentes na oxidação parcial de 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
20 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
25 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. 6.562.997). Adicionalmente, os presentes inventores observaram que o ácido benzóico é

5 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 aromático compreendendo para-xileno de pureza comercial.

Por outro lado, verificou-se que pequeno valor da regulação

10 adicional da composição de solvente reciclado com relação à presença de composto aromático 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

15 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

20 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

25 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,

5 Verificou-se pequena razão para limitar as concentrações no solvente reciclado de compostos aromáticos com substituintes metil (por exemplo, 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
10 pelo menos um grupo hidrocarbila não aromático (por exemplo, ácido alfa-bromo-para-toluico) abaixo dos inerentemente encontrados na fase líquida que sai do meio de reação que ocorre na oxidação parcial de xileno de, acordo com modalidades preferidas da presente invenção. Surpreendentemente, verificou-se que também não é necessário regular no solvente reciclado a
15 concentração de fenóis selecionados intrinsecamente produzidos durante a oxidação parcial de xileno, estes compostos são criados e destruídos 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
20 presente invenção quando co-alimentado em taxas acima de 2 gramas de ácido 4-hidroxibenzóico por 1 quilograma de para-xileno, maior 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).

25 Assim, existem inúmeras reações e inúmeras considerações no estabelecimento das faixas preferidas de várias impurezas aromáticas na alimentação de solvente da forma descrita atualmente. Estas verificações 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 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 peso de qualquer alimentação de composto aromático 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 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-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-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 oxidação primária de acordo com uma modalidade da presente invenção.

5 **TABELA 1 - Componentes de Alimentação de Solvente Introduzidos na Oxidação Primária**

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.

10 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-para-toluico 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 verificados 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 aromático 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 subsequenteiramente 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. 4.939.297 e pedido de Patente U.S. 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 aromático, 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 oxidação primária 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 aromático.

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, os inventores observaram 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 aromático, 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 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 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 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 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 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, verificou-se melhores faixas para impurezas 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 oxidação primária

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 subambientais 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.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 maximizada. Quando o reator de oxidação é empregado para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, prefere-se que para-xileno constitua pelo menos 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 preferivelmente, para-xileno constitui substancialmente todo do xileno total na corrente de alimentação.

5 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-produzido é minimizada. Preferivelmente, a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico para a taxa de produção (em peso) de ácido
10 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 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,
15 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 convertem ácido benzóico a outros compostos.

A combinação do ácido benzóico auto-produzido e do ácido
20 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
25 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

5 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 verificou-se que uma porção considerável desta maior formação de outros compostos aromáticos e de óxidos de carbono deriva de reações que

10 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

15 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

20 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

25 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
5 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
10 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).

Uma outra modalidade da presente invenção diz respeito a oxidação parcial de composto aromático com equilíbrio apropriado da supressão de impurezas aromáticas nocivas por um lado contra a produção de
15 dióxido de carbono e monóxido de carbono, coletivamente óxidos de carbono (COx), por outro lado. 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 aromático, incluindo os derivados oxidados finalmente preferidos (por exemplo, ácido acético, para-xileno e TPA).
20 Verificou-se ligações inferiores para a produção de óxidos de carbono abaixo das quais parece que a alta criação de impurezas aromáticas nocivas, da forma descrita a seguir e o baixo nível de conversão geral são inevitavelmente tão fracos para ser de utilidade econômica. Também verificou-se ligações superiores de óxidos de carbono acima das quais a produção de óxidos de
25 carbono continuam a aumentar, com pequeno valor adicional fornecido pela redução na produção de impurezas aromáticas nocivas.

Verificou-se que a redução das concentrações de alimentação de fase líquida de composto aromático e de espécies intermediárias aromáticas em um meio de reação leva a taxas de produção inferiores para

impurezas nocivas durante a oxidação parcial de composto aromático. Estas impurezas nocivas incluem anéis aromáticos acoplados e/ou moléculas aromáticas contendo mais que o número desejado dos grupos de ácido carboxílico (por exemplo, na oxidação de para-xileno as 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 que descendem da alimentação de composto aromático oxidável e ainda retêm grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, na oxidação de para-xileno, as espécies intermediárias aromáticas compreendem para-tolualdeído, tereftaldeído, ácido para-toluico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzóico e ácido alfa-bromo-para-toluico). A alimentação de composto aromático e as espécies intermediárias aromáticas que retêm grupos hidrocarbila não aromáticos, quando presente na fase líquida do meio de reação, parece 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).

Obstinados contra esta 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 concomitante indesejável é maior produção de óxidos de carbono. É importante perceber que estes óxidos de carbono representam uma perda de rendimento do composto aromático e oxidante, não apenas de solvente. Explicitamente, uma fração substancial e, algumas vezes, principal dos óxidos de carbono vem do composto aromático e seus derivados, em vez do solvente; e freqüentemente o composto aromático custa mais por unidade de carbono que o solvente. Além disso, é importante perceber que o produto ácido carboxílico desejado (por exemplo, TPA) também é submetido a sobre-oxidação a óxidos de carbono quando presente 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 o contrário das invenções anteriores que dizem respeito diretamente à criação na forma sólida precipitada do composto aromático que retém grupos hidrocarbila não aromáticos. Especificamente, para a oxidação parcial de para-xileno a TPA, certas invenções anteriores dizem respeito à quantidade de 4-CBA precipitado na fase sólida de CTA. Entretanto, Verificou-se uma variação de mais que dois para 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 do solvente e taxa de reação espaço-tempo de para-xileno, dependendo se a oxidação parcial é conduzida em uma autoclave bem misturada ou em um meio de reação com estagiamento de oxigênio e para-xileno de acordo com a presente invenção. Adicionalmente, os inventores observaram que a razão de 4-CBA na fase sólida para 4-CBA na fase líquida também pode variar de dois a um no meio de reação tanto bem misturado quanto ou em estágios, dependendo da taxa de reação espaço-tempo de para-xileno em especificações de outra maneira similares de temperatura, pressão, catalisador e composição do solvente. Adicionalmente, 4-CBA na fase sólida CTA 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 inicial, da forma aqui descrita); enquanto que a remoção de impurezas nocivas é muito mais difícil e custosa que a remoção de fase sólida 4-CBA e a produção de óxidos de carbono representa uma perda de rendimento permanente. Assim, é importante distinguir que este aspecto da presente invenção diz respeito a composições de fase líquida no meio de reação.

Seja abastecida de solvente ou composto aromático, verificou-

se que, em conversões de utilidade comercial, a produção de óxidos de carbono diz respeito fortemente ao nível de atividade de reação global, a despeito da ampla variação na combinação específica de temperatura, metais, halogênios, temperatura, acidez do meio de reação, medida pelo pH, concentração de água empregada para obter o nível de atividade de reação global. Os inventores observaram ser útil para a oxidação parcial de xileno avaliar o nível de atividade de reação global usando a concentração de fase líquida de ácidos toluicos na altura média do meio de reação, na base do meio de reação e no topo do meio de reação.

Assim, surge um importante equilíbrio simultâneo para minimizar a criação de impurezas nocivas aumentando a atividade de reação e ainda para minimizar a criação de óxidos de carbono pela diminuição da atividade de reação. Isto é, se a produção de óxidos de carbono global for suprimida muito baixo, então excessivos níveis de impurezas nocivas são formados e vice 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 suporte muito importante neste equilíbrio de óxidos de carbono em função de impurezas nocivas. O produto ácido carboxílico desejado é tipicamente dissolvido na fase líquida do meio de reação, mesmo quando presente também 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 um mil ppm em peso a um excesso de 1 por cento em peso, com solubilidade aumentando a medida em que a temperatura aumenta. Entretanto, existem diferenças nas taxas de reação no sentido de formação de várias impurezas nocivas de alimentação de composto aromático oxidável (por exemplo, para-xileno), de intermediários aromáticos de reação (por exemplo, ácido para-

toluico), do produto aromático ácido carboxílico 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 do retorno com relação à supressão adicional dos dois grupos formadores, alimentação de composto aromático oxidável e intermediários aromáticos de reação. Por exemplo, em uma oxidação parcial de para-xileno a TPA, se dissolvidas quantidades de TPA para 7.000 ppm em peso na fase líquida do meio de reação em dadas condições, quantidades dissolvidas de ácido benzóico para 8.000 ppm em peso, quantidades dissolvidas de ácido para 6.000 ppm em peso e quantidades dissolvidas de ácido ftálico para 2.000 ppm em peso, então o valor no sentido de abaixamento adicional dos compostos nocivos totais começa a 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 sua presença serve para expandir para cima a região de diminuição de retorno 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), ligadas na extremidade inferior por baixa atividade de reação e excessiva formação de impurezas nocivas e na extremidade superior por excessiva perda de carbono, mas em níveis inferiores aos previamente descritos e revelados como comercialmente usados. Desta maneira, a formação de óxidos de carbono é preferivelmente controlada como se segue. A razão de moles de óxidos de carbono totais produzidos para moles 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 moles de dióxido de carbono produzido para os moles 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 0,1 1:1. A razão de moles de monóxido de carbono produzido para moles 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 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 reduzir a produção de óxidos de carbono a estas faixas preferidas é melhorar a pureza do solvente reciclado e da alimentação de composto aromático para reduzir a concentração de compostos aromáticos que não têm grupos hidrocarbila não aromáticos de acordo com as descrições 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 as descrições da presente invenção. Outros fatores que possibilitam os níveis preferidos anteriores de óxidos de carbono são operar com os gradientes no meio de reação, da forma aqui descrita para pressão, para temperatura, para concentração de composto aromático 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 espaço-tempo, pressão, temperatura, composição do solvente, composição do 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 reduzido, embora não a valores estequiométricos. Apesar do bom estagiamento de oxidante e composto aromático de acordo com a presente invenção, um excesso de oxigênio deve ser mantido acima do valor estequiométrico, calculado para alimentação de composto aromático sozinho, para permitir algumas perdas de 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 do composto aromático, 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.

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 dos moles de todos os compostos aromáticos que saem do meio de reação dividido pela soma dos moles de todos os compostos aromáticos que entram no meio de reação por um período contínuo de tempo, 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 aromáticos que entram saírem do meio de reação como compostos aromáticos, a despeito de a maioria em formas oxidadas dos compostos aromáticos que entram, então a razão de sobrevivência molar tem seu valor máximo de 100 por cento. Se exatamente 1 de todas as 100 moléculas aromáticas que entram for convertida aos óxidos de carbono e/ou outras moléculas não aromáticas (por exemplo, ácido acético) passando ao mesmo tempo pelo meio de reação, então a razão de sobrevivência molar é 99 por cento. Especificamente para o caso onde xileno é a alimentação principal do composto aromático oxidável, a razão de sobrevivência molar para compostos aromáticos através do meio de reação é preferivelmente na faixa de cerca de 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 envolve a 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 operações de unidade sejam empregadas para recuperá-lo e/ou destruí-lo antes de liberar o gás de exaustão de volta para o ambiente. A formação de acetato de metila, assim, representa um custo de operação e também um custo de

capital. Talvez o acetato de metila seja formado primeiramente combinando um radical metila, talvez da decomposição de ácido acético, com oxigênio para produzir hidroperóxido de metila, subseqüentemente 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 está em uma taxa muito baixa, então a produção de óxidos de carbono também é muito baixa e a produção de impurezas aromáticas nocivas 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 rendimento de solvente, composto aromático e oxidante. Empregando as modalidades preferidas da forma aqui descrita, a razão de produção de moles de acetato de metila produzidos para moles 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 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 está abaixo das faixas preferidas da forma aqui descrita ou quando a razão de sobrevivência molar para compostos aromáticos é acima das faixas preferidas da forma aqui descrita, a atividade de reação deve ser maior ou o STR deve ser menor. Um acelerador de atividade é maior temperatura, nas faixas preferidas da forma aqui descrita. Um outro acelerador de atividade é maior atividade catalítica 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 diminuído, diminuindo-se a taxa de alimentação do composto aromático e/ou

aumentando-se o volume do meio de reação.

Quando a geração de dióxido de carbono, monóxido de carbono, suas somas, e/ou acetato de metila for maior que as faixas preferidas da forma aqui descrita e/ou quando a razão de sobrevivência molar para compostos aromáticos for abaixo das faixas preferidas da forma aqui descrita, ações de controle preferíveis incluem uma inversão das ações anteriores, novamente nas faixas preferidas da forma aqui descrita. Os inventores observaram que é particularmente proveitoso aumentar o STR tanto quanto possível nas faixas aqui, mantendo ao mesmo tempo uma boa qualidade de oxidação, medida pelas impurezas nocivas no CTA e no meio de reação. Os inventores novamente observaram que é difícil manter esta qualidade de oxidação em STR alto como este e que é necessária uma atenção muito cuidadosa com relação ao seguinte: a dispersão da alimentação no que entra no meio de reação, a qualidade de aeração em todo o meio de reação, a desaeração mediante o que sai do meio de reação, ao oxigênio-STR e oxigênio dissolvido em todo o meio de reação, ao excesso de oxidante que sai do meio de reação, ao gradiente espacial desejável de oxigênio-STR, ao gradiente espacial desejável de concentração do composto aromático, ao gradiente espacial desejável de concentração de oxidante, à coluna de pressão, ao gradiente espacial desejável de pressão e à temperatura preferida na altura média do meio de reação e da forma que estão todos aqui descritos. Na adição adicional e de maneira a alcançar dióxido de carbono, monóxido de carbono, e/ou suas somas inferiores 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 a alimentação mais pura de composto aromático e/ou solvente mais puro, especialmente nas faixas preferidas para cada uma da forma aqui

descrita.

Em um meio de reação que oxida continuamente para-xileno a ácido tereftálico no STR preferido aqui descrito, 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, a 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.

Da forma discutida anteriormente, a pasta fluida inicial produzida por meio de oxidação primária, realizada de acordo com uma ou mais das modalidades aqui descritas, é surpreendentemente superior e útil. Por exemplo, a pasta fluida inicial preferida inclui um líquido inicial que é relativamente baixo em concentração de impurezas importantes e isto reduz de forma importante a criação de outras impurezas ainda mais indesejáveis, da forma aqui descrita. Além do mais, a composição de pasta fluida inicial de maneira importante auxilia no processamento subsequente do líquido inicial para se tornar solvente reciclado adequadamente puro de acordo com outras modalidades da presente invenção. Adicionalmente, quando o melhor sistema de oxidação primária aqui descrito é usado para realizar a oxidação parcial de fase líquida de para-xileno a ácido tereftálico bruto (CTA), o perfil espacial da intensidade de reação local, da intensidade de evaporação local e de temperatura local combinado 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 tendo propriedades únicas e vantajosas.

As figuras 19A e 19B ilustram partículas base de CTA

produzidas pelo melhor sistema de oxidação primária aqui descrito. A figura 19A mostra as partículas base de CTA em amplificação de 500 vezes, enquanto que a figura 19B amplifica uma das partículas base de CTA e mostra a partícula em amplificação de 2.000 vezes. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 19B, 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 19A e 19B, 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 às figuras 22-26.

5 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
10 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 -
15 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
20 planilha. A etapa (5) de “realizar análise de imagem com software Image Pro PlusTM” 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
25 partícula. O software Image Pro PlusTM 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 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 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 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 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 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 77 °K (-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 $P/P_o = 0,01-0,20$, onde P é pressão no equilíbrio e P_o é pressão de vapor do nitrogênio líquido a 77 °K (-196°C). A isoterma resultante foi então disposta em gráfico de acordo com a seguinte equação BET:

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

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 77 °K (-196°C) por:

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

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

Da forma insinuada anteriormente, o CTA produzido pelo
5 melhor sistema de oxidação primária aqui descrito apresenta propriedades de 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
10 pode ser quantificada.

A taxa de dissolução de uma quantidade conhecida de sólidos em uma quantidade conhecida de solvente em uma mistura agitada pode ser medida por vários protocolos. Da forma aqui usada, um método de medição denominado o “teste de dissolução cronometrado” é definido como se segue.
15 Uma pressão ambiente de cerca de 0,1 megapascal é usada em todo o teste de dissolução cronometrado. A temperatura ambiente usada em todo o teste de dissolução cronometrado é cerca de 22°C. Além disso, os sólidos, solvente e todo o aparelho de dissolução são completamente equilibrados termicamente nesta temperatura antes de ser testado e não há nenhum aquecimento ou
20 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 THF, medindo 250 gramas é colocada em um béquer de vidro de 400 mililitros de forma alta de KIMAX limpo (Kimble® número do catálogo
25 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 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.

5 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
10 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,
15 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
20 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
25 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 dezesesseis 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 produzido pelo melhor sistema de oxidação primária aqui descrito 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 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.

Observou-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:

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

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

5 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

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

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
15 executar esta regressão de dados é JMP Release 5.1.2 (SAS Institute Inc., JMP Software, SAS Campus Drive, Cary, NC 27513).

Quando o CTA produzido pelo melhor sistema de oxidação primária aqui descrito é testado com o teste de dissolução cronometrado e ajustado para o modelo de dissolução cronometrado descrito anteriormente,
20 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 20A e 20B ilustram uma partícula de CTA convencional preparada por um processo de oxidação em alta temperatura
25 convencional em um reator de tanque agitado contínuo (CSTR). A figura 20A 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 19A e 19B e a partícula de CTA

convencional ilustrada nas figuras 20A e 20B 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 produzidas pelo melhor sistema de oxidação primária aqui descrito. De fato, o CTA convencional representado nas figuras 20A e 20B tem um tamanho de partícula médio de cerca de 205 microns e uma área superficial BET de cerca de 0,57 m²/g.

O CTA produzido a partir de oxidação primária 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 porcentagem 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 porcentagem 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 porcentagem 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

5 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

10 Technologies, 395 Page Mill Road, Palo Alto, CA 94303). Depois de correção apropriada para absorbância 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

15 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 pasta fluida inicial (sólido essencial + líquido inicial) extraídas do reator/zona de

20 oxidação primária 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	< 240	< 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 de 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.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a razão em peso da concentração média no tempo de PTAL para para-xileno no componente líquido da pasta fluida inicial (isto é, o líquido inicial) é pelo menos cerca de 3, 4, 5 ou 6. Preferivelmente, a razão em peso da concentração média no tempo de ácido para-toluico PTAC para para-xileno no líquido inicial é pelo menos cerca de 20, 30, 40 ou 60. Preferivelmente, a razão em peso da concentração média no tempo de 4-CBA para para-xileno no líquido inicial é pelo menos cerca de 6, 8, 10 ou 12. Preferivelmente, a concentração total de todos os compostos aromáticos dissolvidos na fase

líquida de qualquer pasta fluida de produto de reação de oxidação (por exemplo, a pasta fluida inicial da oxidação primária e/ou o produto pasta fluida de qualquer estágio da digestão oxidativa) e/ou qualquer meio de reação de oxidação é menos que cerca de 16, 10, 6 ou 4 por cento em peso.

5 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.

10 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
15 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.

20 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
25 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.

A figura 21 ilustra um processo convencional para preparar ácido tereftálico purificado (PTA). No processo de PTA convencional, para-xileno é parcialmente oxidado em um reator de oxidação primária de alta temperatura agitado mecanicamente 700. Uma pasta fluida inicial 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 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 22 ilustra um melhor processo para produzir PTA empregando um reator de oxidação primária 800 configurado e operado de acordo com uma modalidade da presente invenção. Uma pasta fluida inicial compreendendo partículas de CTA sólidas e um licor-mãe líquido é extraída do reator 800. Tipicamente, a pasta fluida inicial pode 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 tipicamente contém pelo menos cerca de 400 ppm em peso de 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), mais tipicamente pelo menos cerca de 800 ppm em peso de 4-CBA e acima de tudo tipicamente na faixa de 1.000 a 15.000 ppm em peso de 4-CBA. A pasta fluida inicial extraída do reator 800 é introduzida em um sistema de purificação 802 para reduzir a concentração de 4-CBA e outras impurezas presentes no CTA. Uma pasta fluida mais pura/purificada é produzida a partir de 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 sólidas 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 do sistema de produção de PTA ilustrado na figura 22 fornece inúmeras vantagens sobre o sistema de purificação 802 do sistema da tecnologia anterior ilustrado na figura 21. Preferivelmente, o sistema de purificação 802, no geral, inclui um sistema de troca de licor 806, um digestor 808 e um cristalizador único 810. No sistema de troca de licor 806, pelo menos cerca de 50 por cento em peso do licor-mãe presente na pasta fluida inicial 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 (ou reator de oxidação secundária) 808. No digestor 808, uma reação de oxidação secundária é realizada em temperaturas ligeiramente maiores que as usadas na reação de oxidação inicial/primária realizada no reator de coluna de bolhas 800. Da forma discutida anteriormente, a grande área superficial, pequeno tamanho de partícula e baixa densidade das partículas de CTA produzidos no reator de oxidação primária 800 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 de coluna de bolhas 800, mais preferivelmente cerca de 20 a cerca de 80°C maior que a temperatura de oxidação primária no reator 800 e acima de tudo preferivelmente 30 a 50°C maior que a temperatura de oxidação primária no reator 800. A temperatura de oxidação secundária é preferivelmente na faixa de cerca de 160 a cerca de 240°C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 180 a cerca de 220°C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 190 a 210°C. O produto purificado do digestor 808 requer somente uma única etapa de cristalização no cristalizador 810 antes da separação no sistema de separação 804.

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.

Da forma mencionada anteriormente, a melhor pureza da pasta fluida inicial produzida pelo sistema de oxidação primária, previamente descrito, permite que a pasta fluida inicial seja processada usando técnicas inéditas. Em particular, as figuras 23-26 esquematicamente ilustram sistemas de produção de TPA que empregam uma ou mais modalidades da presente invenção. Cada um dos sistemas de produção de TPA ilustrados nas figuras 23-26 incluem um estágio de oxidação primária, pelo menos um estágio de digestão oxidativa, um estágio de resfriamento ideal, um estágio de separação e um estágio de secagem opcional. Os inventores observaram que as várias etapas/estágios ilustradas nas figuras 23-26 podem ser substituídas ou adicionadas uma na outra. Por exemplo, o estágio de oxidação primária 900 da figura 23 pode ser substituído pelo estágio de oxidação primária 930 da figura 25. A título de exemplo adicional, estágio de aquecimento 956 da figura 26 pode ser adicionado entre os estágios de digestão oxidativa precoce e final 912 e 914 da figura 24.

Nas modalidades ilustradas das figuras 23 e 24, prefere-se que estágios primários de oxidação 900 e 910 sejam realizados em um reator de oxidação configurado e operado de acordo com a descrição fornecida anteriormente para as configurações do reator de oxidação ilustradas nas figuras 1-11. O estágio de oxidação primária 930 da figura 25 preferivelmente emprega um reator que é configurado e operado de acordo com a descrição

fornecida anteriormente para as configurações do sistema de reator ilustradas nas figuras 12-14. O estágio de oxidação primária 950 e estágio de digestão oxidativa de extração lateral 952 da figura 26 são preferivelmente realizados em um sistema de reator configurado e operado de acordo com a descrição
5 fornecida anteriormente com referência às figuras 15 e 16.

Cada um dos sistemas de produção de TPA ilustrados nas figuras 23-26 empregam pelo menos um estágio de digestão oxidativa em que pelo menos uma porção da pasta fluida inicial produzida a partir da oxidação primária é submetida a purificação por digestão oxidativa. Da forma aqui
10 usada, o termo “digestão oxidativa” denota oxidação de uma pasta fluida contendo um ácido policarboxílico produzido por meio de oxidação primária. Preferivelmente, digestão oxidativa é realizada em condições que permitem a dissolução e reprecipitação contínuas das partículas de ácido policarboxílico. Em uma modalidade da presente invenção, descrita a seguir em mais detalhes,
15 a digestão oxidativa é realizada em um único reator/zona de digestão (por exemplo, estágio de digestão oxidativa 902 da figura 23). Em uma outra modalidade da presente invenção, descrita em mais detalhes a seguir, a digestão oxidativa é realizada em dois reatores/zonas de digestão (por exemplo, estágios de digestão oxidativa 912 e 914 da figura 24, estágios de
20 digestão oxidativa 934 e 938/940 da figura 25 e estágios de digestão oxidativa 952 e 954 da figura 26). Em uma modalidade alternativa da presente invenção, um ou mais estágios de digestão oxidativa podem ser substituídos por um ou mais estágios de cristalização (por exemplo, na figura 24, a etapa de cristalização 916 pode ser substituída pelo estágio de digestão oxidativa
25 final 914). Estes estágios de cristalização são preferivelmente realizados da mesma maneira que os estágios de digestão oxidativa em substituição, exceto que o oxigênio molecular é não é adicionado ao estágio(s) de cristalização. Tipicamente, o espaço de vapor e efluente gasoso, se presentes, do estágio(s) de cristalização contém menos que cerca de 0,001 mol por cento de oxigênio

molecular.

Em uma modalidade da presente invenção, prefere-se que pelo menos cerca de 10, 50, 90 ou 95 por cento em peso do sólido essencial extraído da oxidação primária seja fornecido para digestão oxidativa em menos que cerca de 32, 8, 2 ou 0,5 minutos depois de ser extraído da oxidação primária. Verificou-se que um atraso no fornecimento do sólido essencial para digestão oxidativa aumenta a quantidade de 4-CBA retida no TPA sólido extraído da digestão oxidativa. Além disso, a importância de seguir rigorosamente (isto é, digestão oxidativa que segue rigorosamente oxidação primária) se torna maior quando a temperatura da pasta fluida inicial extraída da oxidação primária é maior que cerca de 165°C, 175°C, 185°C ou 190°C.

Nos sistemas de produção de TPA ilustrados nas figuras 23-26 pelo menos uma porção do produto (isto é, pasta fluida inicial) que sai da oxidação primária é subsequente introduzida na digestão oxidativa sem extraída substancial do líquido inicial e/ou sem adição substancial do solvente de limpeza. Desta forma, em uma modalidade da presente invenção, a troca de licor entre oxidação primária e digestão oxidativa é substancialmente eliminada.

Verificou-se que quando o produto do melhor sistema de oxidação primária, aqui descrito, é subsequente processado de acordo com certas modalidades da presente invenção, a remoção completa ou parcial dos compostos catalisadores a montante da digestão oxidativa é não é necessariamente para controlar a queima de carbono durante a digestão oxidativa. Da forma aqui usada, o termo “queima de carbono” denota a formação de monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono a partir de um composto orgânico. Compostos orgânicos exemplares incluem para-xileno, TPA, intermediários de reação, impurezas aromáticas e ácido acético. Além disso, verificou-se que, mesmo em um processo contínuo usando solvente recirculado (definido anteriormente), a separação de impurezas aromáticas

solúveis e nocivas do TPA sólido retirando de licor carregado em impurezas não é necessária para formar um produto TPA sólido adequado para formar polímeros de PET com alto peso molecular, baixa coloração e alta qualidade geral. Muito ao contrário, a retenção de precipitação eventual de maiores 5 frações de impurezas aromáticas relativamente não reativas, tanto coloridas quando incolores, juntamente com o produto TPA sólido é surpreendentemente um modo preferido, dada a combinação apropriada das outras etapas do processo, conforme descrito em mais detalhe a seguir.

Da forma aqui usada, o termo “impurezas aromáticas nocivas” 10 denota impurezas aromáticas coloridas e os compostos aromáticos contendo mais ou menos que duas funções de ácido carboxílico (por exemplo, BA, PTAC, 4-CBA, TMA e 2,5,4'-tricarboxibifenila). Da forma aqui usada, o termo “impurezas aromáticas relativamente não reativas” denota impurezas aromáticas que não têm pelo menos um tanto de um grupo hidrocarbila não 15 aromático quanto um átomo de oxigênio covalentemente ligado a um outro átomo de oxigênio. Da forma aqui usada, o termo “impurezas aromáticas” denota compostos aromáticos a não ser para-xileno e TPA. Da forma aqui usada, o termo “impurezas aromáticas coloridas” denota impurezas aromáticas que não parecem neutramente brancas ao olho humano em 20 condições de luz ambientes típicas (por exemplo, vários estilbenos, fluorenonas, antraquinonas e terfenilas). Da forma aqui usada, o termo “intermediários aromáticos de reação” denota compostos aromáticos, a não ser para-xileno, compreendendo pelo menos um grupo hidrocarbila não aromático ou pelo menos um átomo de oxigênio covalentemente ligado a um 25 outro átomo de oxigênio.

Quando a troca de licor entre oxidação primária e digestão oxidativa é substancialmente eliminada de acordo com uma modalidade da presente invenção, prefere-se que pelo menos cerca de 30, 60, 80 ou 95 por cento do líquido inicial originalmente presente na pasta fluida inicial

extraída da oxidação primária seja retida na pasta fluida submetida a digestão oxidativa. Preferivelmente, a razão em peso de cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico na pasta fluida que entra digestão oxidativa para o mesmo composto na pasta fluida inicial produzida a partir da oxidação primária é pelo menos cerca de 0,3, 0,6, 0,8 ou 0,95. Mais preferivelmente, a razão em peso de cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico na pasta fluida que sai da digestão oxidativa para o mesmo composto na pasta fluida inicial produzida a partir da oxidação primária é pelo menos cerca de 0,3, 0,6, 0,8 ou 0,95. Quando a digestão oxidativa é realizada em múltiplos, a descrição neste parágrafo pode se aplicar a qualquer um ou todos os estágios de digestão oxidativa, acima de tudo preferivelmente incluindo o último estágio de digestão oxidativa.

Quando a troca de licor entre oxidação primária e digestão oxidativa é substancialmente eliminada, prefere-se que a adição de solvente de limpeza para a pasta fluida inicial seja reduzida ou eliminada. Da forma aqui usada, o termo “solvente de limpeza” denota solvente tendo uma concentração de fase líquida de compostos catalisadores totais que é menos que a concentração de compostos catalisadores totais na fase líquida da pasta fluida à qual o solvente de limpeza é adicionado. Preferivelmente, o solvente de limpeza contém menos que cerca de 90, 50, 10 ou 2 por cento da concentração de fase líquida de compostos catalisadores totais e/ou menos que cerca de 90, 50, 10 ou 2 por cento da concentração de fase líquida de compostos aromáticos totais comparado à fase líquida da pasta fluida à qual o solvente de limpeza é adicionado. Adição reduzida e/ou eliminada de solvente de limpeza minimiza as cargas hidráulicas e térmicas e custos no processo global para formar o produto TPA sólido. Além disso, adição reduzida e/ou eliminada de solvente de limpeza aumenta a precipitação surpreendentemente preferida de impurezas aromáticas frugalmente solúveis com o TPA sólido nas etapas do processo subseqüentes, como discutido em maiores detalhes a

seguir.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a massa de solvente de limpeza adicionada na pasta fluida submetida a digestão oxidativa é menos que cerca de 50, 35, 20 ou 10 por cento em peso da massa da pasta fluida inicial produzida a partir da oxidação primária. Preferivelmente, a razão da fração sólida da pasta fluida que entra digestão oxidativa para a fração sólida da pasta fluida inicial que sai da oxidação primária é pelo menos cerca de 0,5, 0,65, 0,80 ou 0,90, com base no peso das frações. Preferivelmente, a razão da concentração média no tempo de cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico na fase líquida da pasta fluida submetida à digestão oxidativa para a concentração média no tempo do mesmo composto no líquido inicial da pasta fluida inicial é pelo menos cerca de 0,5, 0,65, 0,80 ou 0,90. Preferivelmente, a massa de solvente de limpeza adicionada à pasta fluida submetida à digestão oxidativa é menos que cerca de 50, 35, 20 ou 10 por cento em peso da massa da pasta fluida inicial. Preferivelmente, a razão da fração sólida da pasta fluida que sai da digestão oxidativa para a fração sólida na pasta fluida inicial é pelo menos cerca de 0,5, 0,65, 0,80 ou 0,90, com base no peso das frações. Preferivelmente, a razão da concentração média no tempo de cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico na fase líquida da pasta fluida que sai da digestão oxidativa para a concentração média no tempo do mesmo composto na pasta fluida inicial é pelo menos cerca de 0,5, 0,65, 0,80 ou 0,90. Quando a digestão oxidativa é realizada em múltiplos estágios, a descrição neste parágrafo pode se aplicar a qualquer um ou todos os estágios de digestão oxidativa, acima de tudo preferivelmente incluindo o último estágio de digestão oxidativa.

Cada um dos sistemas de produção de TPA ilustrados nas figuras 23-26 emprega pelo menos um estágio de resfriamento a jusante de digestão oxidativa (ver, estágios de resfriamento ideais 904, 918, 942 e 958 na

figura 23, 24, 25 e 26, respectivamente). Quando a troca de licor entre oxidação primária e digestão oxidativa é substancialmente eliminada, a pasta fluida produzida a partir da digestão oxidativa pode ter uma concentração saturada ou supersaturada de compostos aromáticos dissolvidos nela. O resfriamento de uma pasta fluida de pós digestão com uma concentração saturada e supersaturada de compostos aromáticos dissolvidos naturalmente promove maior precipitação de impurezas aromáticas ligeiramente solúveis, tanto coloridas quanto incolores, com o TPA sólido. Assim, uma maior fração é enviada com o solvente recirculado. Entretanto, verificou-se que o produto TPA sólido de boa coloração e qualidade pode surpreendentemente ser formado nela, especialmente usando a pasta fluida inicial mais pura produzida de acordo com as modalidades da presente invenção discutidas anteriormente. Além do mais, tal resfriamento beneficilmente reduz as necessidades de purificação do solvente recirculado usando etapas de processo auxiliares, conforme discutido em mais detalhe a seguir.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, quando um estágio de resfriamento pós-digestão otimizado é empregado, prefere-se que a troca de licor entre oxidação primária e o resfriamento pós-digestão otimizado e/ou entre digestão oxidativa e o resfriamento pós-digestão otimizado sejam substancialmente eliminadas. Desta maneira, prefere-se que pelo menos cerca de 30, 60, 80 ou 95 por cento do líquido que sai de uma etapa da reação de oxidação (por exemplo, oxidação primária e/ou digestão oxidativa) seja retido com a pasta fluida produzida a partir da etapa de reação de oxidação até que a pasta fluida seja resfriada em cerca de 40°C, 60°C, 80°C, 100°C ou 130°C abaixo da temperatura que prevalece mais alta na etapa de reação de oxidação. Prefere-se que pelo menos cerca de 30, 60, 80 ou 95 por cento do líquido que sai da etapa de reação de oxidação seja retido com a pasta fluida produzida da etapa de reação de oxidação até que a pasta fluida seja resfriada para uma temperatura menor que cerca de 145°C, 110°C, 80°C

ou 55°C. Prefere-se que pelo menos cerca de 30, 60, 80 ou 95 por cento do cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico presentes na pasta fluida produzida a partir da etapa de reação de oxidação sejam retidos na pasta fluida até que a pasta fluida seja resfriada em cerca de 40°C, 60°C, 80°C ou 100°C abaixo da temperatura mais alta que prevalece na etapa de reação de oxidação. Prefere-se que pelo menos cerca de 30, 60, 80 ou 95 por cento do cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico presentes na pasta fluida produzida a partir da etapa de reação de oxidação sejam retidos na pasta fluida até que a pasta fluida seja resfriada para menos que cerca de 145°C, 110°C, 80°C ou 55°C. A etapa de reação de oxidação descrita neste parágrafo pode ser oxidação primária ou digestão oxidativa. Quando digestão oxidativa de múltiplos estágios é empregada, a etapa de reação de oxidação descrita neste parágrafo pode ser oxidação primária ou qualquer estágio de digestão oxidativa, preferivelmente o último estágio de digestão oxidativa.

Em uma modalidade da presente invenção, prefere-se que a massa de solvente de limpeza adicionada à pasta fluida produzida a partir de pelo menos uma etapa de reação de oxidação (por exemplo, oxidação primária e/ou digestão oxidativa) seja menos que cerca de 50, 35, 20 ou 10 por cento em peso da massa da pasta fluida produzida pela etapa de reação de oxidação antes de resfriar a pasta fluida por uma quantidade na faixa de cerca de 1 a cerca de 150°C, cerca de 20 a cerca de 140°C, cerca de 30 a cerca de 130°C ou 40 a 120°C abaixo da temperatura mais alta que prevalece na etapa de reação de oxidação. Prefere-se que a massa de solvente de limpeza adicionada à pasta fluida produzida pela etapa de reação de oxidação seja menos que cerca de 50, 35, 20 ou 10 por cento em peso da massa da pasta fluida produzida pela etapa de reação de oxidação antes de resfriar a pasta fluida a uma temperatura na faixa de cerca de 60 a cerca de 200°C, cerca de 70 a cerca de 170°C, cerca de 80 a cerca de 150°C ou 90 a 130°C. Prefere-se que pelo

menos cerca de 50, 65, 80 ou 90 por cento do cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico na pasta fluida produzida pela etapa de reação de oxidação sejam retidos na pasta fluida até que a pasta fluida seja resfriada por uma quantidade na faixa de cerca de 1 a cerca de 150°C, cerca de 20 a cerca de 140°C, cerca de 30 a cerca de 130°C ou 40 a 120°C abaixo da temperatura mais alta que prevalece na etapa de reação de oxidação. Prefere-se que pelo menos cerca de 50, 65, 80 ou 90 por cento do cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico na pasta fluida produzida pela etapa de reação de oxidação sejam retidos na pasta fluida até que a pasta fluida seja resfriada a uma temperatura na faixa de cerca de 60 a cerca de 200°C, cerca de 70 a cerca de 170°C, cerca de 80 a cerca de 150°C ou 90 a 130°C. A etapa de reação de oxidação descrita neste parágrafo pode ser oxidação primária ou qualquer estágio de digestão oxidativa. Em uma modalidade preferida, a etapa de reação de oxidação descrita neste parágrafo é oxidação primária.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, prefere-se que pelo menos um estágio de digestão oxidativa seja realizado a uma temperatura que é maior que a temperatura do estágio de oxidação primária e/ou a temperatura de um estágio de digestão oxidativa inicial. Em um cenário como este, pode ser necessário aquecer a pasta fluida antes da introdução no reator/zona de digestão ou aquecer o meio de reação no reator/zona de digestão. A temperatura do meio de reação submetida a digestão oxidativa pode ser aumentada acima da temperatura da etapa de reação anterior de oxidação (por exemplo, oxidação primária e/ou um estágio de digestão oxidativa inicial) por qualquer um dos meios conhecidos na tecnologia.

Em uma modalidade da presente invenção, os meios de aumentar a temperatura e/ou entalpia do meio de reação submetido a subsequente digestão oxidativa (daqui em diante, o “meio de reação subsequente”) comparados ao meio de reação de uma etapa de reação de

oxidação anterior (daqui em diante, o “meio de reação anterior”) usam o calor da reação de pelo menos uma reação química *in situ* (isto é, reação química que ocorre no meio de reação subsequente). Este tipo de configuração de aquecimento é esquematicamente ilustrado no estágio de digestão oxidativa final 914 da figura 24. Embora a figura 24 ilustre uma modalidade onde o reagente químico é introduzido diretamente no reator/zona de digestão, o reagente químico também pode ser injetado a montante do reator/zona de digestão por meio da adição na pasta fluida alimentada no reator/zona de digestão. A reação química *in situ* preferivelmente tem um calor de reação que fornece pelo menos cerca de 10, 20, 40 ou 80 por cento do aumento na temperatura e/ou entalpia do meio de reação subsequente comparado ao meio de reação anterior. A reação *in situ* preferivelmente tem um calor de reação suficiente para aumentar a temperatura do meio de reação subsequente em pelo menos cerca de 4°C, 8°C, 12°C ou 16°C acima da temperatura do meio de reação anterior. A reação *in situ* preferivelmente tem um calor de reação suficiente para aumentar a entalpia do meio de reação subsequente em pelo menos cerca de 2, 4, 6 ou 8 quilocalorias por quilograma acima da entalpia do meio de reação anterior. Em uma modalidade da presente invenção, o reagente químico adicionado é anidrido acético e o calor de reação *in situ* do anidrido acético que reage com água para formar ácido acético fornece o aumento descrito anteriormente na temperatura e/ou entalpia do meio de reação subsequente. Em uma modalidade como esta, prefere-se que o peso de anidrido acético fornecido para o meio de reação subsequente na forma de porcentagem do peso de para-xileno alimentado para a oxidação primária seja na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 12, cerca de 0,2 a cerca de 10, cerca de 0,4 a cerca de 8 ou 1 a 6 por cento.

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, os meios de aumentar a temperatura do meio de reação subsequente emprega calor de reação a partir da oxidação de pelo menos um composto oxidável

com oxigênio molecular *in situ* (isto é, no meio de reação do estágio de digestão oxidativa). Preferivelmente, o composto oxidado *in situ* compreende um componente de solvente, etanol, acetaldeído, um xileno, um intermediário de reação aromático, uma impureza aromática, e/ou TPA. Quando acetaldeído é empregado como o composto oxidado *in situ*, prefere-se que o peso de acetaldeído fornecido para a subsequente digestão oxidativa na forma de porcentagem do peso de para-xileno alimentado para oxidação primária seja na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 12, cerca de 0,2 a cerca de 10, cerca de 0,4 a cerca de 8 ou 1 a 6 por cento. Quando etanol é empregado como o composto oxidado *in situ*, prefere-se que o peso de etanol fornecido para a subsequente digestão oxidativa na forma de porcentagem do peso de para-xileno alimentado para oxidação primária seja na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 12, cerca de 0,2 a cerca de 10, cerca de 0,4 a cerca de 8 ou 1 a 6 por cento. O composto oxidado *in situ* preferivelmente compreende para-xileno e/ou um intermediário de reação aromático. Quando para-xileno é empregado como o composto oxidado *in situ*, prefere-se que o peso de para-xileno fornecido para a subsequente digestão oxidativa na forma de porcentagem do peso de para-xileno fornecido para oxidação primária seja na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 16, cerca de 0,5 a cerca de 12, cerca de 1 a cerca de 10 ou 2 a 8 por cento.

Em uma modalidade da presente invenção, os meios de aumentar a temperatura do meio de reação subsequente usam o calor de reação da combustão de pelo menos um composto oxidável com oxigênio molecular *ex situ* (isto é, fora do meio de reação de digestão) e fornecimento de pelo menos uma porção do produto de reação aquecido a partir deste ponto para entrar em contato e/ou condensar em uma fase líquida do meio de reação de digestão. Preferivelmente, o produto de reação aquecido de combustão *ex situ* é fornecido para o reator/zona de digestão em múltiplos locais incluindo pelo menos cerca de 2, 4, 16 ou 64 aberturas separadas. Preferivelmente, pelo menos uma porção do composto aquecido é fornecida ao meio de reação

subseqüente por meio de pelo menos uma abertura nos 50, 30, 10 ou 5 por cento inferiores da altura total do meio de reação subseqüente. Preferivelmente, o produto de reação aquecido tem uma temperatura inicial (isto é, antes de ser usada para aquecimento) de pelo menos cerca de 250°C, 300°C, 400°C ou 500°C. Preferivelmente, o produto de reação aquecido compreende dióxido de carbono e/ou água, mais preferivelmente ambos. Preferivelmente, o produto de reação aquecido compreende menos que cerca de 8, 6, 4 ou 2 mol por cento de oxigênio molecular. Preferivelmente, a pressão do produto de reação aquecido é maior que a pressão da subseqüente digestão oxidativa. O composto oxidável *ex situ* pode compreender um componente de solvente, um xileno, um intermediário de reação aromático, uma impureza aromática, metano, óleo combustível comercial, e/ou TPA. Preferivelmente, o composto oxidável *ex situ* compreende pelo menos uma impureza aromática e pelo menos um de metano ou óleo combustível.

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, os meios de aumentar a temperatura do meio de reação subseqüente inclui aquecer pelo menos um composto, não em si um produto de reação de uma reação de combustão *ex situ*, para formar um composto aquecido e fornecer pelo menos uma porção do composto aquecido para entrar em contato com e/ou condensar em uma fase líquida do meio de reação subseqüente. Preferivelmente, pelo menos uma porção do composto aquecido é fornecido ao meio de reação subseqüente em múltiplos locais por meio de pelo menos cerca de 2, 4, 16 ou 64 aberturas separadas. Preferivelmente, pelo menos uma porção do composto aquecido é fornecida ao meio de reação subseqüente por meio de pelo menos uma abertura nos 50, 30, 10 ou 5 por cento inferiores da altura total do meio de reação subseqüente. Preferivelmente, pelo menos uma porção do composto aquecido é fornecida ao meio de reação subseqüente por meio de pelo menos uma abertura nos 50, 30, 10 ou 5 por cento superiores da altura total do meio de reação subseqüente. As fontes de energia para aquecer

o composto aquecido podem incluir energia elétrica e/ou energia térmica transferida através de uma superfície sólida de um fluido de transferência de calor (por exemplo, por meio de um aparelho trocador de calor indireto). Preferivelmente, o fluido de transferência de calor compreende essencialmente um composto aquecido orgânico ou substancialmente água vaporizada. Preferivelmente, pelo menos uma porção do composto aquecido orgânico é recirculada e pelo menos uma porção deste também é usada para fornecer energia térmica a um processo para formar PET incluindo, mas sem limitações, fornecer energia térmica a uma corrente de processo compreende essencialmente etileno glicol. Preferivelmente, a temperatura do composto aquecido excede a temperatura que prevalece no estágio de digestão oxidativa em pelo menos cerca de 20°C, 40°C, 60°C ou 80°C. Preferivelmente, a temperatura do composto aquecido é pelo menos cerca de 200°C, 220°C, 240°C ou 260°C. O composto aquecido preferivelmente compreende ar, um componente de solvente ou uma pasta fluida compreendendo solvente, um intermediário de reação aromático e TPA sólido.

Em uma modalidade da presente invenção, o composto aquecido compreende pasta fluida contendo massa de uma etapa de reação de oxidação anterior (por exemplo, oxidação primária e/ou digestão oxidativa precoce). Este tipo de configuração é esquematicamente ilustrado pela etapa de aquecimento opcional 936 na figura 25. Preferivelmente, pelo menos cerca de 10, 50, 90 ou 95 por cento em peso da pasta fluida aquecida e uma etapa de reação de oxidação anterior é fornecido à subsequente digestão oxidativa em menos que cerca de 32, 8, 2 ou 0,5 minutos de ser aquecida. Os inventores descobriram que o fornecimento da pasta fluida aquecida para a digestão oxidativa logo depois do aquecimento fornece vantagens significativas sobre o fornecimento atrasado da pasta fluida aquecida. Um fornecimento atrasado da pasta fluida aquecida para o meio de reação de digestão acentuadamente aumenta a quantidade de 4-CBA retida no TPA sólido extraído do meio de

reação subsequente de digestão. Além disso, a importância de seguir rigidamente (isto é, aquecimento de pasta fluida que segue rigidamente a digestão oxidativa) é amplificada quando a temperatura da pasta fluida aquecida é acima de cerca de 170°C, 180°C, 190°C ou 200°C. Sem se ligar à teoria, os inventores sugeriram que a taxa de rearranjo cristalino é acelerada por um aumento de temperatura preferido. Um atraso no fornecimento de oxigênio molecular para formar meio de reação pode, talvez, permitir maior incorporação de uma porção de 4-CBA em uma porção da estrutura cristalina rearranjada mais perfeita de TPA sólido, tornando esta porção de 4-CBA mais difícil de estimar durante subsequente digestão oxidativa.

Em uma modalidade da presente invenção, o composto aquecido compreende pelo menos um composto vaporizado. Este tipo de configuração é esquematicamente ilustrada na etapa de aquecimento opcional 956 da figura 26. O composto vaporizado preferivelmente compreende solvente (isto é, ácido acético e água), mais preferivelmente uma porção do solvente reciclado. Preferivelmente, o composto vaporizado é formado de solvente reciclado contendo menos que cerca de 4, 2, 1 ou 0,2 por cento em peso de compostos aromáticos totais e/ou menos que cerca de 400, 200, 100 ou 50 ppm em peso de todos os compostos catalisadores combinados. Preferivelmente, o solvente vaporizado compreende tanto ácido acético com menos que cerca de 20, 17, 14 ou 11 por cento em peso de água quanto água com menos que cerca de 60, 20, 10 ou 2 por cento em peso de ácido acético. Preferivelmente, pelo menos cerca de 20, 40, 60 ou 80 por cento em peso da água no solvente vaporizado é formado pela oxidação do composto aromático na oxidação primária. Acima de tudo preferivelmente, o solvente vaporizado compreende uma porção de uma corrente extraída de uma etapa de destilação não extrativa também sendo usada para formar uma porção do solvente reciclado. Preferivelmente, pelo menos uma porção do solvente vaporizado é misturada com pelo menos uma porção de uma corrente oxidante para formar

uma corrente aquecida misturada antes de ser fornecido para digestão oxidativa.

Em uma modalidade da presente invenção, uma corrente oxidante é pressurizada a partir de uma pressão menor para uma pressão acima da de pelo menos uma etapa de reação de oxidação (por exemplo, oxidação primária e/ou um estágio de digestão oxidativa). A corrente oxidante preferivelmente tem a composição da corrente oxidante descrita anteriormente sendo introduzida no reator de oxidação primária 20 das figuras 1-11. Preferivelmente, a corrente oxidante é comprimida por um dispositivo mecânico, tais como, por exemplo, um aparelho compressor tipo pistão de ação alternada, um aparelho compressor tipo parafuso rotativo e/ou um aparelho compresso tipo rotação centrífuga. Em uma modalidade preferida, a corrente oxidante é comprimida a uma pressão acima da de oxidação primária e, desta forma fornecida para oxidação primária.

Em uma modalidade alternativa, a corrente oxidante é comprimida para uma pressão acima da de oxidação primária e acima da de pelo menos um estágio de digestão oxidativa. O oxidante comprimido é, desta forma, dividido e alimentado na oxidação primária e pelo menos um estágio de digestão oxidativa. Em uma configuração de alimentação dividida, de compressor comum como esta, prefere-se que a maioria da corrente oxidante seja fornecida para oxidação primária, enquanto que uma menor porção da corrente oxidante é fornecida para digestão oxidativa. Assim, um único compressor pode ser usado para comprimir as correntes oxidantes alimentadas tanto para a oxidação primária quanto para digestão oxidativa.

De maneira a realizar a digestão oxidativa, uma corrente oxidante secundária compreendendo oxigênio molecular é adicionada tanto diretamente no reator/zona de digestão (figuras 23, 24 e 26) quanto pode ser adicionada à alimentação pasta fluida imediatamente a montante da zona de digestão oxidativa (figura 25). Preferivelmente, a fração molar, medida em

uma base seca, de oxigênio molecular na corrente oxidante secundária alimentada para digestão oxidativa é na faixa de cerca de 1 mol por cento a cerca de 100 mol por cento, de cerca de 4 mol por cento a cerca de 50 mol por cento, de cerca de 10 mol por cento a cerca de 30 mol por cento ou cerca do mesmo que ar atmosférico. Preferivelmente, a razão molar de oxigênio molecular fornecida para oxidação primária para oxigênio molecular fornecido para oxidativa é pelo menos cerca de 2:1, cerca de 4:1 a cerca de 200:1 ou 10:1 a 100:1. Preferivelmente, oxigênio molecular é fornecido ao reator/zona de digestão em múltiplos locais por meio de pelo menos 2, 4, 16 ou 64 aberturas separadas. Preferivelmente, pelo menos cerca de 20, 40, 60 ou 80 mol por cento do oxigênio molecular fornecido para digestão é fornecido por meio de pelo menos uma abertura nos 50, 30, 10 ou 5 por cento inferiores da altura total do meio de reação de digestão nele. Preferivelmente, oxigênio molecular é fornecido em pelo menos um distribuidor de gás conforme várias modalidades aqui descritas para um distribuidor de gás em um reator de coluna de bolhas de oxidação primária. Preferivelmente, oxigênio molecular é fornecido para digestão em múltiplas elevações incluindo pelo menos 2, 3, 4 ou 5 elevações separadas. Em uma modalidade, as elevações separadas para fornecer oxigênio molecular para digestão compreendem pelo menos uma abertura na metade superior do meio de reação de digestão e pelo menos uma abertura na metade inferior do meio de reação de digestão.

Um efluente predominantemente gasoso é extraído da digestão oxidativa por meio de pelo menos uma abertura que comunica com um espaço de desengate provido acima do nível operacional do meio de reação no reator/zona de digestão. O efluente predominantemente gasoso é preferivelmente extraído do reator/zona de digestão por meio de pelo menos uma abertura nos 50, 30, 10 ou 5 por cento superiores da altura total do reator/zona de digestão. Quando a digestão oxidativa de múltiplos estágios é empregada (figuras 24-26) prefere-se que a fração molar, medida em uma

base seca, de oxigênio molecular no efluente gasoso extraído de um estágio de digestão oxidativa inicial seja na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 8, de cerca de 0,1 a cerca de 5 ou de 1 a 3 mol por cento, enquanto que a fração molar, medida em uma base seca, de oxigênio molecular no efluente gasoso extraído de um estágio de digestão oxidativa final é na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 8, de cerca de 0,01 a cerca de 2 ou de 0,05 a 0,5 mol por cento.

Em uma modalidade da presente invenção, a perda de queima de carbono durante a digestão oxidativa é reduzida a despeito da retenção de alta concentração de fase líquida de composto catalisador na pasta fluida inicial, usando pelo menos dois estágios de digestão oxidativa realizados em reatores/zonas separados de digestão em diferentes condições. Preferivelmente, digestão oxidativa é realizada de uma maneira tal que os moles de óxidos de carbono total produzidos em todos os estágios de digestão oxidativa somados juntos divididos pelos moles de TPA extraídos dos estágios é na faixa de cerca de 0,0001 a cerca de 0,12:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,0005 a cerca de 0,08, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 0,06 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,006 a 0,04. Preferivelmente, os moles de dióxido de carbono produzidos em todos os estágios de digestão oxidativa somados juntos dividido pelos moles de TPA extraídos dos estágios é na faixa de cerca de 0,00008 a cerca de 0,08, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,0004:1 a cerca de 0,05, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,0008:1 a cerca de 0,04 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,004 a 0,03. Preferivelmente, os moles de monóxido de carbono produzidos em todos os estágios de digestão oxidativa somados juntos dividido pelos moles de TPA extraídos dos estágios é na faixa de cerca de 0,00005 a cerca de 0,06, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,0002 a cerca de 0,04, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,0005 a cerca de 0,03 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,002 a 0,02.

Quando a digestão oxidativa de múltiplos estágios é empregada, prefere-se que os estágios de digestão oxidativa inicial e final empreguem temperaturas, pressões, tempos de permanência e/ou quantidades de oxigênio que são substancialmente diferentes uns dos outros. O estágio de digestão oxidativa precoce é preferivelmente realizado em uma temperatura próximo da temperatura de oxidação primária, enquanto que o estágio final de digestão oxidativa é preferivelmente realizado em uma temperatura maior que a temperatura de oxidação primária e a temperatura do estágio de digestão oxidativa inicial. Preferivelmente, o estágio final de digestão oxidativa é realizado em condições de “escassez de oxigênio”, onde uma concentração muito baixa de oxigênio molecular está presente no efluente gasoso.

As figuras 24-26 esquematicamente ilustram várias configurações para digestão oxidativa de múltiplos estágios. A figura 24 descreve um estágio de digestão oxidativa inicial 912 que segue o estágio de oxidação primária 910 e um estágio de digestão oxidativa final 914 que segue o estágio de digestão oxidativa inicial 912. A figura 25 descreve um estágio de digestão oxidativa inicial 934 que é realizado em um reator/zona de digestão que está contido no vaso de reação de oxidação primária (por exemplo, da forma descrita nas figuras 12-13 e descrição relacionada a elas). Na figura 25, um estágio de digestão oxidativa final 938 segue um estágio de digestão oxidativa inicial 934, com uma etapa de aquecimento opcional 936 localizada entre eles. A figura 26 descreve um estágio de digestão oxidativa inicial da coluna de bolhas 952 que segue o estágio de oxidação primária 950 (por exemplo, da forma descrita nas figuras 15-16 e descrição relacionada a elas). Na figura 26, um estágio de digestão oxidativa final 954 segue o estágio de digestão oxidativa inicial da coluna de bolhas 952, com uma etapa de aquecimento opcional 956 empregada entre eles.

Quando a digestão oxidativa de múltiplos estágios é empregada, prefere-se que pelo menos cerca de 10, 50, 90 ou 95 por cento em

peso dos sólidos extraídos do estágio de digestão oxidativa inicial sejam fornecidos ao estágio de digestão oxidativa final em menos que cerca de 32, 8, 2 ou 0,5 minutos de ser extraído. A importância de minimizar o atraso entre digestão oxidativa precoce e final se torna mais importante quando a temperatura do sólido extraído é pelo menos cerca de 170°C, 180°C, 190°C ou 200°C.

A temperatura do estágio de digestão oxidativa inicial relativa à temperatura de oxidação primária, medida onde a respectiva pasta fluida predominantemente sai da oxidação primária e do estágio de digestão oxidativa inicial, é preferivelmente na faixa de cerca de 10°C abaixo a cerca de 30°C acima, de cerca de 5°C abaixo a cerca de 20°C acima ou de cerca da mesma a cerca de 10°C acima. Preferivelmente, a temperatura do estágio de digestão oxidativa final relativa à temperatura de oxidação primária, medida onde a respectiva pasta fluida predominantemente sai da oxidação primária e do estágio de digestão oxidativa final, é na faixa de cerca de 10°C acima a cerca de 100°C acima, de cerca de 15°C acima a cerca de 70°C acima ou de cerca de 20°C acima a cerca de 50°C acima. Preferivelmente, a temperatura do estágio de digestão oxidativa final relativa à temperatura do estágio de digestão oxidativa inicial, medida onde a respectiva pasta fluida predominantemente sai dos estágios de digestão oxidativa precoce e final, é na faixa de cerca de 5°C acima a cerca de 90°C acima, de cerca de 10°C acima a cerca de 60°C acima ou de cerca de 15°C- acima a cerca de 40°C acima. Preferivelmente, a temperatura do estágio de digestão oxidativa inicial, medida onde a pasta fluida predominantemente sai do estágio de digestão oxidativa inicial, é na faixa de cerca de 125°C a cerca de 200°C, de cerca de 140°C a cerca de 185°C ou de cerca de 150°C a cerca de 175°C. Preferivelmente, a temperatura do estágio de digestão oxidativa final, medida onde a pasta fluida predominantemente sai do estágio de digestão oxidativa final, é na faixa de cerca de 150°C a cerca de 280°C, de cerca de 160°C a

cerca de 240°C ou de 170°C a 210°C. Quando somente um estágio de oxidação é empregado, ele é preferivelmente operado nas condições aqui descritas para o estágio de digestão oxidativa final.

Quando pelo menos dois estágios de digestão oxidativa são empregados, prefere-se que a pressão do estágio de reação de digestão oxidativa precoce relativo à pressão da oxidação primária, medida onde o respectivo efluente gasoso predominantemente sai da oxidação primária e do estágio de digestão oxidativa inicial, seja na faixa de cerca de 0,2 MPa abaixo a cerca de 2 MPa acima, de cerca de 0,1 MPa abaixo a cerca de 1 MPa acima ou de cerca da mesma a cerca de 0,2 MPa acima. Preferivelmente, a pressão do estágio de digestão oxidativa final relativa à pressão de oxidação primária, medida onde o respectivo efluente gasoso predominantemente sai da oxidação primária e do estágio de digestão oxidativa inicial, é na faixa de cerca da mesma a cerca de 8 MPa acima, de cerca de 0,5 MPa acima a cerca de 4 MPa acima ou de cerca de 1 MPa acima a cerca de 2 MPa acima. Preferivelmente, a pressão do estágio de digestão oxidativa final relativa à pressão do estágio de digestão oxidativa inicial, medida onde o respectivo efluente gasoso predominantemente sai dos estágios de digestão oxidativa precoce e final, é na faixa de cerca da mesma a cerca de 4 MPa acima, de cerca de 0,5 MPa acima a 3 MPa acima ou de cerca de 1 MPa acima a cerca de 2 MPa acima. Preferivelmente, a pressão do estágio de digestão oxidativa inicial, medida onde o efluente gasoso predominantemente sai do estágio de digestão oxidativa inicial, é na faixa de cerca de 0,2 MPa a cerca de 3 MPa, de cerca de 0,3 MPa a cerca de 2 MPa ou de cerca de 0,4 MPa a cerca de 1 MPa. Preferivelmente, a pressão do estágio de digestão oxidativa final, medida onde o efluente gasoso predominantemente sai do estágio de digestão oxidativa final, é na faixa de cerca de 0,4 MPa a cerca de 8 MPa, de cerca de 0,5 MPa a cerca de 4 MPa ou de 1 MPa a 2 MPa.

Em uma modalidade da presente invenção, prefere-se que o

tempo de residência médio em massa da fase de pasta fluida no estágio de digestão oxidativa inicial seja pelo menos cerca de 1, cerca de 2 a cerca de 60 ou 5 a 30 minutos. Preferivelmente, o tempo de residência médio em massa da fase de pasta fluida para um estágio de digestão oxidativa a não ser o primeiro estágio de digestão oxidativa é na faixa de cerca de 10 a cerca de 480, cerca de 20 a cerca de 360 ou 40 a 120 minutos. Preferivelmente, o tempo de residência médio em massa da fase de pasta fluida para todos os estágios de digestão oxidativa a não ser o primeiro estágio de digestão oxidativa soma a um total na faixa de cerca de 10 a cerca de 480, cerca de 20 a cerca de 360 ou 40 a 120 minutos.

Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos uma etapa do processo é usada para cominuição mecânica do TPA sólido antes da digestão oxidativa. Preferivelmente, a cominuição mecânica reduz o tamanho de partícula médio do TPA sólido em pelo menos cerca de 5, 10, 20 ou 40 por cento. Preferivelmente, a cominuição mecânica é fornecida por uma bomba centrífuga e/ou por quaisquer outros meios conhecidos na tecnologia.

Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos cerca de 2, 3, 4 ou 6 estágios de digestão oxidativa são substancialmente realizados em um recinto de contenção de pressão (por exemplo, um vaso ou conduto) com divisões mecânicas que formam compartimentos tendo segregação substancial na composição química entre o meio de reação nos compartimentos adjacentes. Este tipo de configuração é esquematicamente ilustrado pelo estágio de digestão oxidativa final 954 da figura 26. A segregação química substancial dos compartimentos cria uma condição onde a concentração de fase sólida média no tempo de 4-CBA da pasta fluida em pelo menos um compartimento é pelo menos cerca de 5, 10, 20 ou 30 por cento diferente da concentração de fase sólida média no tempo de 4-CBA da pasta fluida em um compartimento diretamente adjacente. Em uma modalidade da invenção, o recinto de contenção de pressão compreende uma

porção cilíndrica substancialmente horizontal. Preferivelmente, a porção de recinto cilíndrica substancialmente horizontal compreende pelo menos uma divisão mecânica substancialmente vertical e os centróides do meio de reação nos compartimentos adjacentes são horizontalmente deslocados um do outro por uma distância igual ou maior que seu deslocamento vertical. Preferivelmente, a divisão mecânica substancialmente vertical apresenta superfícies que são substancialmente retas na forma. Em uma outra modalidade da invenção, o recinto de contenção de pressão compreende uma porção cilíndrica substancialmente vertical. Preferivelmente, a porção de recinto cilíndrica substancialmente vertical compreende pelo menos uma divisão mecânica substancialmente horizontal e os centróides do meio de reação nos compartimentos adjacentes são verticalmente deslocados um do outro por uma distância igual ou maior que seu deslocamento horizontal. Preferivelmente, a divisão mecânica substancialmente horizontal apresenta superfícies que têm forma substancialmente reta, elipsoidal e/ou cônica.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, a digestão oxidativa é otimizada controlando a distribuição de tempo de residência (RTD) da fase sólida e/ou líquida do meio de reação submetido a digestão oxidativa. A microfotografia da figura 27 ilustra a importância da distribuição apropriada de tempo de residência no reator/zona de digestão. Em particular, a figura 27 mostra partículas convencionalmente digeridas de TPA. A partícula no canto inferior direito da microfotografia é uma partícula que não tem tempo de residência suficiente na digestão oxidativa. Assim, com relação a partículas devidamente digeridas de TPA, esta partícula tem mais impurezas, menor tamanho de partícula, maior área superficial, menor densidade e maior dissolubilidade.

Os princípios de RTD para fluxo de massa através de um reator químico e sua utilidade no projeto e operação do reator químico são bem estabelecidos. Ver, por exemplo, Chemical Engineering Kinetics, J.M.

Smith, segunda edição 1970, McGraw-Hill, especialmente capítulo 6, “Deviations from Ideal Reactor Performance.” Uma função de distribuição de tempo de residência (RTD) é definida e descrita nas páginas 246 ff dele. Um reator de tanque único perfeitamente misturado, freqüentemente denominado um reator de tanque agitado de fluxo contínuo (CSTR) é um caso idealizado. Um outro caso idealizado para conduta de fluxo é fluxo tampão, algumas vezes denominado fluxo tampão ou fluxo de pistão, onde existe mistura convectiva insignificante de massa com a massa circundante fluindo ao mesmo tempo através de uma zona de reação. Métodos para determinar experimentalmente a função de distribuição de tempo de residência para zonas de reação físicas e reais são definidos e descritos nas páginas 248 ff de Smith. Os métodos incluem a introdução de entradas de etapas e/ou entradas de pulsos de um composto marcador inerte no fluxo que entra em uma zona de reação e então medição da massa do marcador que sai da zona de reação em função do tempo. Atualmente, o uso de entradas de etapas e/ou pulso de um material marcador radioativo se mostrou particularmente útil, em parte em virtude de as medições radioativas no fluxo de saída fornecerem uma determinação contínua, não invasiva da massa do marcador que sai em função do tempo. A aquisição de tais dados e reconstrução da função RTD, incluindo cálculo do tempo de residência médio em massa, usando métodos de marcador radioativo são disponíveis com base comercial e contratual de múltiplos contratantes, incluindo, por exemplo, Marcadorco (Houston, TX) e Quest TruTec (La Porte, TX).

Na seguinte descrição, uma notação é adotada em que “ t ” é tempo; a função de distribuição de permanência do tempo “ $J(t)$ ” é a fração cumulativa de massa inicialmente fornecida para uma fase da zona de reação no tempo $t = 0$ que então sai da zona de reação antes do tempo t ; “ t_{avg} ” é o tempo de residência médio em massa determinado a partir de $J(t)$; “ t/t_{avg} ” é menor tempo significando tempo dividido pelo tempo de residência médio em

massa; e “CMF(t/t_{avg})” é a função de distribuição de permanência de menor tempo. Por exemplo, CMF(0,2) é a fração em massa cumulativa inicialmente fornecida para uma fase da zona de reação no tempo $t = 0$ que então sai da zona de reação antes de um menor tempo de 0,2. O tempo de residência médio em massa (t_{avg}) de uma alíquota da massa inicialmente alimentada para um recinto no tempo $t = 0$ é calculado como $[(t) * (\text{massa da alíquota que sai no tempo } t)] / (\text{total massa da alíquota})$ integrado a partir do tempo zero até que pelo menos cerca de 99,9 por cento da massa da alíquota saia do recinto. As unidades de t_{avg} são simplesmente qualquer unidade de tempo.

A figura 28 mostra as funções RTD para 1 CSTR, 2 CSTRs, 3 CSTRs, 4 CSTRs, 5 CSTRs, 6 CSTRs, 7 CSTRs, 8 CSTRs e fluxo tampão. Pode-se ver que a medida em que mais CSTRs é empregado em séries, o RTD se aproxima do fluxo tampão idealizado. Verificou-se que a digestão oxidativa é preferivelmente realizada em condições de maneira tal que o RTD não se aproxime do fluxo tampão idealizado nem do fluxo CSTR idealizado. Por um lado, a mistura e RTD de um CSTR são preferidos com relação a uma fase líquida, de maneira tal que as concentrações da fase líquida de intermediários aromáticos de reação sejam rapidamente reduzidas para baixas concentrações que entram na digestão oxidativa. Em particular, isto promove uma menor incorporação de 4-CBA no produto TPA sólido, uma vez que as partículas rearranjam e crescem maiores e mais cristalinas na estrutura, em média. Por outro lado, uma conduta de fluxo tampão é preferida com relação a uma fase sólida do meio de reação. Com o RTD de um CSTR, muitas partículas individuais de TPA sólido têm residência relativamente curta em uma etapa de reação de digestão oxidativa ou série de etapas e estas partículas tendem reter mais de sua característica de entrada, isto é, em média, indesejavelmente alto em 4-CBA de fase sólida e indesejavelmente pequeno em tamanho de partícula.

Com esta verificação, os inventores podem agora especificar

as faixas preferidas de RTD por pelo menos um estágio de digestão oxidativa e/ou uma série de estágios de digestão oxidativa que processam o sólido essencial e/ou a pasta fluida inicial. Os inventores observaram que as fases líquida, sólida e gasosa podem ser induzidas a se mover através da digestão oxidativa em diferentes taxas pelo projeto mecânico particular do reator/zona de digestão. Em um caso como este, o teste de RTD com um marcador inerte sólido, separadamente com um marcador inerte líquido e separadamente com um marcador inerte gasoso dará resultados distintos para $J(t)$ de cada fase separadamente. As descrições seguintes pertencem a uma fase sólida separadamente, uma fase líquida separadamente e/ou a uma combinação de pasta fluida destas.

Referindo-se agora à figura 29, em uma modalidade preferida da presente invenção, pelo menos um estágio de digestão oxidativa e/ou uma série de estágios de digestão oxidativa processa sólido essencial e/ou pasta fluida inicial de uma maneira tal que $CMF(0,5)$ seja pelo menos cerca de 0,15, 0,20 ou 0,25. Adicionalmente, prefere-se que $CMF(0,2)$ seja menos que cerca de 0,10, 0,05 ou 0,01. O estágio de digestão oxidativa e/ou série de estágios de digestão oxidativa pode ser realizado em um recinto fluido único ou múltiplos recintos com conexão fluídica.

Para alcançar o equilíbrio preferido dos parâmetros de RTD, inúmeras configurações mecânicas ilimitadas podem ser empregadas, das quais poucos exemplos seguem. Uma modalidade como esta é onde a massa do meio de reação de todos os estágios de digestão oxidativa presentes em um processo TPA se divide essencialmente igualmente em três porções que estão situadas em três recintos de contenção de pressão aproximadamente idênticos. Cada um compreende agitação mecânica suficiente para ser bem misturada com relação à fase líquida e composições sólidas desta. A pasta fluida flui através de cada um em seqüência do primeiro para o último. Cada conduto que conecta a pasta fluida a partir de um dos primeiros dois vasos para o

seguinte em série compreende massa de pasta fluida menor que cerca de 0,01, 0,006, 0,003 ou 0,001 vezes a massa da pasta fluida em um único vaso; e os condutos têm uma razão alongada de seu comprimento individual para seu diâmetro máximo individual de pelo menos cerca de 5:1, 10:1, 20:1 ou 40:1.

- 5 Em um caso como este, $CMF(0,2)$ será igual cerca de 0,04 e $CMF(0,5)$ será igual cerca de 0,19. Isto fornece retromistura em uma faixa preferida e também fornece supressão de curtos tempos de permanência em uma faixa mais preferida. Uma outra modalidade é similar à uma precedente em que a massa do meio de reação em um estágio de digestão oxidativa é dividida
- 10 essencialmente igualmente em três porções bem misturadas. Entretanto, as porções iguais são situadas em um recinto de contenção de pressão disposto horizontalmente único. As porções iguais são segregadas uma da outra por divisões mecânicas verticais e são conectadas por condutos tendo pouca massa contida e pouco retromistura e mistura direta de massa, conforme pode
- 15 ser projetado usando métodos de modelagem dinâmico de fluido convencionais e construído com métodos de fabricação convencionais. Em um caso como este, $CMF(0,2)$ será novamente igual cerca de 0,04 e $CMF(0,5)$ será novamente igual cerca de 0,19. Uma outra modalidade é similar aos dois
- 20 precedentes em que a massa do meio de reação em um estágio de digestão oxidativa é dividida essencialmente igualmente em três porções bem misturadas. Entretanto, as porções iguais são situadas em um recinto contendo pressão única vertical, cilíndrico. As porções iguais são segregadas uma da outra por divisões mecânicas horizontais e são conectadas por condutos tendo pouca massa contida e pouca retromistura da massa que escoar para frente,
- 25 conforme pode ser projetado usando métodos de modelagem dinâmicos de fluido convencionais e construído com métodos de fabricação convencionais. Em um caso como este, $CMF(0,2)$ será novamente igual cerca de 0,04 e $CMF(0,5)$ será novamente igual cerca de 0,19.

Uma modalidade bastante diferente do reator/zona de digestão

emprega um reator/zona de digestão de fluxo tampão em combinação com uma zona CSTR. Uma configuração como esta é esquematicamente ilustrada pelos estágios de digestão oxidativa finais 938 (CSTR) e 940 (tampão) da figura 25. Nesta modalidade, a massa do meio de reação submetida a digestão oxidativa é dividida para ter cerca de 25 por cento em um reator/zona inicial de digestão projetado para se aproximar intimamente ao fluxo tampão, seguido por cerca de 75 por cento remanescente em um reator/zona final de digestão bem misturado único. Em um caso como este, $CMF(0,2)$ será essencialmente zero e $CMF(0,5)$ será igual cerca de 0,28, fornecendo um equilíbrio desejável no RTD da forma descrita.

Uma modalidade particularmente preferida da presente invenção é similar a uma precedente em que a massa do meio de reação submetida a digestão oxidativa é dividida para ter cerca de 75 por cento em um reator/zona de digestão inicial bem misturado único e cerca de 25 por cento remanescentes em um reator/zona de digestão final projetado para se aproximar de perto do fluxo tampão; entretanto, a pasta fluida primeiramente flui através do reator/zona de digestão bem misturado antes de entrar no reator/zona de digestão do fluxo tampão. A figura 30 ilustra a função RTD para um CSTR de 75 por cento como este seguido por reator de digestão de 25 por cento de fluxo tampão. Em um caso como este, $CMF(0,2)$ será novamente essencialmente zero e $CMF(0,5)$ será novamente igual cerca de 0,28, fornecendo um equilíbrio desejável no RTD da forma descrita. Mais no geral, uma modalidade particularmente preferida da presente invenção compreende: (a) pelo menos um estágio de digestão oxidativa compreendendo uma porção substancialmente bem misturada do meio de reação de digestão oxidativa, em que $CMF(0,2)$ para este estágio sozinho é pelo menos cerca de 0,12; (b) seguido por pelo menos um estágio de digestão oxidativa compreendendo uma porção substancialmente de fluxo tampão do meio de reação de digestão oxidativa, em que $CMF(0,2)$ para este estágio sozinho é menos que cerca de

0,01; e (c) em que o RTD descrito para a combinação fornece valores para CMF(0,2) e CMF(0,5) nas faixas preferidas descritas.

Em uma modalidade da presente invenção, o reator/zona de digestão de fluxo substancialmente tubular é orientado de uma maneira substancialmente vertical, de maneira tal que a altura vertical máxima do meio de reação dividida pela dimensão máxima do meio de reação, medida em qualquer plano horizontal, é pelo menos pelo menos cerca de 3, 5, 7 ou 9. Preferivelmente, a velocidade superficial prevalecente de pasta fluida que flui no reator/zona de digestão de fluxo tampão vertical é menos que cerca de 1, 0,3, 0,1 ou 0,03 metros por segundo. Em uma outra modalidade da presente invenção, o reator/zona de digestão de fluxo substancialmente tubular é orientado de uma maneira substancialmente horizontal, de maneira tal que a dimensão horizontal máxima do meio de reação dividida pela dimensão máxima do meio de reação, medida em qualquer plano vertical, seja pelo menos pelo menos cerca de 3, 5, 7 ou 9. Preferivelmente, a velocidade superficial prevalecente da pasta fluida que flui no reator/zona de digestão de fluxo tampão substancialmente horizontal é pelo menos pelo menos cerca de 0,5, 1, 2 ou 3 metros por segundo. Em uma outra modalidade da presente invenção, pelo menos dois reatores/zonas de digestão de fluxo tampão substancialmente verticais são conectados em série por pelo menos um reator/zona de digestão de fluxo tampão substancialmente horizontal. Em uma configuração como esta, prefere-se que o volume dos reatores/zonas de digestão de fluxo tampão verticais conectados dividido pelo volume do reator/zona de digestão de fluxo tampão horizontal que conecta seja pelo menos cerca de 50, 100, 200 ou 400.

Quando a digestão oxidativa emprega uma porção do meio de reação de digestão substancialmente bem misturada sucedida por uma porção do meio de reação de digestão de fluxo substancialmente tampão, prefere-se que o tempo de residência médio em massa do meio de reação de digestão de

fluxo tampão que sucede seja na faixa de cerca de 1 a cerca de 60, cerca de 2 a cerca de 40 ou 4 a 30 minutos. Preferivelmente, o volume do reator/zona de digestão substancialmente bem misturado dividido pelo volume do reator/zona de digestão de fluxo substancialmente tampão que sucede é na
5 faixa de cerca de 1,5 a cerca de 40, cerca de 2 a cerca de 12, cerca de 2,5 a cerca de 10 ou 3 a 8.

Em uma modalidade preferida da presente invenção que emprega a digestão oxidativa de múltiplos estágios, o estágio de digestão oxidativa inicial substancialmente reduz a quantidade de pelo menos um
10 composto aromático intermediário de reação no meio de reação. Preferivelmente, a concentração média no tempo de PTAC na fase líquida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa inicial é menos que cerca de 50, 10 ou 5 por cento da concentração média no tempo de PTAC na fase líquida da pasta fluida introduzida no estágio de digestão oxidativa
15 inicial. Preferivelmente, a concentração média no tempo de PTAC na fase líquida da pasta fluida introduzida no estágio de digestão oxidativa inicial é na faixa de cerca de 50 a cerca de 10.000, cerca de 100 a cerca de 6.000 ou 500 a 5.000 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de PTAC na fase líquida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa
20 inicial é menos que cerca de 1.000, 200 ou 60 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA na fase líquida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa inicial é menos que cerca de 50, 10 ou 5 por cento de a concentração média no tempo de 4-CBA na fase líquida da pasta fluida introduzida no estágio de digestão oxidativa inicial.
25 Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA na fase líquida da pasta fluida introduzida no estágio de digestão oxidativa inicial é na faixa de cerca de 100 a cerca de 6.000, cerca de 200 a cerca de 4.000 ou 400 a 3.500 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA na fase líquida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa inicial é

menos que cerca de 500, 100 ou 30 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA na fase sólida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa inicial é na faixa de cerca de 5 a cerca de 95, cerca de 10 a cerca de 90, cerca de 20 a cerca de 80 ou 30 a 70 por cento da concentração média no tempo de 4-CBA na fase sólida da pasta fluida introduzida no estágio de digestão oxidativa inicial. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA na fase sólida da pasta fluida introduzida no estágio de digestão oxidativa inicial é na faixa de cerca de 100 a cerca de 15.000, cerca de 400 a cerca de 8.000 ou 1.000 a 6.000 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA na fase sólida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa inicial é na faixa de cerca de 100 a cerca de 12.000, cerca de 300 a cerca de 8.000 ou 800 a 4.000 ppm em peso.

Em uma modalidade da presente invenção, prefere-se que o estágio de digestão oxidativa final substancialmente reduza a quantidade de pelo menos um composto aromático intermediário de reação. Preferivelmente, a concentração média no tempo de PTAC na fase líquida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa final é menos que cerca de 50, 10 ou 2 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA na fase líquida da pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa final é menos que cerca de 50, 10 ou 2 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de PTAC o produto TPA sólido extraído do estágio de digestão oxidativa final é na faixa de cerca de 1 a cerca de 1.000, cerca de 1 a cerca de 500, cerca de 5 a cerca de 125 ou 10 a 60 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4-CBA no produto TPA sólido extraído do estágio de digestão oxidativa final é na faixa de cerca de 1 a cerca de 1.000, cerca de 1 a cerca de 500, cerca de 10 a cerca de 250 ou 20 a 125 ppm em peso. Preferivelmente, a concentração média no tempo de 4,4'-DCS no produto TPA sólido é menos que cerca de 6, 4 ou 2 ppm em peso.

Em uma modalidade da presente invenção, a digestão oxidativa é realizada em um reator agitado que define uma zona de reação que contém o meio de reação de digestão. Preferivelmente, a altura máxima do meio de reação de digestão dividida pelo diâmetro máximo do meio de reação de digestão é pelo menos cerca de 1,5, 2, 3 ou 4. Preferivelmente, o reator/zona de digestão é equipado com pelo menos um agitador mecânico tendo propulsores localizados no meio de reação de digestão. Preferivelmente, o agitador mecânico tem pelo menos cerca de 2, 3, 4 ou 6 diferentes elevações de propulsores de agitação mecânica localizados no meio de reação de digestão. Preferivelmente, o agitador mecânico compreende pelo menos dois diferentes tipos de propulsores de agitação mecânica localizados no meio de reação de digestão. O agitador mecânico pode empregar qualquer tipo de propulsor conhecidos na tecnologia como particularmente aptos para dispersão de gás, qualquer tipo de propulsor conhecido na tecnologia como particularmente apto para bombeamento de fluido e/ou qualquer tipo de propulsor conhecido na tecnologia como particularmente apto para suspender sólidos por meio de bombeamento de fluido. Preferivelmente, pelo menos um propulsor particularmente apto para suspender sólidos por meio de bombeamento de fluido é localizado abaixo de pelo menos um propulsor particularmente apto para dispersão de gás. Preferivelmente, pelo menos um propulsor particularmente apto para suspender sólidos por meio de bombeamento de fluido é localizado acima da elevação mais inferior do meio de reação de digestão em menos que cerca de 4, 2, 1 ou 0,5 vezes o diâmetro máximo do meio de reação de digestão. Preferivelmente, pelo menos dois dos propulsores de agitação são separados em elevação em pelo menos cerca de 0,5, 1, 2 ou 4 vezes o diâmetro máximo do meio de reação de digestão. Quando o reator de digestão oxidativa é compartimentalizado, da forma descrita anteriormente, prefere-se que pelo menos um propulsor seja localizado em cada compartimento. Preferivelmente, os propulsores de

agitação são localizados em pelo menos uma eixo de agitação rotativo. Embora ela seja orientada em qualquer direção, preferivelmente a haste de rotação é vertical e passa próximo ou através do centróide do meio de reação de digestão oxidativa. Preferivelmente, pelo menos uma das hastes mecânicas é suportada por pelo menos um mancal mecânico no reator/zona de digestão.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a eixo de agitação rotativo é impulsionada por pelo menos um motor elétrico e caixa de engrenagem opcional com acoplamentos mecânicos, aqui denominados um “unidade de agitação.” Preferivelmente, a unidade de agitação é localizada externa ao limite de contenção de pressão do reator/zona de digestão. Torque e potência são transmitidos a partir da unidade de agitação externa para o eixo de agitação rotativo por meio de um aparelho de acoplamento magnético ou não magnético. Preferivelmente, pelo menos um eixo de agitação rotativo penetra (isto é, passa através de um limite de contenção de pressão do reator de digestão). Pelo menos uma das penetrações do eixo pode ser localizada abaixo da elevação do centróide do meio de reação de digestão, mais preferivelmente acima da elevação do centróide do meio de reação de digestão e acima de tudo preferivelmente próximo ao topo do reator de digestão. Em uma modalidade, múltiplos eixos de agitação rotativos penetram no limite de contenção de pressão do reator de digestão oxidativa em múltiplas elevações separadas em pelo menos 0,5, 1, 2 ou 4 vezes o diâmetro máximo do meio de reação de digestão. Preferivelmente, pelo menos um dos eixos de agitação rotativos é selada a um limite de contenção de pressão do reator de digestão usando uma vedação mecânica rotativa. A vedação mecânica rotativa é preferivelmente uma vedação mecânica dupla com um fluido de vedação para resfriar e/ou lavar a vedação. O fluido de vedação preferivelmente compreende pelo menos um composto de outra maneira encontrado em um processo de TPA e/ou PET (por exemplo, água, ácido acético, xileno, etileno glicol, e/ou dietileno glicol).

Em uma modalidade preferida da presente invenção, pelo menos uma abertura que fornece pelo menos uma de uma corrente oxidante, uma pasta fluida, um composto oxidável ou um composto aquecido no reator/zona de digestão é localizada a uma distância de menos que cerca de 1/4, 1/8, 1/16 ou 1/32 vezes o diâmetro máximo do meio de reação de digestão de um ponto de proximidade mais próximo a uma parte de uma haste agitadora ou propulsor mecânico que se move nele. Preferivelmente, pelo menos um reator/zona de digestão agitado mecanicamente compreende pelo menos cerca de 1, 2, 4 ou 8 estruturas alongadas que são localizadas principalmente, mais preferivelmente completamente, no meio de reação e estão próximas e mais preferivelmente suportadas pelas paredes do reator de digestão. A estrutura é comumente conhecida e aqui referida como uma “placa defletora de parede.” Uma função importante da placa defletora de parede é influenciar a mistura no meio de reação mecanicamente agitado. Preferivelmente, pelo menos uma placa defletora de parede é orientada acerca de normal com a parede do reator ao qual ela está próxima e, mais preferivelmente, na qual ela é suportada. A placa defletora de parede é preferivelmente vertical e mais preferivelmente em torno de vertical. A vertical placa defletora de parede é preferivelmente próxima e suportada por uma parede vertical do reator de digestão. Preferivelmente, a distância prevalecente entre a placa defletora de parede vertical e a parede vertical da qual ela é suportada é na faixa de cerca de 0 a cerca de 0,20, cerca de 0,01 a cerca de 0,17, cerca de 0,02 a cerca de 0,125 ou 0,03 a 0,10 vezes o diâmetro máximo do meio de reação de digestão. Preferivelmente, a altura máxima da placa defletora de parede vertical é na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 1,2, cerca de 0,2 a cerca de 1,0 ou 0,4 a 0,8 vezes a altura máxima do meio de reação de digestão. Preferivelmente, a largura máxima da placa defletora de parede vertical é na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,25, cerca de 0,02 a cerca de 0,17, cerca de 0,02 a cerca de 0,125 ou 0,04 a 0,10 vezes o diâmetro

máximo do meio de reação de digestão. Preferivelmente, a espessura média da placa defletora de parede vertical é menos que cerca de 0,04, 0,02 ou 0,01 vezes o diâmetro máximo do meio de reação de digestão.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a
5 potência total consumida pelo sistema de agitação mecânica durante a operação de estado estável do reator de digestão é na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 1,5, cerca de 0,1 a cerca de 0,9 ou 0,2 a 0,8 quilowatts por metro cúbico do meio de reação de digestão (kW/m³). Preferivelmente, a velocidade rotacional média dos propulsores durante a operação de estado estável é na
10 faixa de cerca de 20 a cerca de 120 ou 30 a cerca de 90 revoluções por minuto (rpm).

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, o meio de reação de digestão é agitado em pelo menos um aparelho mecânico tendo pelo menos uma entrada e pelo menos uma saída, mas nenhuma parte móvel,
15 embora o fluido de processo escoe através dela. Tais dispositivos comumente incluem pelo menos um elemento estacionário revestido em uma tubulação ou outro conduto de fluido e tais dispositivos são conhecidos na tecnologia por várias designações incluindo misturadores sem movimento e misturadores estáticos. Preferivelmente, o misturador sem movimento compreende uma
20 multiplicidade de elementos estacionários. Preferivelmente, o misturador sem movimento compreende pelo menos um elemento conhecido na tecnologia como particularmente apto para dispersão de gás ou pelo menos um elemento conhecido na tecnologia como particularmente apto para suspender sólidos. Embora ele possa ser orientado em qualquer direção, preferivelmente o
25 misturador sem movimento é orientado em uma direção vertical.

Conforme esquematicamente ilustrado na figura 26, pelo menos uma porção de um efluente gasoso extraído da digestão oxidativa (por exemplo, estágio de digestão oxidativa inicial 952 e estágio de digestão oxidativa final 954) pode ser processada em pelo menos uma etapa opcional

de separação/tratamento 964 para formar pelo menos uma corrente líquida e pelo menos um efluente gasoso tratado. Preferivelmente, a etapa de separação/tratamento 964 forma pelo menos duas correntes líquidas em que pelo menos uma corrente é enriquecida em água e pelo menos uma corrente é enriquecida em um composto orgânico. A corrente enriquecida em água preferivelmente compreende pelo menos 50 por cento em peso água e menos que 2, 1, 0,7 ou 0,5 por cento em peso de ácido acético, em uma base média no tempo. Esta corrente enriquecida com água é aqui denominada uma “corrente de água removida.” A corrente enriquecida em um composto orgânico preferivelmente compreende pelo menos 50 por cento de ácido acético, mais preferivelmente na faixa de cerca de 80 a cerca de 98, 84 a cerca de 95 ou 88 a cerca de 92 por cento em peso de ácido acético. Mais preferivelmente, a etapa de separação/tratamento 964 compreende pelo menos uma etapa de destilação, ainda mais preferivelmente uma destilação não extrativa. A corrente enriquecida em um composto orgânico pode ser usada para formar uma porção do solvente reciclado. Preferivelmente, a etapa de separação/tratamento 964 também processa pelo menos uma porção do efluente gasoso da oxidação primária.

Da forma apresentada esquematicamente na figura 26, em uma modalidade da presente invenção, energia é recuperada de pelo menos uma porção de pelo menos uma corrente formada na etapa de separação/tratamento 964. Preferivelmente, tal energia é recuperada de pelo menos uma porção do efluente gasoso tratado formada na etapa de separação/tratamento 964 usando pelo menos um aparelho expensor de tubo. Preferivelmente, pelo menos uma porção do efluente gasoso tratado e/ou pelo menos uma porção da água removida são tratadas em uma etapa ambiental subsequente do processo 966 para reduzir adicionalmente as consequências ambientais de eventual liberação de volta ao ambiente. A etapa ambiental do processo 966 pode aplicar oxidação catalítica, oxidação térmica regenerativa, tratamento em um

esfregão, incineração, tratamento de água residual biológica aeróbica, tratamento de água residual biológica anaeróbica, purificação por osmose reversa de água residual, ajuste de pH, e/ou qualquer outro método conhecido na tecnologia.

5 Em uma modalidade preferida da presente invenção, uma pasta fluida é extraída da digestão oxidativa por meio de pelo menos uma abertura no reator de digestão. Preferivelmente, pelo menos cerca de 10, 20, 40 ou 99 por cento em peso da pasta fluida extraída do reator de digestão é extraída por meio de uma abertura nos 50, 30, 10 ou 5 por cento inferiores da altura total
10 do meio de reação de digestão dele. Em uma outra modalidade, pelo menos cerca de 10, 20, 40 ou 99 por cento em peso de pasta fluida extraída do reator de digestão é extraída por meio de uma abertura nos 50, 30, 10 ou 5 por cento superiores da altura total do meio de reação de digestão dele.

Da forma ilustrada nas figuras 23-26, a pasta fluida que sai do
15 estágio de digestão oxidativa final é preferivelmente submetida a uma etapa de resfriamento otimizada antes da separação das fases sólida e líquida. Em uma modalidade preferida da presente invenção, o resfriamento da pasta fluida é fornecido por uma etapa de resfriamento otimizada. Preferivelmente, este resfriamento é alcançado fazendo com que pelo menos uma porção da fase
20 líquida evapore. Tal evaporação pode ser efetuada reduzindo a pressão da pasta fluida e/ou aspergindo um gás através da pasta fluida. A evaporação de uma porção do líquido resfria o líquido remanescente que, por sua vez, resfria o sólido e a pasta fluida combinada. O solvente evaporado no gás efluente pode ser recuperado por qualquer meio conhecido na tecnologia, incluindo
25 resfriamento e condensação em um aparelho trocador de calor. Uma vantagem do resfriamento evaporativo sobre o resfriamento líquido direto é formação de fuligem muito menor de superfícies de troca de calor precipitando sólidos. Uma vez que a pressão de vapor das espécies mais aromáticas é muito baixa depois da reação de oxidação, estas espécies

aromáticas não causam grande acúmulo de fuligem nas superfícies de troca de calor localizadas em uma fase de vapor. Onde existe um grande diferencial de temperatura entre as pasta fluidas de entrada e saída da etapa de resfriamento da pasta fluida, especialmente onde esta é uma etapa de resfriamento contínua usando resfriamento evaporativo, os inventores observaram que a etapa de resfriamento da pasta fluida é preferivelmente executada em menores subetapas de troca de temperatura. Um resfriamento em estágio como este parece reduzir a formação de partículas sólidas muito finas. Por exemplo, é útil realizar uma etapa de resfriamento otimizada usando subetapas em que o diferencial de temperatura máximo entre entrada e saída de pelo menos uma subetapa, mais preferivelmente todas as subetapas, é menos que cerca de 80°C, 65°C, 55°C ou 45°C. Isto se torna crescentemente importante quando a temperatura prevalecente mais alta na digestão oxidativa é maior que cerca de 175°C, 185°C, 195°C ou 210°C.

Em uma modalidade da presente invenção, quantidades especificadas da fase líquida de uma pasta fluida pós-digestão são removidas por evaporação. A remoção evaporativa de um vapor de solvente de uma fase líquida da pasta fluida não deve ser confundida com a retirada da fase líquida como líquido, da forma descrita em outras modalidades aqui reveladas. Devido a volatilidade muito menor de muitas impurezas aromáticas e compostos catalisadores comparado à volatilidade da água, ácido acético e outros componentes solventes, a remoção evaporativa da fase líquida de uma pasta fluida pós-digestão serve para substancialmente aumentar a concentração de impurezas aromáticas na pasta fluida. Em uma dada temperatura, isto promove maior precipitação de impurezas aromáticas ligeiramente solúveis, tanto coloridas quanto incolores, com TPA sólido. Embora uma maior fração das impurezas aromáticas altamente coloridas permaneça no TPA sólido e uma fração menor esteja incluída com o solvente recirculado, verificou-se que produto TPA sólido de boa coloração e

qualidade pode surpreendentemente ser formado nela. Além disso, tal remoção evaporativa benéficamente reduz as necessidades de purificação do solvente recirculado usando etapas de processo auxiliares.

Em uma modalidade da presente invenção, prefere-se que pelo menos cerca de 10, 20, 25 ou 30 por cento da massa do líquido contido em uma pasta fluida que sai da etapa de reação de oxidação (por exemplo, oxidação primária e/ou digestão oxidativa) seja removida por evaporação antes de desidratação substancial da pasta fluida. Preferivelmente, o líquido removido por evaporação é removido como parte de uma etapa de resfriamento de pós-digestão. Preferivelmente, a razão da concentração média no tempo de cobalto, outros compostos catalisadores e/ou ácido benzóico na fase líquida da pasta fluida produzida de digestão oxidativa para a concentração média no tempo do mesmo composto na fase líquida da pasta fluida inicial produzida de oxidação primária seja pelo menos 0,9, 1,0, 1,1 ou 1,2. Preferivelmente, a razão da concentração média no tempo de cobalto, outros compostos catalisadores e/ou ácido benzóico na fase líquida da pasta fluida depois do resfriamento pós digestão para a concentração média no tempo do mesmo composto na fase líquida da pasta fluida inicial produzida de oxidação primária seja pelo menos 0,9, 1,0, 1,1 ou 1,2. Preferivelmente, as frações sólidas da pasta fluida retirada da etapa de remoção evaporativa é na faixa de 10 a cerca de 65 por cento, cerca de 20 a cerca de 55 por cento ou 30 a 45 por cento em peso da pasta fluida total. Preferivelmente, a razão da fração de sólidos da pasta fluida retirada da etapa de remoção evaporativa dividido pela fração de sólidos da pasta fluida alimentada para a etapa de remoção evaporativa é pelo menos cerca de 1,05, 1,10, 1,15 ou 1,20.

Verificou-se que pode ser vantajoso empregar remoção evaporativa de solvente que contém a fração alta do líquido inicial da oxidação primária, minimizando e/ou eliminando ao mesmo tempo a retirada e/ou adição do licor do solvente mais claro antes da remoção evaporativa do

solvente. Aplicada esta maneira, a remoção evaporativa de solvente adicionalmente aumenta a fração de impurezas aromáticas solúveis em uma fase líquida, novamente diminuindo a quantidade de impurezas aromáticas ligeiramente solúveis que podem ser separadas do TPA sólido e preparando um produto menos puro. Em distinção adicional, certas modalidades da presente invenção formam produto TPA sólido que, depois da lavagem para remover resíduos de catalisador livremente solúveis, é diretamente adequado para formar polímeros de PET com alto peso molecular, baixa coloração e alta qualidade geral (isto é, é adequado sem processamento de purificação adicional por métodos, tais como dissolução, hidrogenação e/ou recristalização).

Verificou-se também uma faixa preferida de tempo de espera depois do resfriamento pós-digestão e antes da subsequente desidratação da pasta fluida resultante. Preferivelmente o tempo de residência médio na massa de uma pasta fluida depois de atingir uma temperatura da etapa de resfriamento pós-digestão, da forma aqui descrita, é de cerca de 1 a cerca de 480, cerca de 2 a cerca de 120, cerca de 4 a cerca de 60 ou 8 a 30 minutos. Este tempo de espera é aqui referido como uma “etapa de envelhecimento”. Preferivelmente pelo menos uma etapa de resfriamento é combinada com pelo menos uma etapa de envelhecimento e é referida aqui como uma “etapa de resfriamento-e-envelhecimento”.

Verificou-se que a retenção de maiores frações de impurezas aromáticas precipitadas com o produto TPA sólido pode surpreendentemente reduzir a taxa de formação de impurezas aromáticas nocivas quando operando continuamente com solvente recirculado. Assim, uma modalidade da presente invenção fornece uma massa total toleravelmente baixa de impurezas aromáticas nocivas incluídas com o produto TPA sólido a despeito do fato de que uma maior fração, e talvez mesmo maior massa total, de impurezas aromáticas relativamente não reativas terminam com o produto TPA sólido.

Isto é, verificou-se que pode ser preferível precipitar mais de certas impurezas aromáticas de solvente enquanto que eles são uma forma relativamente benigna e antes de maiores quantidades destes são convertidos a impurezas aromáticas nocivas durante subsequente fluxo por meio de solvente recirculado através de uma etapa de reação de oxidação. Por exemplo, o resfriamento da pasta fluida de cerca de 160°C a abaixo de 80°C grandemente diminui a solubilidade de IPA e promove a remoção do IPA sólido com o produto TPA sólido; enquanto que se IPA for retido no solvente recirculado e retornado para uma etapa de reação de oxidação, a formação de 2,7-DCF altamente colorido é significativamente maior. Voltas de retroalimentação similares que envolvem solvente recirculado existem para IPA e formação de TMA, que é um monômero de ramificação trifuncional em polímeros de PET; para PA e formação de TMA; para IPA e PA e formação de vários outros isômeros de fluorfenona; para ácido benzóico e formação de IPA; e para ácido benzóico e formação de vários isômeros de fluorenona coloridos.

A tecnologia anterior existe para remover o espectro completo de impurezas aromáticas do solvente recirculado, reduzindo assim a taxa de formação de impurezas aromáticas nocivas e também a fração destas incorporadas com o produto TPA sólido. Entretanto a tecnologia anterior é direcionada aos sistemas auxiliares para purificar uma porção do solvente recirculado. Ao contrário, várias modalidades da presente invenção fornecem métodos mais econômicos para eliminar maiores frações de impurezas aromáticas por meio do fluxo de processo principal de TPA sólido em vez de sistemas auxiliares. Adicionalmente ao contrário, várias modalidades da presente invenção eliminam impurezas aromáticas em produto TPA sólido em vez de em uma corrente de resíduo. Entretanto, concentrações elevadas de certas impurezas aromáticas, tal como IPA, o TPA sólido produzido por uma ou mais modalidades da presente invenção tem baixas quantidades de impurezas aromáticas nocivas e é adequado para formar polímero de PET

com alto peso molecular, baixa coloração e alta qualidade geral.

Observou-se que existe uma ligação entre modalidades da presente invenção e a pureza pré-existente do solvente reciclado. Se concentrações de impurezas aromáticas relativamente não reativas se acumularam no solvente reciclado, uma resposta inicial aplicando as invenções aqui é muito provavelmente uma quantidade excessiva de impurezas aromáticas relativamente não reativas no produto TPA sólido, tornando-a inadequada para uso direto na formação de PET de alta qualidade. Esta resposta tipicamente durará por vários dias ou mesmo semanas enquanto que as maiores frações de impurezas aromáticas acumuladas relativamente não reativas são desinventariadas do solvente reciclado para sair com produto TPA sólido. Eventualmente uma operação de estado estável inédita é alcançada, embora o tempo de reequilíbrio tipicamente varie na duração de acordo com as espécies aromáticas de impureza particulares consideradas. Além do mais, o tempo de reequilíbrio depende do inventário de massa particular de várias etapas do processo, das impurezas presentes na alimentação de pureza comercial de para-xileno e da estabilidade deste com o tempo, da qualidade das etapas de reação de oxidação e do escopo dos sistemas auxiliares para purificar o solvente reciclado. Assim, a aplicação das modalidades inventivas aqui descritas em uma operação usando solvente reciclado pode levar a um resultado muito encorajador que persiste com período de tempo estendido, contribuindo enormemente para preparar as invenções não óbvias. Desta maneira, as modalidades inventivas aqui descritas são preferidas para ser mantidas por pelo menos meio de cada dia de operação de um processo para fabricar o produto TPA sólido usando o solvente reciclado, mais preferivelmente por pelo menos três quartos de cada dia por pelo menos cerca de sete dias consecutivos de operação e acima de tudo preferivelmente continuamente por um período de pelo menos cerca de 30 dias consecutivos de operação.

Referindo-se no geral às figuras 23-26, a pasta fluida extraída do estágio de digestão oxidativa final pode ser processada adicionalmente em um ou mais das seguintes etapas adicionais: (1) desidratação a pasta fluida para formar uma torta úmida inicial de partículas de ácido carboxílico sólido (por exemplo, TPA) e um líquido removido; (2) lavagem da torta úmida inicial com um solvente de limpeza para remover compostos catalisadores, formando assim uma torta úmida lavada; (3) desidratação a torta úmida lavada para formar uma torta lavada molhada para remove ainda mais compostos catalisadores e solvente; e/ou (4) secagem da torta lavada molhada para formar um produto sólido de ácido policarboxílico seco (por exemplo, TPA). Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos uma porção do líquido removido da etapa de desidratação da pasta fluida é alimentada a uma etapa auxiliar do processo para remoção de pelo menos uma porção de pelo menos um composto de impureza aromática relativamente não reativo (por exemplo, IPA). Da forma aqui usada, o termo “desidratação” denota a extração de um líquido de um sólido por meios principalmente que envolvem a diferença na sua densidade e/ou suas propriedades de fluxo, em vez de suas volatilidades relativas.

De maneira a separar a maioria dos solventes, impurezas aromáticas dissolvidas e compostos catalisadores de TPA sólido, prefere-se usar uma etapa de desidratação de pasta fluida para processar a pasta fluida de pós-digestão a partir de digestão oxidativa e, mais preferivelmente, a partir de uma etapa de resfriamento e envelhecimento otimizada, da forma aqui descrita. As figuras 23-26 esquematicamente ilustram a desidratação da pasta fluida como uma subetapa inicial das etapas de separação 906 (figura 23), 920 (figura 24), 944 (figura 25) e 960 (figura 26). A desidratação de pasta fluida forma pelo menos uma corrente enriquecida em sólidos compreendendo essencialmente TPA sólido, aqui denominada “torta úmida inicial”, e pelo menos uma corrente enriquecida e compostos catalisadores, aqui

denominados “líquido de desidratação inicial”.

Sedimentação gravimétrica, centrifugação e filtração mecânica são métodos de desidratação preferidos e muitos dispositivos mecânicos adequados são comercialmente disponíveis. Estes incluem hidrocilones e muitos tipos de centrífugas, incluindo, mas sem limitações, centrífugas de pacote de discos, centrífugas de gamela tubular, centrífugas decantadoras e centrífugas decantadoras de gamela de seleção. Mais preferivelmente, filtros rotativos de descarte contínuo são usados, especialmente tambores redondos rotativos e/ou correias alongadas rotativas. Tanto filtros de pressão quanto filtros a vácuo são usados, com filtros de pressão sendo mais preferidos para operar em temperaturas acima de cerca de 120°C. Muitos dispositivos mecânicos adequados são comercialmente disponíveis. Acima de tudo preferivelmente, filtros de correia alongada, de rotação, de descarga contínua são usados para desidratação da pasta fluida e dispositivos mecânicos adequados são comercialmente disponíveis (por exemplo, filtros de correia horizontal Pannevis da Larox Corporation, P.O. Box 29, 53101 Lappeenranta, Finland, www.larox.com e filtros de correia horizontal BHS da BHS-Filtration Inc., 9123-115 Monroe Road, Charlotte, NC 28270, www.bhs-filtration.com). Preferivelmente, a massa do líquido na torta úmida inicial dividida pela massa de sólido na torta úmida inicial é menos que cerca de 0,4, 0,3 ou 0,2. Preferivelmente, a massa de cobalto, outros compostos catalisadores, e/ou ácido benzóico na torta úmida inicial dividida pela massa do mesmo composto na pasta fluida fornecida para a etapa de desidratação é menos que cerca de 0,4, 0,3 ou 0,2.

Depois de formar a torta úmida inicial, prefere-se lavar a torta úmida inicial em uma subetapa final de separação com um líquido de lavagem para formar uma torta úmida lavada compreendendo essencialmente TPA sólido. Isto serve para remover compostos catalisadores adicionais da torta úmida inicial, retendo ao mesmo tempo a maioria do TPA sólido.

Preferivelmente, a remoção dos compostos catalisadores é otimizada em função da retenção surpreendentemente preferida de impurezas aromáticas relativamente não reativas, da forma aqui descrita. Uma etapa de lavagem é preferivelmente conduzida usando uma outra zona integrada em um tipo de filtro preferido usado para a etapa de desidratação da pasta fluida. Mais preferivelmente, uma etapa de lavagem é conduzida usando uma outra zona integrada em um filtro de correia alongada, de rotação, de descarregamento contínuo. O líquido de lavagem preferivelmente compreende um composto que origina de outro lugar no processo para fabricação de TPA e/ou PET.

Exemplos típicos de tais compostos líquidos de lavagem incluem ácido acético, água, acetato de metila, para-xileno e etileno glicol. Preferivelmente, o líquido de lavagem compreende ácido acético e água. Mais preferivelmente, o líquido de lavagem inclui uma porção de uma corrente extraída de uma etapa de destilação não extrativa também usada para formar uma porção do solvente reciclado. O líquido de lavagem preferivelmente contém menos que cerca de 4, 2, 1 ou 02 por cento em peso de compostos aromáticos totais e/ou menos que cerca de 40, 20, 10 ou 5 ppm em peso de compostos catalisadores totais. Preferivelmente, o líquido de lavagem compreende pelo menos cerca de 60, 70, 80 ou 85 por cento em peso de ácido acético com o equilíbrio sendo água mais concentrações traços de impurezas. Preferivelmente, a temperatura de entrada do líquido de lavagem é na faixa de cerca de 30 a cerca de 160°C, cerca de 30 a cerca de 140°C, cerca de 40 a cerca de 120°C ou 50 a 100°C. O fluxo de massa do líquido de lavagem dividido pelo fluxo de massa de sólido por meio da etapa de lavagem é preferivelmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4, cerca de 0,2 a cerca de 2 ou 0,3 a 1. Preferivelmente, a massa de compostos catalisadores individuais (por exemplo, cobalto, manganês e bromo) que permanece na torta úmida lavada dividida pela massa do mesmo composto catalisador na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida é menos que cerca de 0,02, 0,01, 0,005 ou 0,003.

Preferivelmente, a massa de TPA na torta úmida lavada dividida pela massa de TPA na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida é pelo menos cerca de 0,96, 0,98, 0,99 ou 0,995. Preferivelmente, a massa de pelo menos uma impureza aromática relativamente não reativa, nociva na

5 torta úmida lavada dividida tanto pela massa da impureza na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida quanto pela massa da impureza na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,4, 0,2, 0,1 ou 0,05. Preferivelmente, a massa de BA na torta úmida lavada dividida pela massa de BA na pasta fluida alimentada na etapa de desidratação da pasta fluida ou

10 dividida pela massa de BA na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,04, 0,02, 0,01 ou 0,005. Preferivelmente, a massa de TMA na torta úmida lavada dividida pela massa de TMA na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de TMA na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,08, 0,04, 0,02 ou 0,01. Preferivelmente, a

15 massa de 2,6 dicarboxifluorenona (2,6-DCF) no produto TPA sólido seco dividida pela massa de 2,6-DCF na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de 2,6-DCF na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,4, 0,3, 0,2 ou 0,1. Preferivelmente, a massa de 2,7-DCF no produto TPA sólido seco dividida pela massa de 2,7-

20 DCF na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de 2,7-DCF na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,4, 0,3, 0,2 ou 0,1. Preferivelmente, a massa de 9F-2CA no produto TPA sólido seco dividida pela massa de 9F-2CA na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de 9F-2CA na

25 pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,2, 0,15, 0,10 ou 0,05. Preferivelmente, a massa de 2,5,4'-tricarboxibifenila (2,5,4'-TCB) no produto TPA sólido seco dividida pela massa de 2,5,4'-TCB na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de 2,5,4'-TCB na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,2, 0,15, 0,10 ou 0,05.

Preferivelmente, a massa de 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA) no produto TPA sólido seco dividida pela massa de 2,6-DCA na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de 2,6-DCA na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,08, 0,04, 0,02 ou 0,01.

- 5 Preferivelmente, a massa de 2,5,4'-tricarboxibenzofenona (2,5,4'-TCBP) no produto TPA sólido seco dividida pela massa de 2,5,4'-TCBP na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de 2,5,4'-TCBP na pasta fluida inicial é menos que cerca de 0,04, 0,03, 0,02 ou 0,01. Preferivelmente, a massa de líquido na torta úmida lavada dividida
10 pela massa de sólido na torta úmida lavada é menos que cerca de 0,4, 0,3 ou 0,2. Preferivelmente, a torta úmida lavada contém menos que cerca de 100, 40, 20 ou 10 partes por milhão em peso de resíduos de catalisador totais. Preferivelmente, a torta úmida lavada contém menos que cerca de 20, 15, 10 ou 5 partes por milhão em peso de cobalto. Preferivelmente, a torta úmida
15 lavada contém menos que cerca de 20, 15, 10 ou 5 partes por milhão em peso de bromo.

- Depois da lavagem, prefere-se que a massa de líquido na torta úmida lavada seja reduzida por uma etapa de desidratação adicional para formar uma torta lavada molhada compreendendo essencialmente o produto
20 TPA sólido. Esta etapa de desidratação remove líquido adicional compreendendo concentrações residuais de compostos catalisadores e reduz as necessidades de capital e energia quando uma operação de secagem subsequente, opcional é usada para formar um produto TPA sólido seco. Preferivelmente, a etapa de desidratação adicional é conduzida usando uma
25 outra zona integrada em um tipo de filtro preferido usado para a etapa de desidratação da pasta fluida. Mais preferivelmente, a etapa de desidratação adicional é conduzida usando uma outra zona integrada em um filtro de correia alongada, de rotação, de descarregamento contínuo usado para as etapas de desidratação e de lavagem de pasta fluida. Preferivelmente, a massa

de líquido na torta lavada molhada dividida pela massa de sólido na torta lavada molhada é menos que cerca de 0,30, 0,20, 0,15 ou 0,07. Preferivelmente, a torta lavada molhada contém menos que cerca de 100, 40, 20 ou 10 partes por milhão em peso de resíduos de catalisador totais.

5 Preferivelmente, a torta lavada molhada contém menos que cerca de 20, 15, 10 ou 5 partes por milhão em peso de cobalto. Preferivelmente, a torta lavada molhada contém menos que cerca de 20, 15, 10 ou 5 partes por milhão em peso de bromo.

Opcionalmente, a torta úmida lavada e/ou torta úmida molhada
10 lavada são secas por evaporação de solvente para formar um produto TPA sólido substancialmente seco contendo menos que cerca de 0,5, 0,2, 0,1 ou 0,05 por cento em peso de voláteis residuais. Tal etapa de secagem é ilustrada na figura 23 como etapa de secagem opcional 908, na figura 24 como etapa de secagem opcional 922, na figura 25 como etapa de secagem opcional 946 e na
15 figura 26 como etapa de secagem opcional 962. O teor de voláteis depois de tal secagem é convenientemente medido pela perda de peso no aquecendo uma amostra de 100 gramas do produto TPA espalhado uniformemente em um disco de amostra de 5 cm de diâmetro em um forno tendo ampla circulação de ar próximo à pressão atmosférica a uma temperatura de 105°C
20 por um período de 1 hora. A porcentagem de voláteis de uma amostra é calculada como $100 * (\text{peso inicial} - \text{peso final}) / (\text{peso inicial})$.

Preferivelmente, a massa de pelo menos uma impureza aromática relativamente não reativa, não nociva no produto TPA sólido seco dividida tanto pela massa da impureza na pasta fluida alimentada para a etapa
25 de desidratação da pasta fluida ou pela massa da impureza na pasta fluida inicial é pelo menos cerca de 0,05, 0,10, 0,20 ou 0,30. Preferivelmente, a massa de IPA no produto TPA sólido seco dividida pela massa de IPA na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de IPA na pasta fluida inicial é pelo menos cerca de 0,05,

0,10, 0,20 ou 0,30. Preferivelmente, a massa de 4,4'-DCB no produto TPA sólido seco dividida pela massa de 4,4'-DCB na pasta fluida alimentada para a etapa de desidratação da pasta fluida ou dividida pela massa de 4,4'-DCB na pasta fluida inicial é pelo menos cerca de 0,10, 0,20, 0,40 ou 0,60.

5 Preferivelmente a cor do produto TPA sólido seco produzido pelas modalidades da descrição aqui é menos que cerca de 3,5, 3,0, 2,5 ou 2,0 b^* unidades. O valor b^* , da forma aqui usada, é um atributo de cor medido em um instrumento espectroscópico, tal como um instrumento Hunter Ultrascan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., 11491 Sunset Hills Road,
10 Reston, VA 20190-5280, www.hunterlab.com) usando um modo de refletância. Leituras positivas significam o grau de amarelo (ou absorbância de azul), enquanto que leituras negativas significam o grau de azul (ou absorbância de amarelo). Preferivelmente, a porcentagem de transmitância do produto TPA sólido produzido pelas modalidades das descrições aqui é pelo
15 menos cerca de 70, 80, 90 ou 92 por cento em um comprimento de onda de luz de 340 nm

Preferivelmente, o produto TPA sólido formado por uma ou mais das modalidades inventivas aqui descritas compreende essencialmente partículas com um tamanho de partícula médio, que é $D(4,3)$, de pelo menos
20 cerca de 30 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 35 a cerca de 400 microns, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 40 a cerca de 200 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 45 a 120 microns. Preferivelmente, o produto TPA sólido compreende essencialmente partículas com um valor medido de $D(v,0,1)$ na faixa de cerca de 5 a cerca de 65
25 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 55 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 45 microns. Preferivelmente, o produto TPA sólido compreende essencialmente partículas com um valor medido de tamanho de partícula mediano, que é $D(v,0,5)$, na faixa de cerca de 25 a cerca de 200 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 30 a

cerca de 120 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 35 a 100 microns. Preferivelmente, o produto TPA sólido compreende essencialmente partículas com um valor medido de $D(v,0,9)$ na faixa de cerca de 40 a cerca de 500 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 60 a cerca de 300 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 80 a 200 microns. Preferivelmente, o produto TPA sólido compreende essencialmente partículas com um valor medido de espalhamento relativo do tamanho de partícula na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 5,0, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,9 a cerca de 4,0 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,2 a 2,5. Preferivelmente, o produto TPA sólido compreende essencialmente partículas com uma área superficial BET média menos que cerca de 0,25 metro quadrados por grama (m^2/g), mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,005 a cerca de 0,2 m^2/g e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,01 a 0,18 m^2/g .

Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos uma porção do líquido extraído da etapa de desidratação da pasta fluida é fornecida como pelo menos uma porção de alimentação líquida a pelo menos uma etapa auxiliar, aqui denominada uma “etapa de purificação de solvente de recirculação.” Preferivelmente, a etapa de purificação de solvente de recirculação remove pelo menos cerca de 20, 40, 60 ou 80 por cento em peso de pelo menos uma impureza aromática relativamente não reativa do solvente reciclado, recuperando também ao mesmo tempo pelo menos cerca de 50, 70, 90 ou 95 por cento em peso do ácido acético e/ou pelo menos cerca de 80, 90, 95 ou 99 por cento em peso do cobalto e/ou outros compostos catalisadores valiosos na alimentação líquida. Inúmeras de tais etapas auxiliares são descritas na tecnologia anterior. Frequentemente, uma etapa inicial na purificação de solvente de recirculação é aquecer a alimentação líquida para evaporar uma grande fração do ácido acético de topo valioso para recuperação por resfriamento e condensação. As impurezas aromáticas e compostos

catalisadores são menos voláteis que ácido acético, e estes ficam concentrados na fase líquida remanescente, aqui denominada uma borra. Para a borra, várias opções foram descritas para recuperar compostos catalisadores, recuperando ou dispondo ao mesmo tempo as impurezas aromáticas. Um método simples é queimar a borra, recuperando ao mesmo tempo as cinzas. Então o cobalto na cinza é redissolvido no solvente, por exemplo, usando ácido oxálico. Um outro método de tratamento da borra usa acetato de n-propila e água como agentes extrativos para separar o cobalto de impurezas aromáticas. As impurezas aromáticas separadas podem ser dispostas por vários métodos, incluindo a alimentação para um subsequente processo para recuperação de BA, IPA e/ou outras espécies aromáticas ou por tratamento e/ou incineração de água residual ambientalmente saudável. Ainda um outro método de tratamento da borra neutraliza o pH, com corrosivo, por exemplo, e então precipita o cobalto, usando carbonato e/ou bicarbonato de sódio, por exemplo, para recuperação por filtração. As impurezas aromáticas dissolvidas são então dispostas por vários métodos, incluindo tratamento e/ou incineração de água residual ambientalmente saudável. Exemplos de etapas de purificação de solvente de recirculação adequadas incluem, mas sem limitações, as descritas nas patentes U.S. Nos. 4.356.319 e 4.939.297; pedidos de patente U.S. Nos. 2005/0038288 e 20050084432; pedidos de patente PCT Nos. PCT W098/008605 e W02005/049873; pedido de patente europeu No. EP121438; e pedidos de patente japoneses Nos. JP09-157214, JP05-015788, JP54-025292 e JP52-004277.

Embora preferivelmente reduzida no escopo pelas modalidades aqui descritas, a necessidade e escopo de uma etapa de purificação de solvente reciclado depende de muitas partículas incluindo, mas sem limitações, as impurezas em para-xileno de pureza comercial e a qualidade de várias etapas de reação de oxidação. Quando uma etapa de purificação de solvente reciclado é fornecida, a seleção de uma alimentação

de purificação de solvente pode ter impacto considerável nas economias da etapa. Impurezas aromáticas relativamente não reativas, tanto coloridas quanto não coloridas, são um alvo importante da etapa, e concentrações relativamente maiores destas reduzem os custos de classificação operacionais para a etapa. Além do mais, para-xileno, TPA e intermediários aromáticos de reação são perdas de rendimento potenciais e custos de operação, quando fornecidos para a etapa em maiores quantidades.

Prefere-se que a alimentação de purificação do solvente compreenda pelo menos cerca de 20, 40, 80 ou 95 por cento em peso de seu fluxo de massa total do líquido previamente processado na oxidação primária e então processado na digestão oxidativa. Mais preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente compreende pelo menos cerca de 20, 40, 80 ou 95 por cento em peso de seu fluxo de massa total do líquido previamente processado na oxidação primária e então processado na digestão oxidativa usando adição reduzida e/ou eliminada de solvente de limpeza, descrito anteriormente. Ainda mais preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente compreende pelo menos cerca de 20, 40, 80 ou 95 por cento em peso de seu fluxo de massa total do líquido previamente processado na oxidação primária, então processado em uma digestão oxidativa usando adição reduzida e/ou eliminada de solvente de limpeza e então também processado em pelo menos uma etapa de resfriamento otimizada pós-digestão usando adição reduzida e/ou eliminada de solvente de limpeza. Ainda mais preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente compreende pelo menos cerca de 20, 40, 80 ou 95 por cento em peso de seu fluxo de massa total do líquido processado na oxidação primária, então processado na digestão oxidativa usando adição reduzida e/ou eliminada de solvente de limpeza e então também processado em pelo menos uma etapa de resfriamento e envelhecimento otimizada pós-digestão usando adição reduzida e/ou eliminada de solvente de limpeza. Acima de tudo

preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente compreende pelo menos cerca de 20, 40, 80 ou 95 por cento em peso de seu fluxo de massa total do líquido processado na oxidação primária, então processado na digestão oxidativa e então processado em pelo menos um resfriamento e envelhecimento otimizado pós-digestão, da forma descrita anteriormente.

Preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente tem uma concentração de TPA, incluindo TPA dissolvido e TPA precipitado sólido, de menos que cerca de 1, 0,5, 0,1 ou 0,05 por cento em peso. Preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente tem uma concentração de sólidos precipitados de menos que cerca de 1, 0,5, 0,1 ou 0,05 por cento em peso. Preferivelmente, os sólidos precipitados têm uma concentração de sólido PTAC de menos que cerca de 1.000, cerca de 1 a cerca de 600, cerca de 5 a cerca de 400 ou 10 a 200 ppm em peso. Preferivelmente, os sólidos precipitados têm uma concentração de sólido 4-CBA de menos que cerca de 1.200, cerca de 1 a cerca de 800, cerca de 10 a cerca de 600 ou 20 a 400 ppm em peso. Preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente tem uma concentração de PTAC, incluindo PTAC dissolvido e PTAC sólido precipitado, de menos que cerca de 30, 20, 10 ou 2 ppm em peso. Preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente tem uma concentração de 4-CBA, incluindo 4-CBA dissolvido e 4-CBA sólido precipitado, de menos que cerca de 50, 30, 10 ou 2 ppm em peso. Preferivelmente, a alimentação de purificação do solvente em cada uma das descrições anteriores tem pelo menos cerca de 20, 40, 80 ou 95 por cento em peso do líquido extraído da pasta fluida em uma etapa preferida de desidratação da pasta fluida de acordo com todas as descrições pertinentes a ela. Preferivelmente, a massa da alimentação de purificação do solvente dividida pela massa de líquido inicial é em uma faixa de cerca de 0 a cerca de 40, cerca de 1 a cerca de 30, cerca de 2 a cerca de 20 ou 3 a 10 por cento. Preferivelmente, a massa da alimentação de purificação do solvente dividida

pela massa de sólido essencial é em uma faixa de cerca de 0 a cerca de 100, cerca de 2 a cerca de 80, cerca de 4 a cerca de 60 ou 6 a 30 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 subideal.

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). 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 podem ser feitas sem fugir do espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir uma composição de ácido policarboxílico, caracterizado pelo fato de que compreende: submeter um meio de reação de múltiplas fases compreendendo um ácido policarboxílico a digestão oxidativa em um ou mais reatores de digestão, em que a dita digestão oxidativa é realizada em condições suficientes para fornecer fases sólida e/ou de pasta fluida do dito meio de reação com uma função de distribuição do tempo de residência distinguida por um valor de fração em massa cumulativa em tempo reduzido a 0,2 ($CMF_{0,2}$) menor que cerca de 0,1 e um $CMF_{0,5}$ de pelo menos cerca de 0,15.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito $CMF_{0,2}$ é menor que cerca de 0,05 e o dito $CMF_{0,5}$ é pelo menos cerca de 0,2.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito $CMF_{0,2}$ é menor que 0,01 e o dito $CMF_{0,5}$ é pelo menos 0,25.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita fase de pasta fluida do dito meio de reação tem a dita função de distribuição do tempo de residência caracterizada pelo dito $CMF_{0,2}$ menor que cerca de 0,1 e o dito $CMF_{0,5}$ de pelo menos cerca de 0,15.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão compreendem um reator de tanque agitado contínuo.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão compreendem um reator de fluxo tampão.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o tempo de residência médio em massa do dito meio de reação no dito reator de fluxo tampão é na faixa de cerca de 1 a cerca de 60

minutos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a velocidade superficial que mais prevalece da dita fase de pasta fluida no dito reator de fluxo tampão é menor que cerca de 1 metro por segundo.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão incluem um primeiro reator e um segundo reator em que o dito segundo reator fornece um comportamento mais tipo fluxo tampão que o dito primeiro reator.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro reator é localizado a montante do dito segundo reator.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o volume do dito primeiro reator é pelo menos cerca de 1,5 vezes maior que o volume do dito segundo reator.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão compreendem pelo menos uma recinto com pressão e pelo menos uma divisão mecânica que define compartimentos substancialmente segregados.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a dita recinto com pressão inclui uma porção cilíndrica substancialmente vertical em que pelo menos uma divisão mecânica compreende uma porção substancialmente horizontal.

14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão adicionalmente compreendem pelo menos um propulsor localizado em cada um dos ditos compartimentos.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão adicionalmente

compreendem pelo menos um eixo substancialmente vertical e pelo menos um propulsor acoplado ao dito eixo em que os ditos um ou mais reatores de digestão adicionalmente compreendem um suporte localizado no dito recinto com pressão e que suporta o dito eixo mecânico.

5 16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a potência total consumida pela agitação mecânica do dito meio de reação nos ditos um ou mais reatores de digestão é na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 1,5 quilowatts por metro cúbico do dito meio de reação nos ditos um ou mais reatores de digestão.

10 17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito meio de reação é agitado pelo menos em parte por um misturador sem movimento.

15 18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão incluem primeiro e segundo reatores conectados em série em que pelo menos 10 por cento em peso da dita fase sólida retirada do dito primeiro reator é abastecido para o dito segundo reator em menos que cerca de 32 minutos de ser retirado do dito primeiro reator.

20 19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita digestão oxidativa é realizada em uma pluralidade de reatores de digestão incluindo pelo menos um reator de digestão precoce e um reator de digestão tardia.

25 20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a temperatura da dita digestão oxidativa no dito reator de digestão tardia relativa à temperatura da dita digestão oxidativa no dito reator de digestão precoce, medida onde o respectivo produto predominantemente sai dos reatores de digestão, é na faixa de cerca de 5°C acima a cerca de 90°C acima.

21. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado

pelo fato de que o tempo de residência médio em massa da dita fase de pasta fluida para toda a digestão oxidativa a não ser digestão oxidativa no dito reator de digestão precoce é na faixa de cerca de 10 a cerca de 480 minutos.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a fração molar, medida em uma base seca, de oxigênio molecular em um efluente gasoso retirado do dito reator de digestão tardia é na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 8 mol por cento.

23. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita digestão oxidativa é realizada de uma maneira tal que os moles de óxidos de carbono totais produzidos em todos os reatores de digestão somados juntos divididos pelos moles de TPA retirados dos reatores de digestão é na faixa de cerca de 0,0001 a cerca de 0,12.

24. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende alimentar uma pasta fluida inicial aos ditos um ou mais reatores de digestão em que a dita pasta fluida inicial compreende partículas sólidas de ácido tereftálico e um líquido inicial, em que uma amostra representativa da dita pasta fluida inicial tem pelo menos três das seguintes características, com base nos componentes de pasta fluida sólido e líquido combinados: (i) contém menos que cerca de 9.000 ppm em peso de ácido isoftálico (IPA), (ii) contém menos que cerca de 15.000 ppm em peso de ácido benzóico (BA), (iii) contém menos que cerca de 64 ppm em peso de 4,4'-dicarboxibifenila (4,4'-DCB), (iv) contém menos que cerca de 70 ppm em peso de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), (v) contém menos que cerca de 12 ppm em peso de 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), (vi) contém menos que cerca de 12 ppm em peso de ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), (vii) contém menos que cerca de 4 ppm em peso de 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), (viii) contém menos que cerca de 6 ppm em peso de 4,4'-dicarboxiantraquinona (4,4'-DCA).

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado

pelo fato de que a dita digestão oxidativa é mantida por pelo menos metade de um dia de operação de um processo para produzir ácido tereftálico usando solvente recirculado.

26. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida do produto produzido pela dita digestão oxidativa é menor que cerca de 50 por cento em peso da concentração média no tempo de ácido para-toluico na fase líquida da alimentação introduzida na dita digestão oxidativa.

27. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração média no tempo de 4-CBA na fase líquida do produto produzido pela dita digestão oxidativa é menor que cerca de 50 por cento em peso da concentração média no tempo de 4-CBA na fase líquida da alimentação introduzida na dita digestão oxidativa.

28. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração média no tempo de 4-CBA na fase sólida do produto produzido pela dita digestão oxidativa é menor que cerca de 95 por cento em peso da concentração média no tempo de 4-CBA na fase sólida da alimentação introduzida na dita digestão oxidativa.

29. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito meio de reação é mantido a uma temperatura na faixa de cerca de 150°C a cerca de 280°C nos ditos um ou mais reatores de digestão.

30. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição de ácido policarboxílico compreende ácido tereftálico.

31. Processo para produzir uma composição de ácido policarboxílico, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) submeter um meio de reação de oxidação de múltiplas fases a oxidação primária em um reator de oxidação primária para, desta

forma, produzir uma pasta fluida do produto de oxidação compreendendo um ácido policarboxílico; e

(b) submeter um meio de reação de digestão compreendendo pelo menos uma porção da dita pasta fluida do produto a digestão oxidativa em um ou mais reatores de digestão, em que a dita digestão oxidativa é realizada a uma temperatura que é pelo menos 10°C maior que a temperatura da dita oxidação primária em que a dita digestão oxidativa é realizada em condições suficientes para fornecer fases de pasta fluida e/ou sólido do dito meio de reação de digestão com uma função de distribuição do tempo de residência distinguida por um valor de fração em massa cumulativa em tempo reduzido a 0,2 ($CMF_{0,2}$) menor que cerca de 0,15.

32. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que a dita função de distribuição do tempo de residência é adicionalmente distinguida por um valor de fração em massa cumulativa em tempo reduzido 0,5 ($CMF_{0,5}$) de pelo menos cerca de 0,15.

33. Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o dito $CMF_{0,2}$ é menor que 0,01 e o dito $CMF_{0,5}$ é pelo menos 0,25.

34. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão incluem um primeiro reator e um segundo reator em que o dito segundo reator fornece um comportamento mais tipo fluxo tampão que o dito primeiro reator.

35. Processo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro reator é localizado a montante do dito segundo reator.

36. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que os ditos um ou mais reatores de digestão incluem um reator de fluxo tampão em que o tempo de residência médio em massa do dito meio de reação de digestão no dito reator de fluxo tampão é na faixa de cerca de 1 a

cerca de 60 minutos.

37. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação primária é realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 125 a cerca de 200°C em que a dita digestão oxidativa é realizada a uma temperatura que é na faixa de cerca de 20 a cerca de 80°C maior que a temperatura na qual a dita oxidação primária é realizada.

38. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação primária de uma etapa (a) inclui oxidar um composto aromático presente em uma fase líquida do dito meio de reação de oxidação.

39. Processo de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o dito composto aromático compreende para-xileno.

40. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação primária é realizada em um reator de coluna de bolhas.

41. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação é realizada de uma maneira tal que quando o dito meio de reação de oxidação é teoricamente dividido em 30 fatias horizontais de volume igual, uma fatia horizontal pX-max tem a concentração de para-xileno máxima de todas as ditas 30 fatias horizontais e uma fatia horizontal pX-min tem a concentração de para-xileno mínima de todas as fatias horizontais localizadas acima da dita fatia horizontal pX-max, em que a dita concentração de para-xileno é medida em uma fase líquida do dito meio de reação de oxidação em uma base em peso médio no tempo e médio no volume em que a razão da concentração de para-xileno da dita fatia horizontal pX-max para a concentração de para-xileno da dita fatia horizontal pX-min é pelo menos cerca de 5:1.

42. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende introduzir uma alimentação de

solvente no dito reator de oxidação primária em que pelo menos cerca de 20 por cento em peso da dita alimentação de solvente é solvente recirculado.

43. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende aquecer pelo menos uma porção da dita pasta fluida inicial em que pelo menos cerca de 10 por cento em peso da pasta fluida aquecida é abastecida para a dita digestão oxidativa em menos que cerca de 32 minutos de ser aquecida.

44. Reator de digestão híbrido, caracterizado pelo fato de que compreende:

10 um primeiro reator que define uma primeira entrada, uma primeira saída, e uma primeira zona de reação; e

um segundo reator que define uma segunda entrada, uma segunda saída, e uma segunda zona de reação,

15 em que a dita primeira saída é acoplada em comunicação fluídica com a dita segunda entrada,

em que o volume da dita primeira zona de reação é pelo menos cerca de 1,5 vezes maior que o volume da dita segunda zona de reação,

em que o dito segundo reator é configurado para fornecer um comportamento mais tipo fluxo tampão que o dito primeiro reator.

20 45. Processo de acordo com a reivindicação 44, caracterizado pelo fato de que o dito segundo reator é um reator de fluxo tampão.

46. Processo de acordo com a reivindicação 45, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro reator é um reator de tanque agitado contínuo.

25 47. Processo de acordo com a reivindicação 44, caracterizado pelo fato de que o volume da dita primeira zona de reação é na faixa de cerca de 2 a cerca de 12 vezes maior que o volume da dita segunda zona de reação.

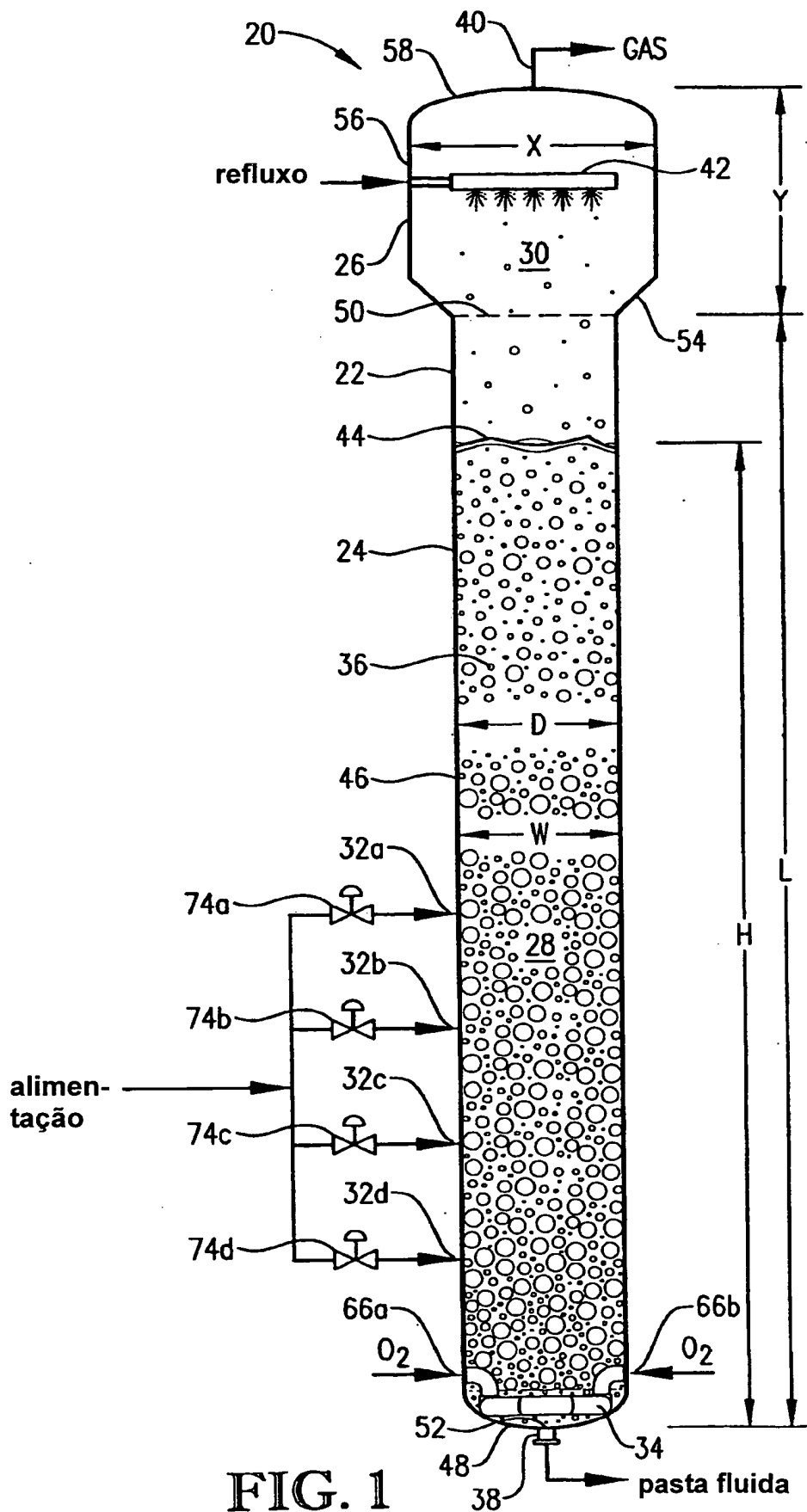


FIG. 1

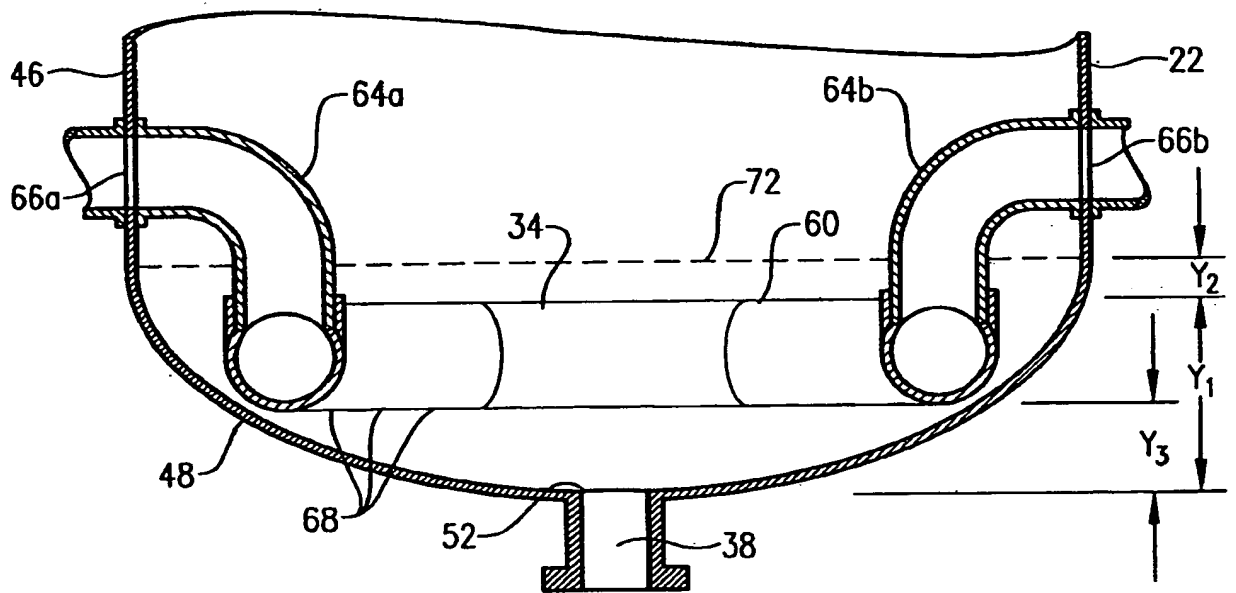


FIG. 2

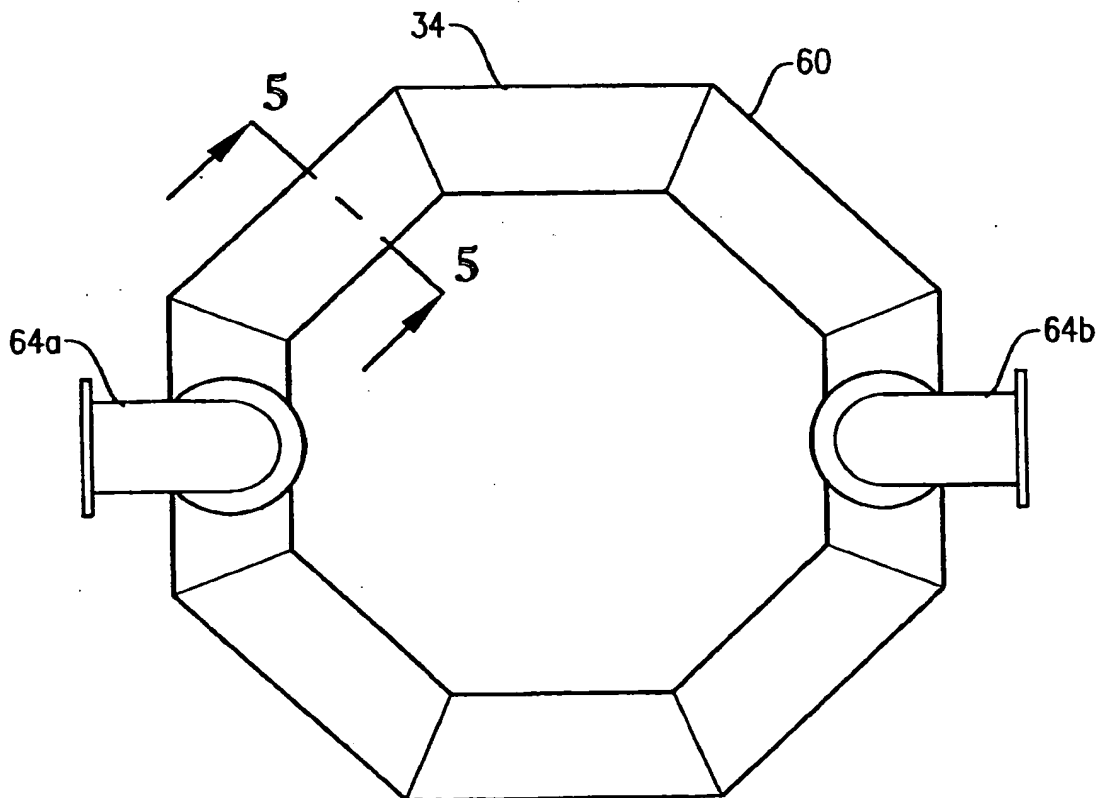


FIG. 3

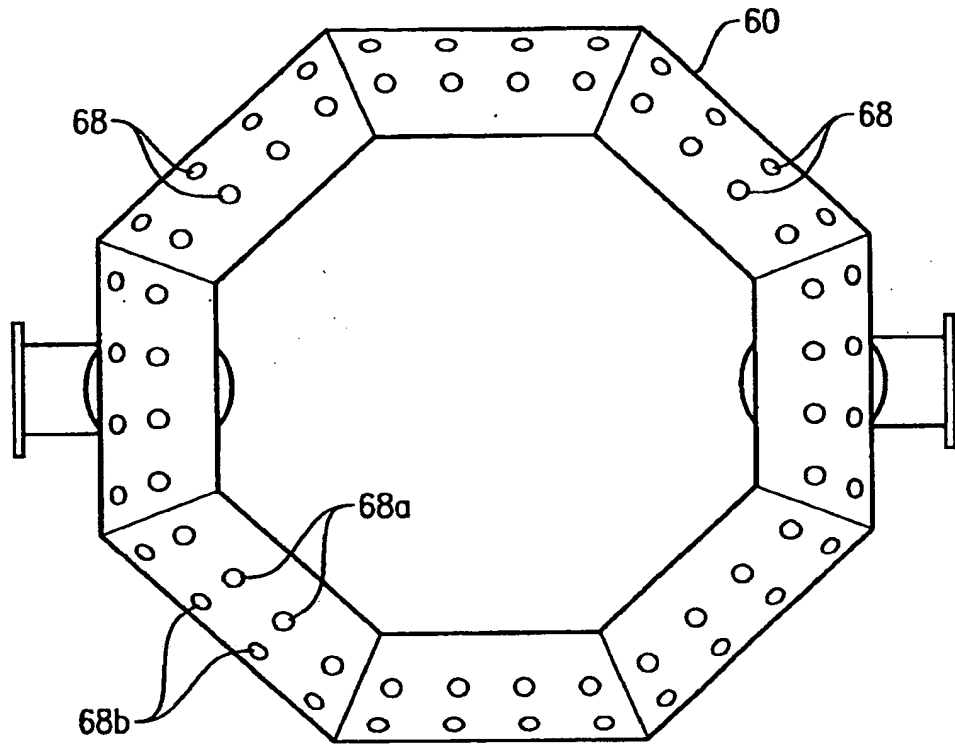


FIG. 4

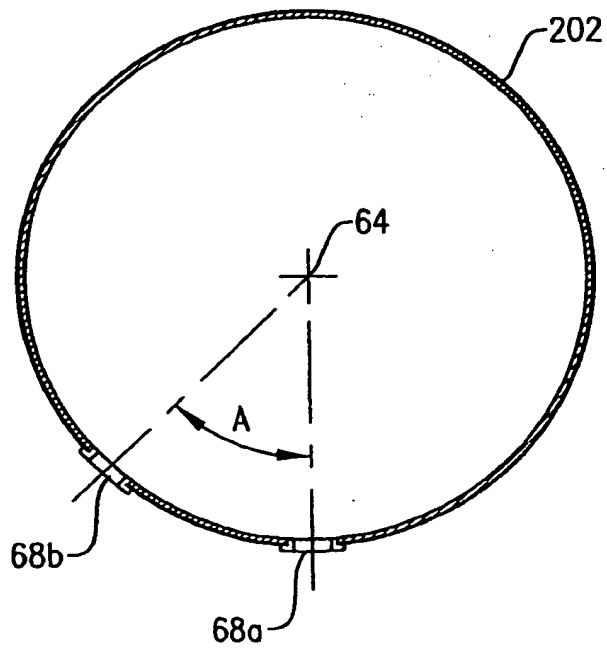


FIG. 5

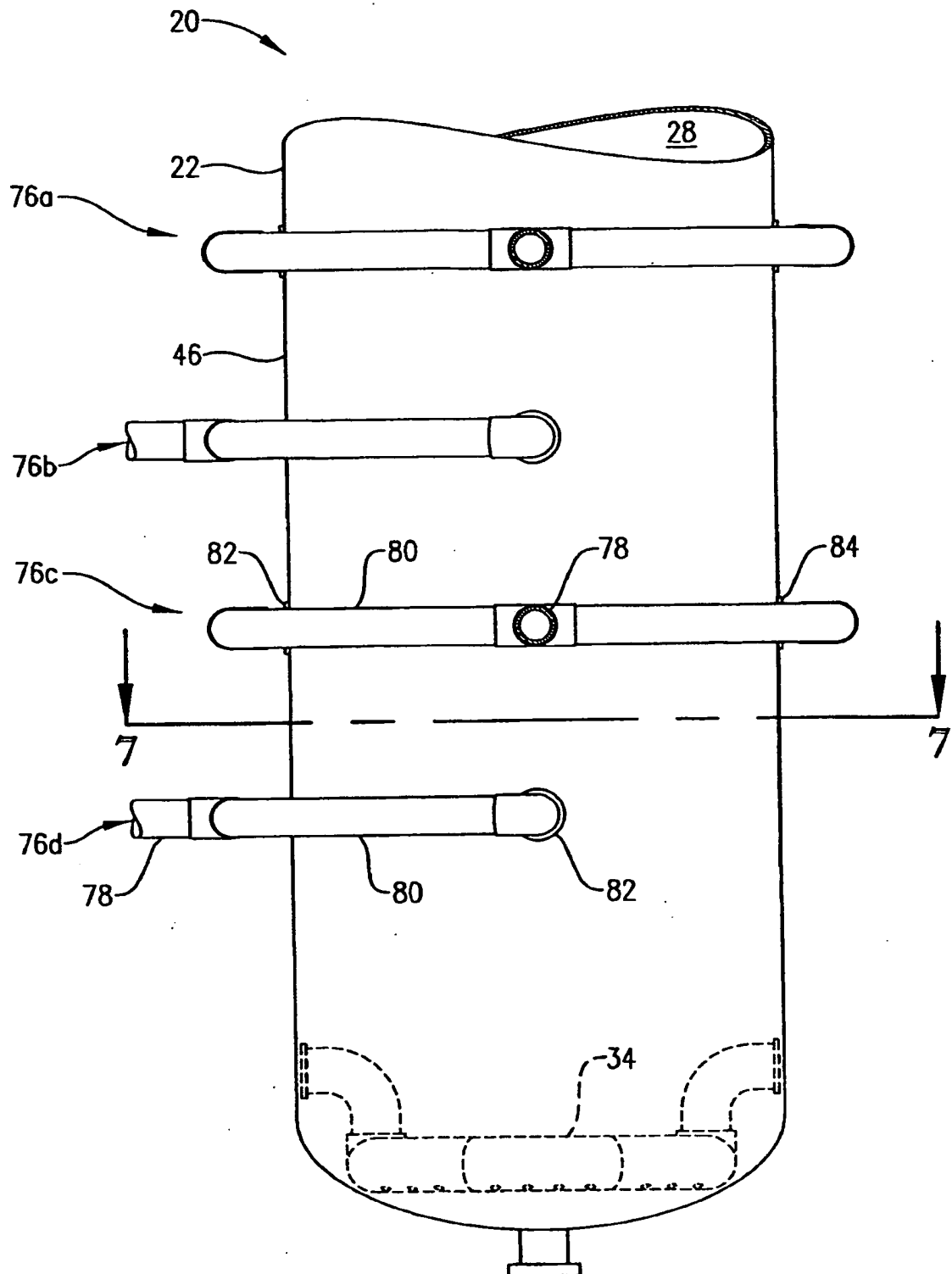


FIG. 6

A cross-sectional view of a circular device. A central integrated circuit (IC) is connected to a vertical assembly 92. The assembly 92 includes a central core 94 and a surrounding layer 96. The device has an outer shell 46 and a central region 90. Dimensions D_I and D_O are indicated. Labels OA and FZ are also present.

FIG. 8

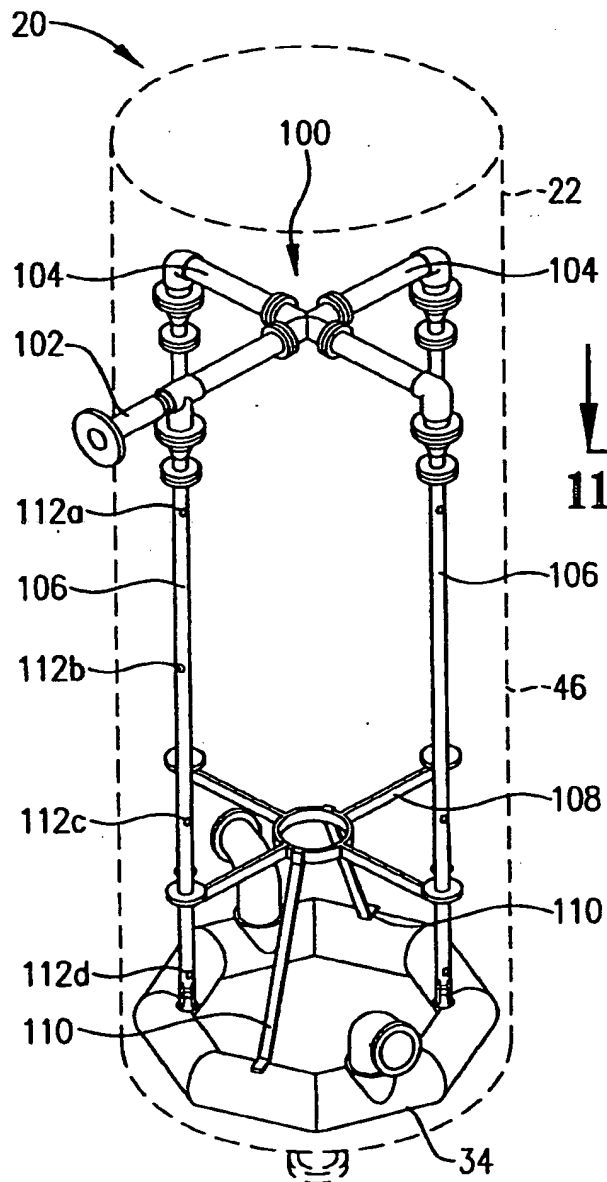


FIG. 9

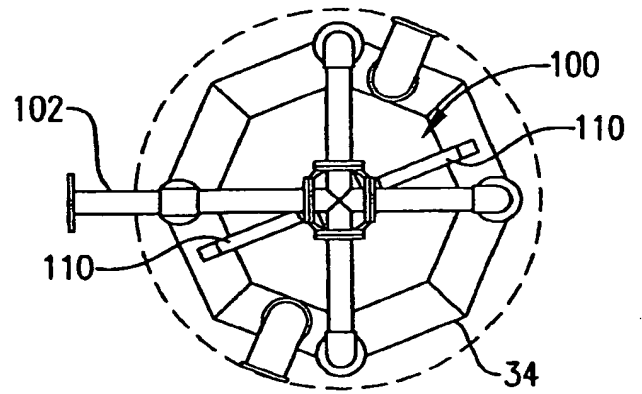


FIG. 11

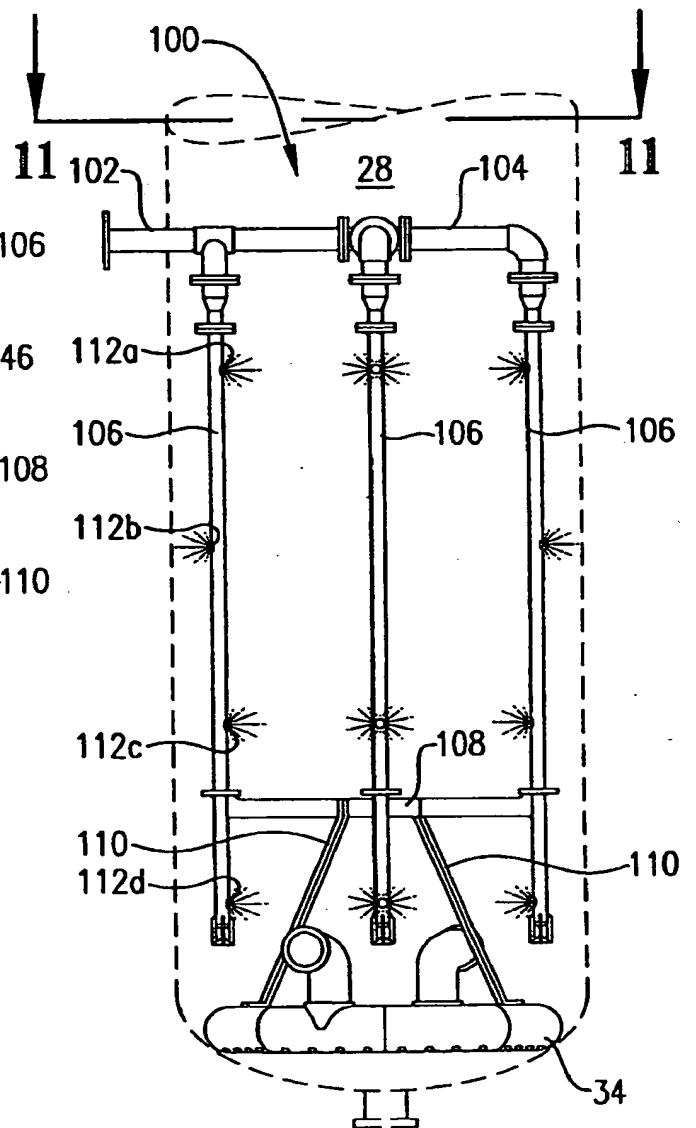


FIG. 10

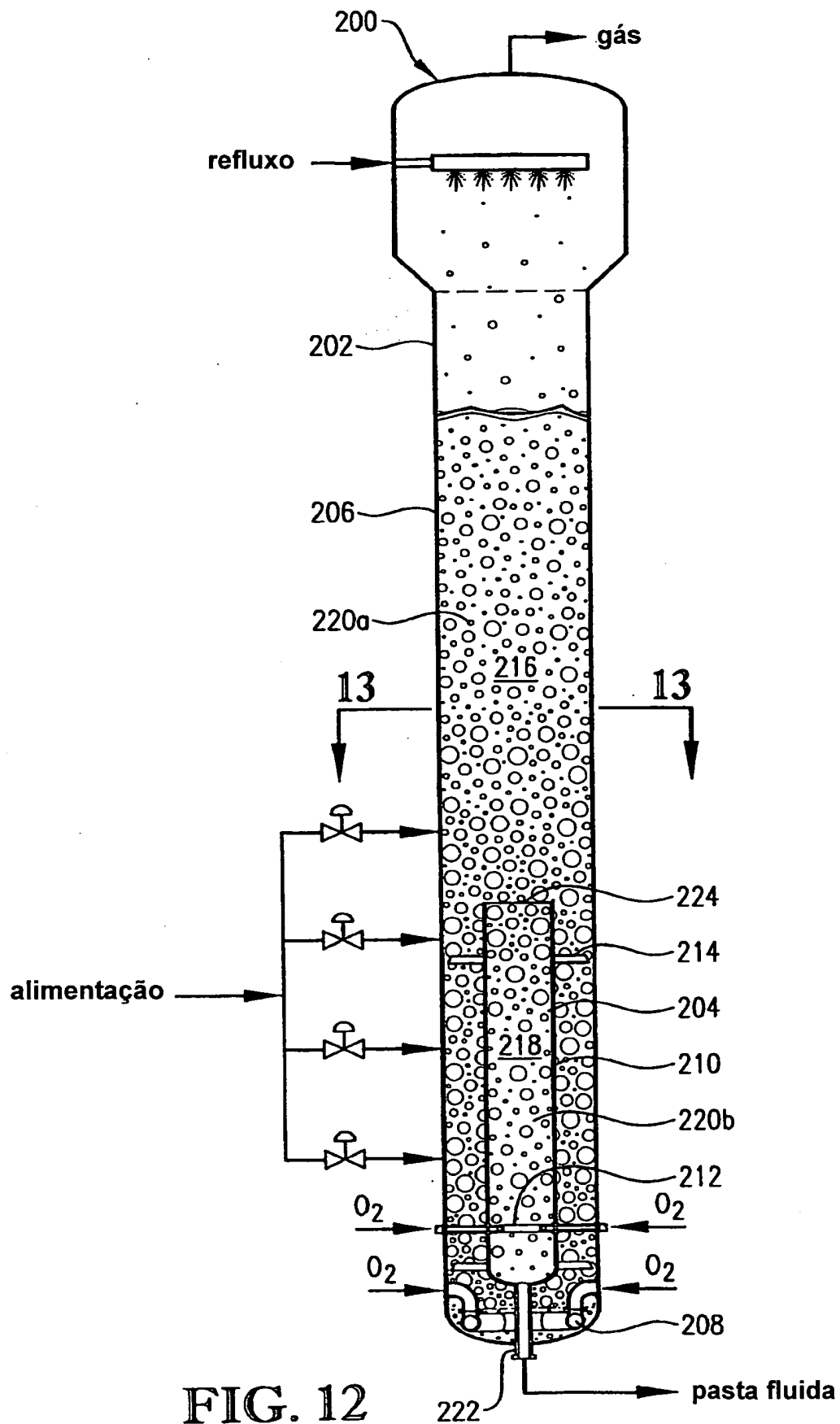
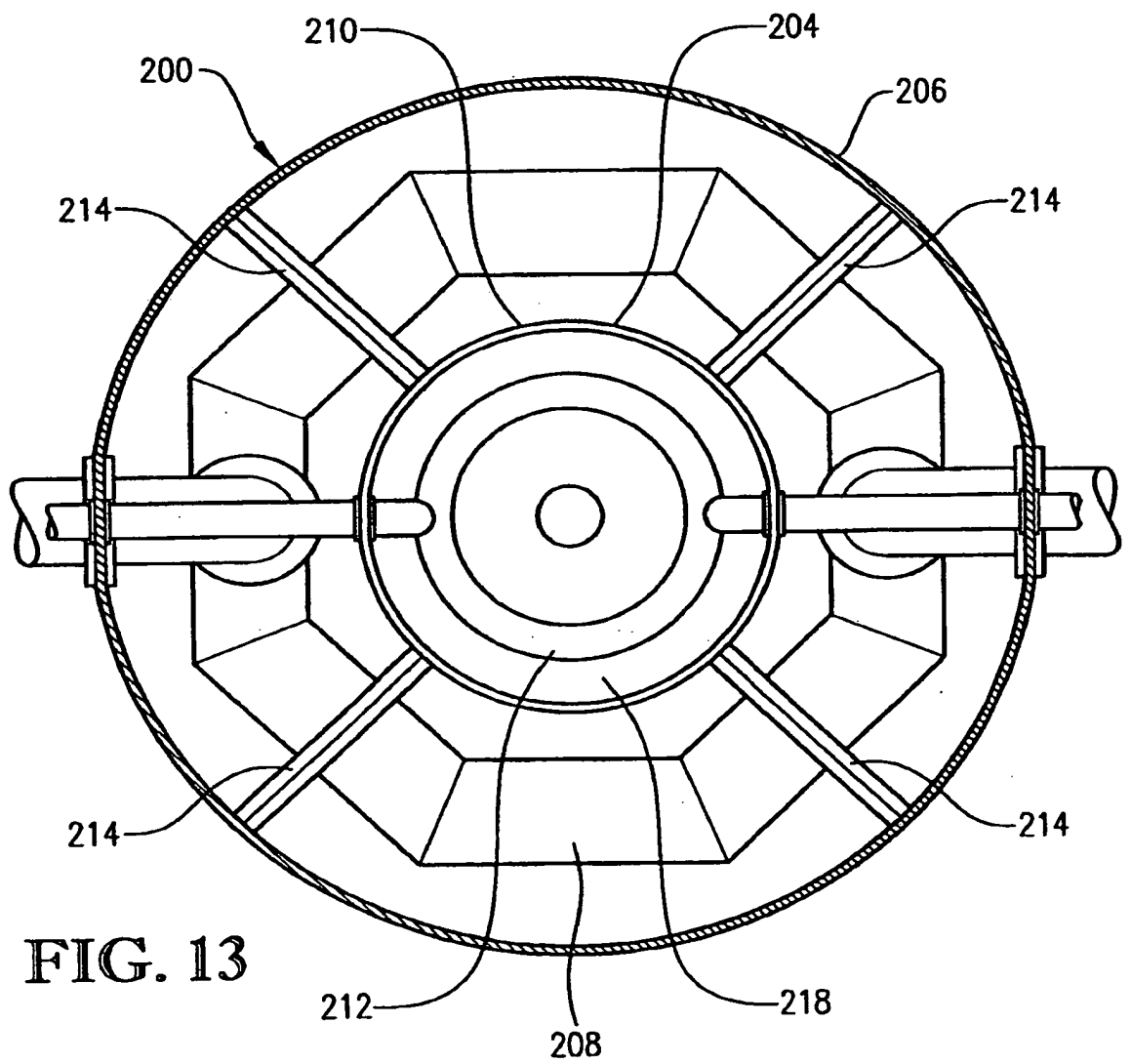


FIG. 12



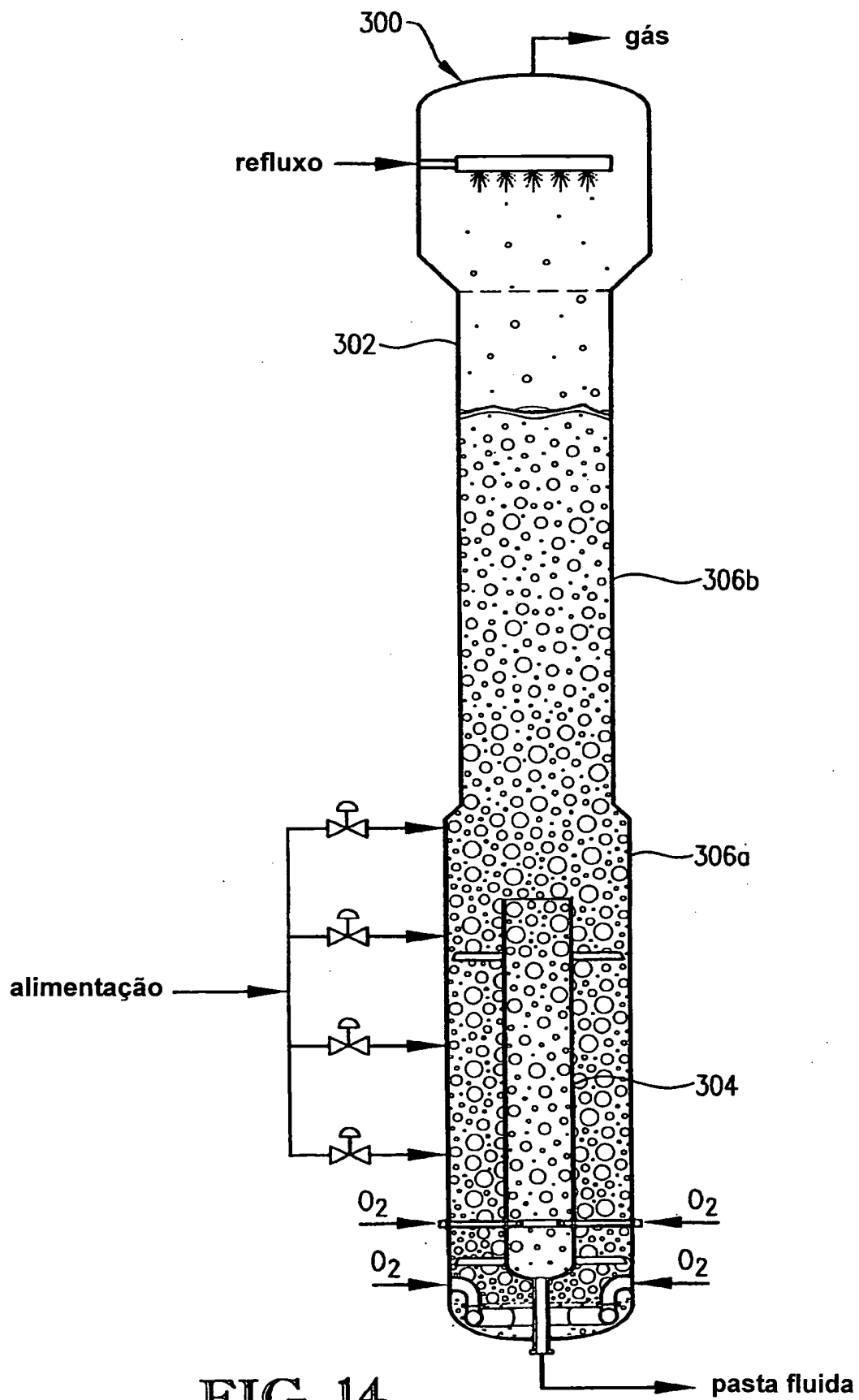


FIG. 14

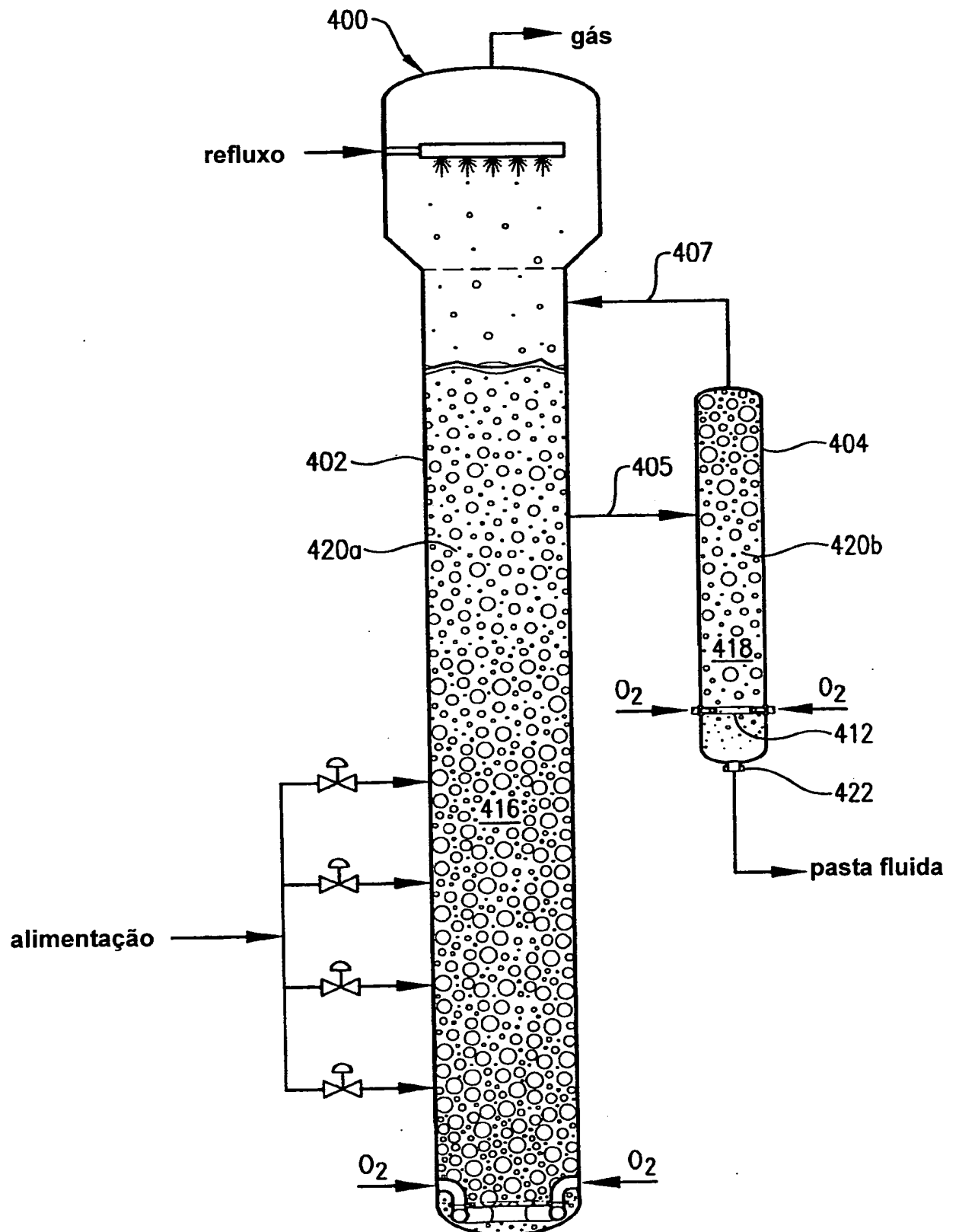


FIG. 15

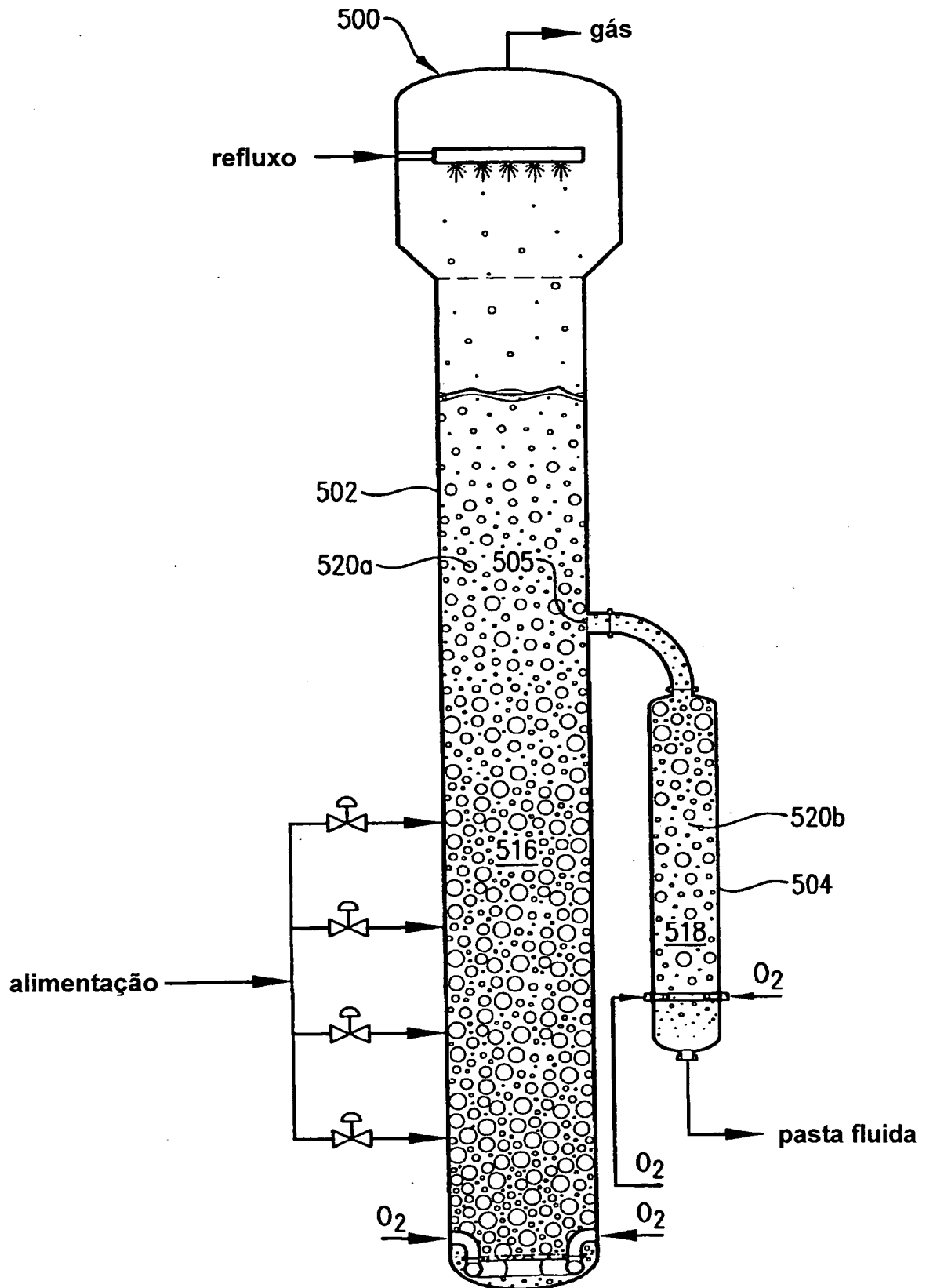


FIG. 16

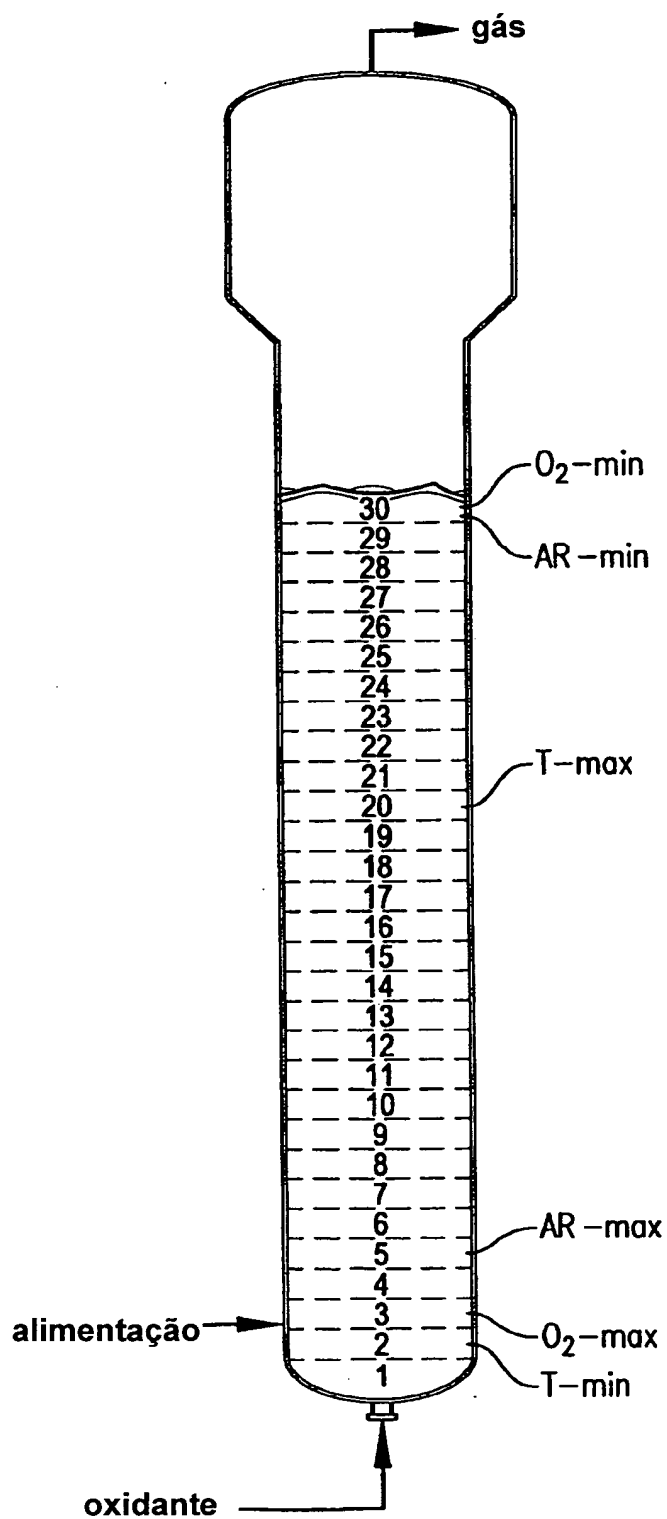


FIG. 17

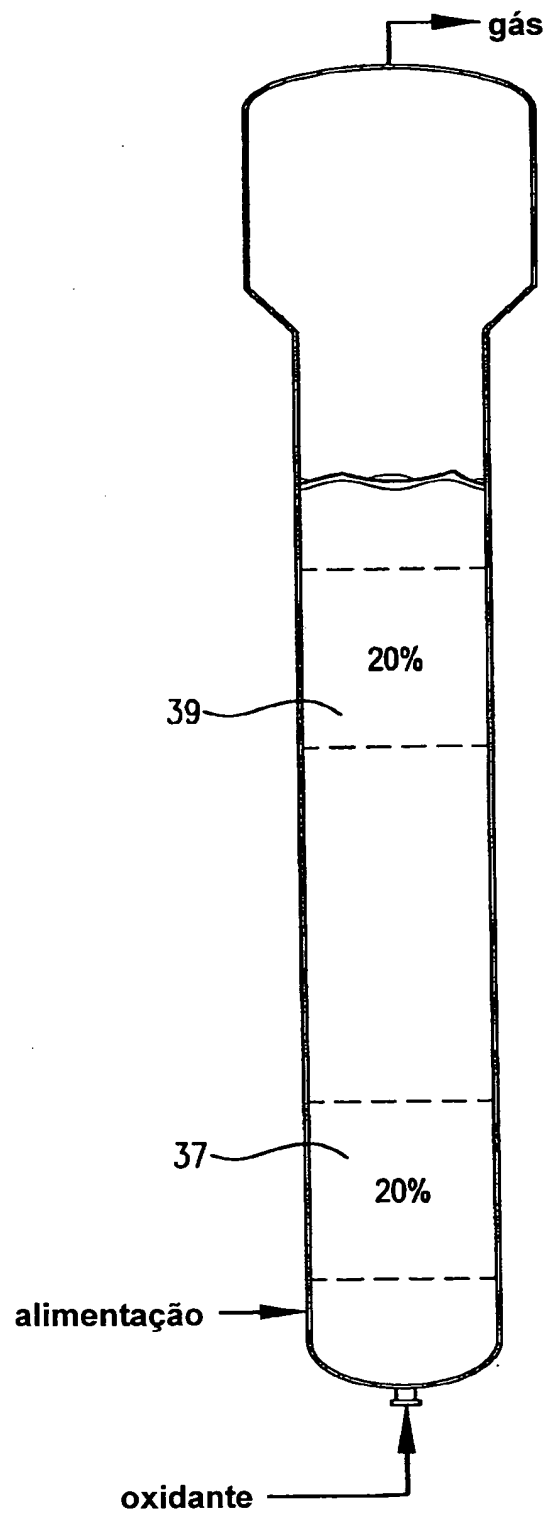


FIG. 18

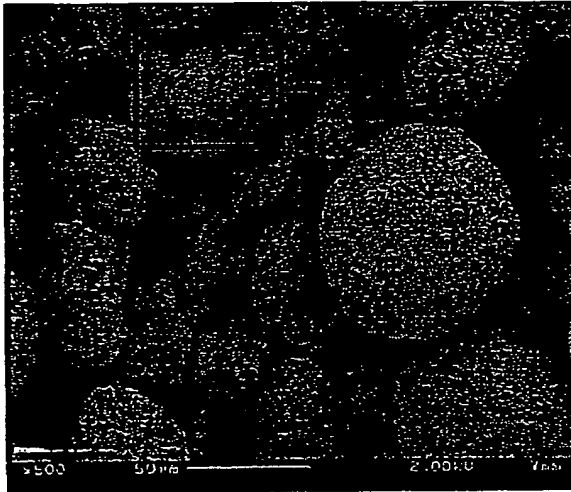


FIG. 19A

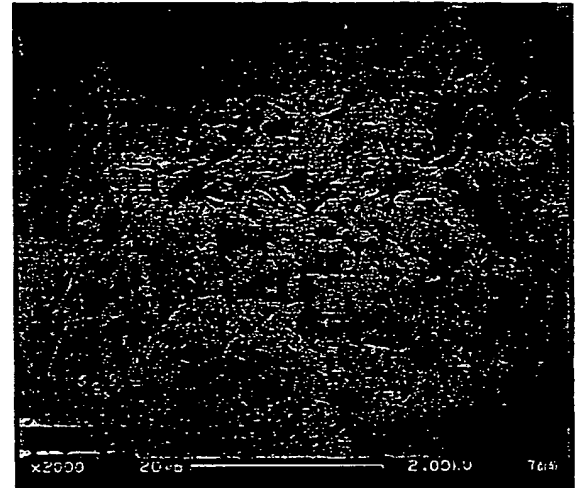


FIG. 19B

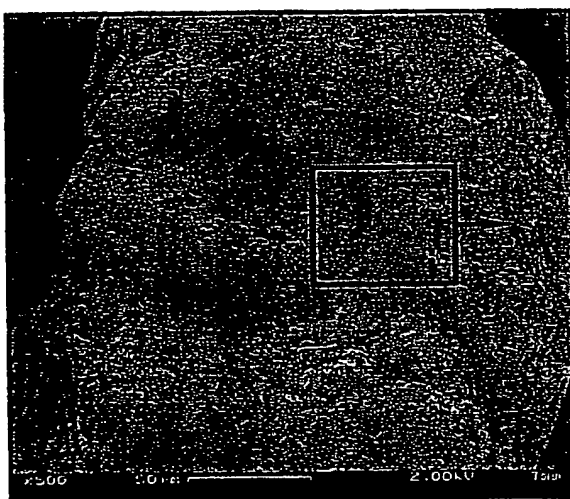


FIG. 20A

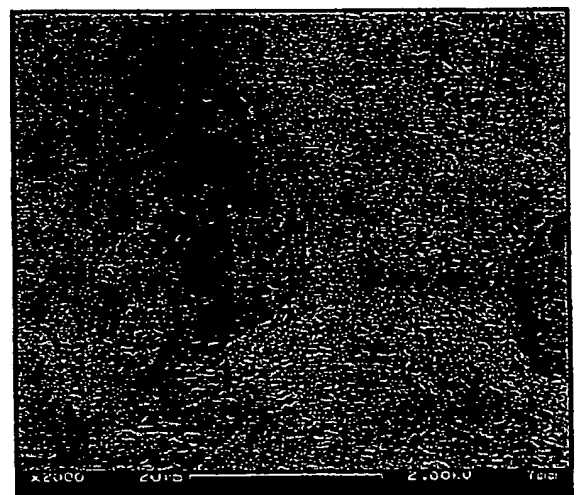


FIG. 20B

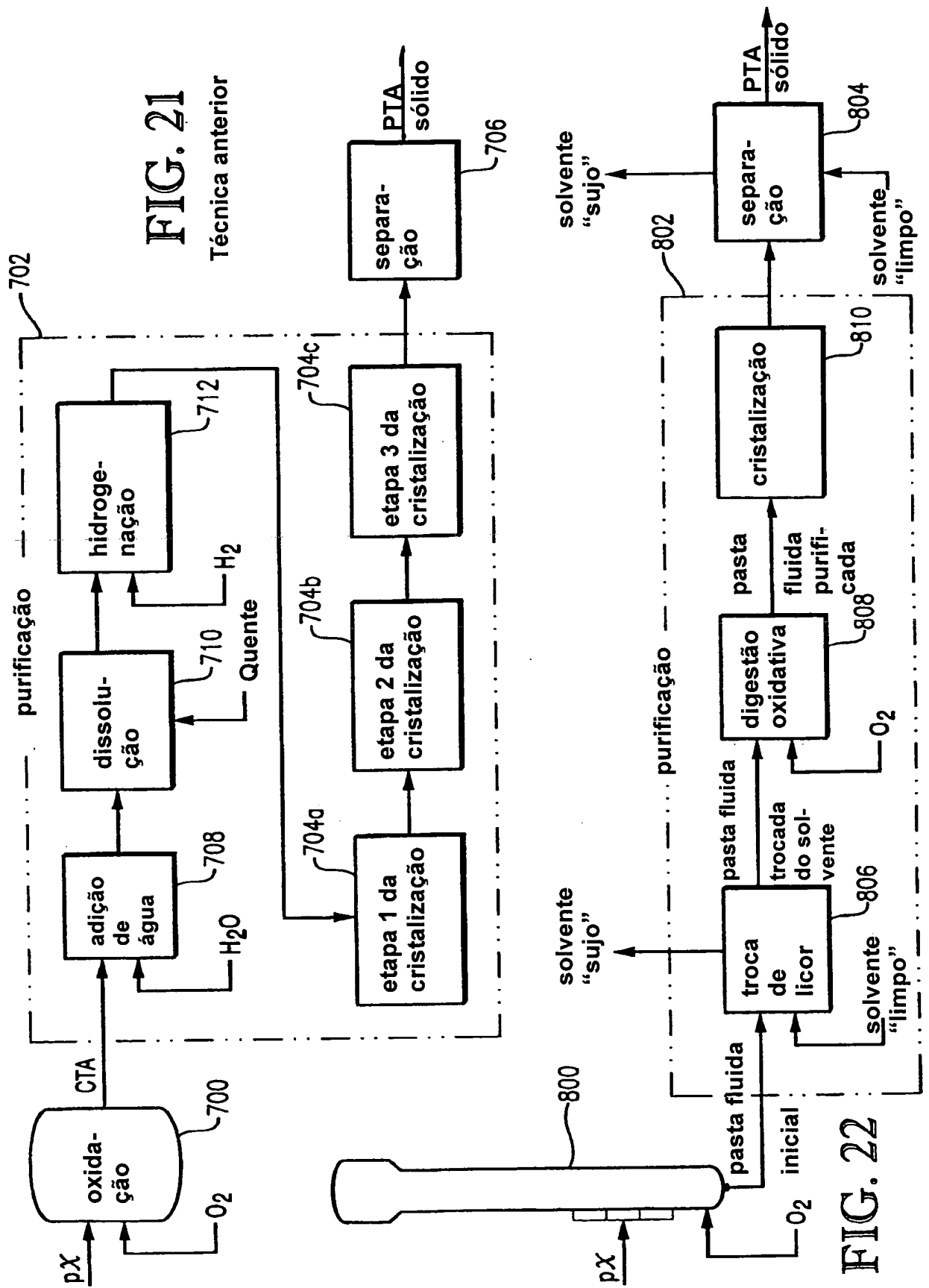
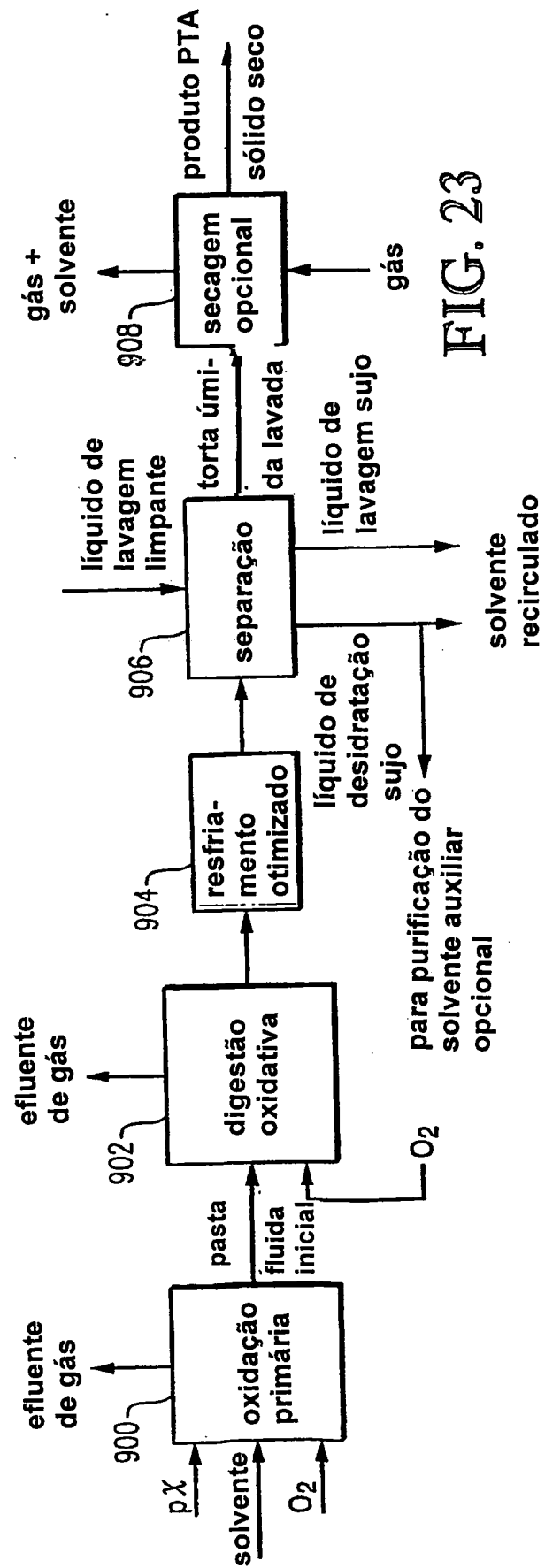
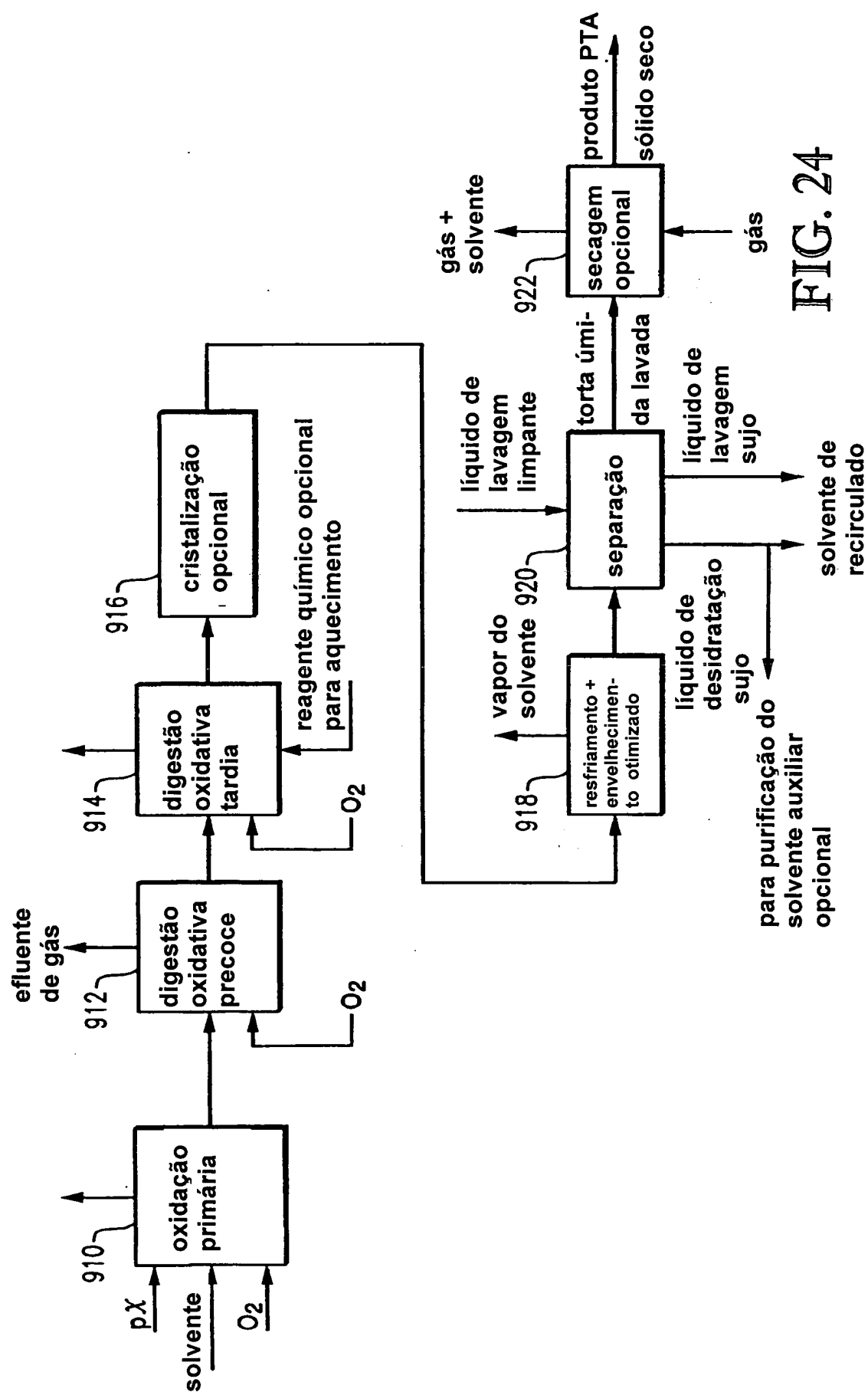


FIG. 22





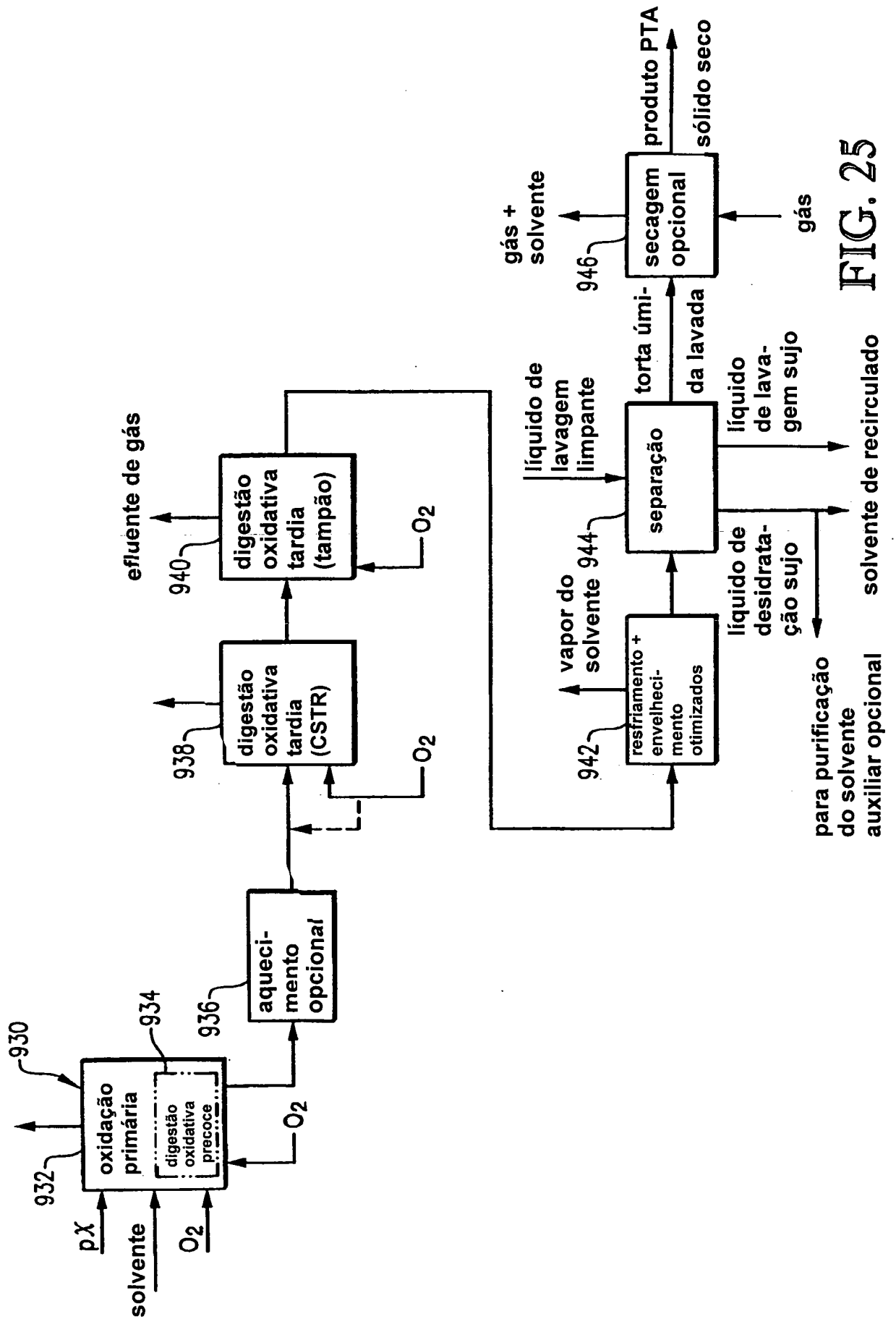


FIG. 25

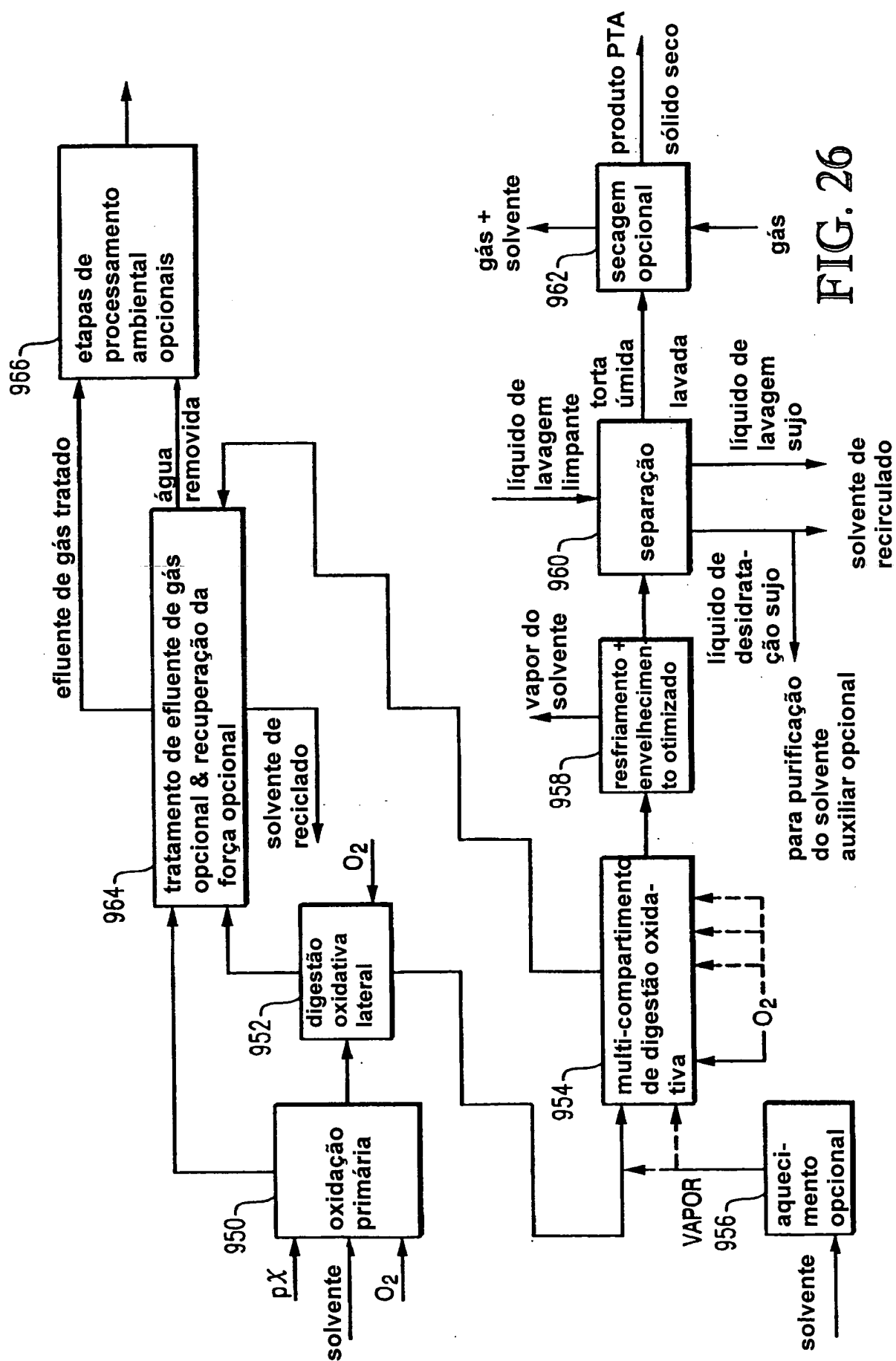


FIG. 26



FIG. 27

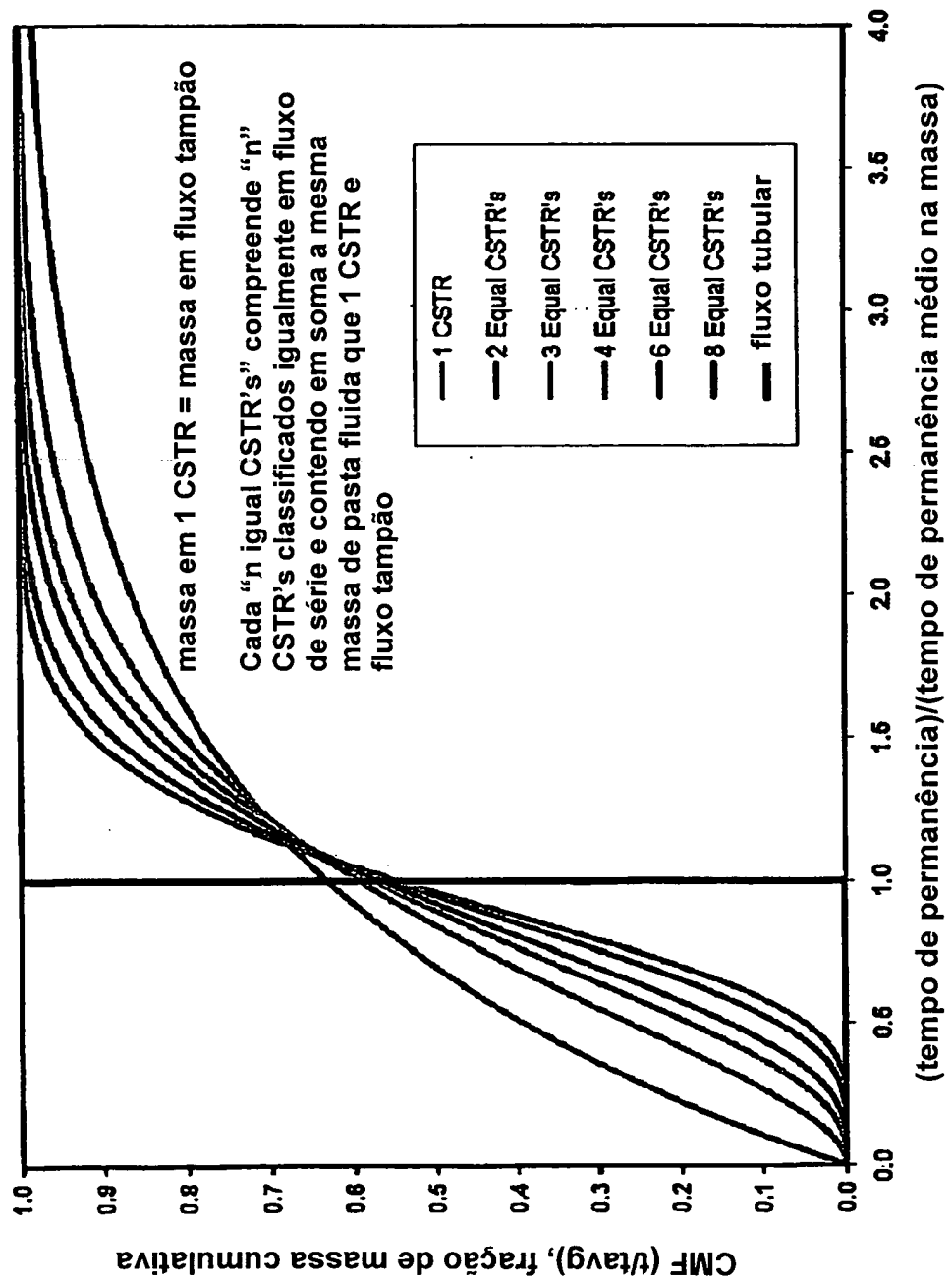
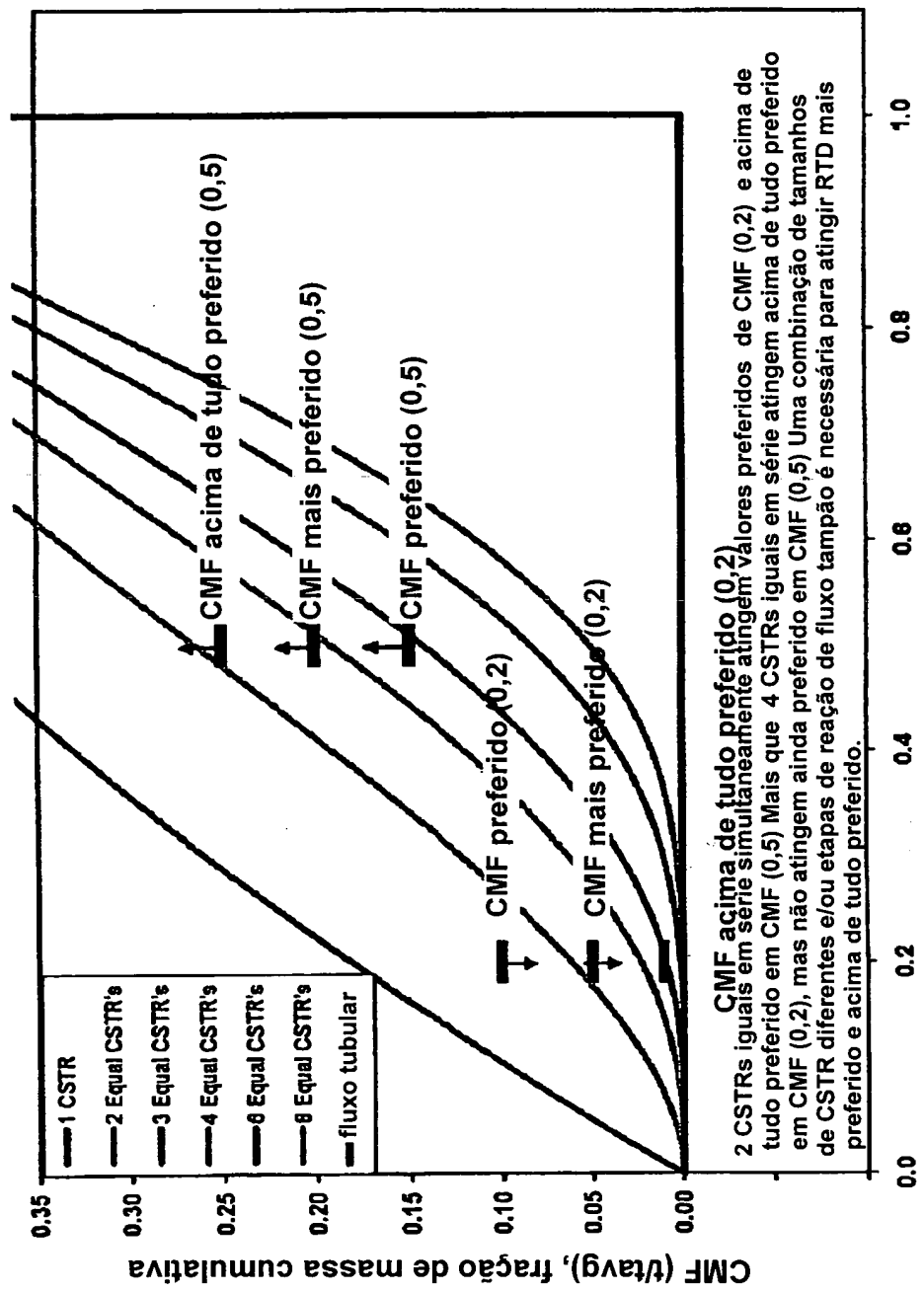
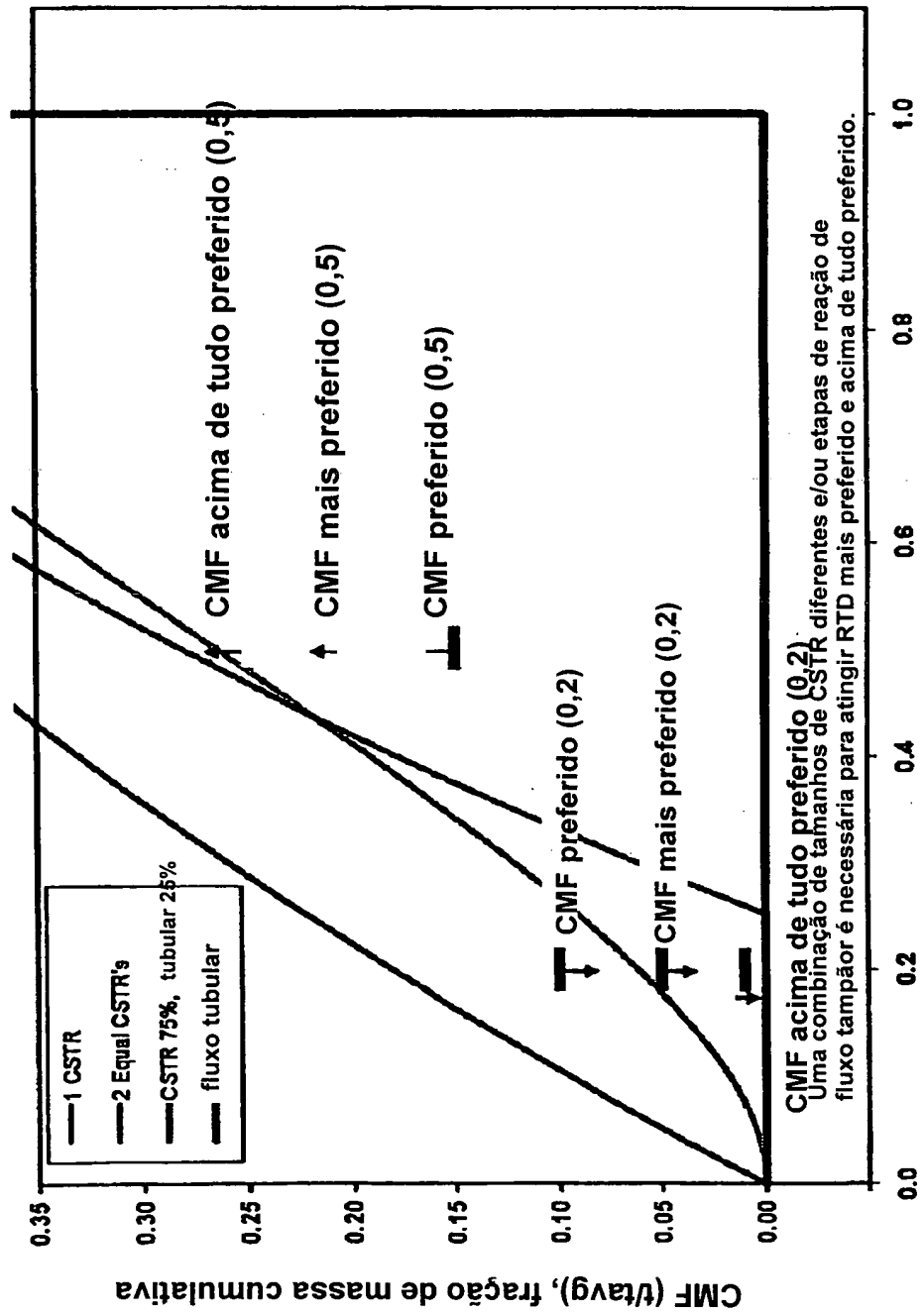


FIG. 28



(tempo de permanência)/(tempo de permanência médio na massa)

FIG. 29



(tempo de permanência)/(tempo de permanência médio na massa)

FIG. 30

RESUMO

“PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDO POLICARBOXÍLICO, E, REATOR DE DIGESTÃO HÍBRIDO”

5 É descrito um sistema otimizado para produção mais eficiente e econômica de ácido tereftálico. O sistema inclui um reator/zona de digestão oxidativa configurado para fornecer distribuição do tempo de residência para as fases sólida e líquida do meio de reação processado nele.