



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0514779-4 B1



(22) Data do Depósito: 29/08/2005

(45) Data de Concessão: 08/12/2020

(54) Título: PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

(51) Int.Cl.: B01J 19/24; B01J 10/00; C07C 51/265; C07C 63/26.

(30) Prioridade Unionista: 02/09/2004 US 60/606,653; 16/06/2005 US 11/153,994; 29/11/2004 US 60/631,559.

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

(72) Inventor(es): ALAN GEORGE WONDERS; PUNEET GUPTA; LEE REYNOLDS PARTIN; WAYNE SCOTT STRASSER; MARCEL DE VREEDE.

(86) Pedido PCT: PCT US2005030659 de 29/08/2005

(87) Publicação PCT: WO 2006/028771 de 16/03/2006

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/02/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA, E, REATOR DE COLUNA DE BOLHAS. São revelados um processo e aparelho otimizados para realizar de forma mais eficiente e econômica a oxidação em fase líquida de um composto oxidável. Tal oxidação em fase líquida é realizada em um reator de coluna de bolhas que permite uma reação altamente eficiente a temperaturas relativamente baixas. Quando o composto oxidado é para-xileno e o produto da reação de oxidação é ácido tereftálico bruto (CTA), tal produto CTA pode ser purificado e separado por técnicas mais econômicas do que as que poderiam ser empregadas se o CTA fosse formado por um processo convencional de oxidação a alta temperatura.

“PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA”

CAMPO DA INVENÇÃO

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

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

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

Em um processo de oxidação em fase líquida típico, incluindo oxidação parcial de para-xileno em ácido tereftálico, a corrente de alimentação em fase líquida e a corrente de oxidante em fase gasosa são introduzidas em um reator e formam um meio de reação multifásico no reator.

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

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

Agitação do meio de reação que passa por oxidação em fase líquida é freqüentemente provida por dispositivos de agitação mecânica, tais como, por exemplo, reatores de tanque de agitação contínua (CSTRs). Embora CSTRs possam proporcionar uma mistura completa do meio de reação, CSTRs têm inúmeros inconvenientes. Por exemplo, CSTRs têm um custo de capital relativamente alto por causa da sua exigência de motores caros, mancais e eixos de acionamento herméticos a fluido e/ou mecanismos

de agitação complexos. Adicionalmente, os componentes mecânicos de rotação e/ou oscilação de CSTRs convencionais exigem manutenção regular. A mão-de-obra e tempo de parada associados com tal manutenção aumentam os custos operacionais de CSTRs. Entretanto, mesmo com manutenção regular, os sistemas de agitação mecânica empregados em CSTRs são propensos a falha mecânica e podem exigir substituição em períodos de tempo relativamente curtos.

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

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

submetido a um processo de purificação que converte o CTA em ácido tereftálico (PTA) adequado para fabricação de PET.

Um processo de purificação típico para converter CTA em PTA inclui as seguintes etapas: (1) substituir o licor-mãe da lama contendo CTA por água, (2) aquecer a lama de CTA/água para dissolver o CTA em água, (3) hidrogenar cataliticamente a solução CTA/água para converter impurezas em compostos mais desejáveis e/ou facilmente separáveis, (4) precipitar o PTA resultante da solução hidrogenada via múltiplas etapas de cristalização, e (5) separar o PTA cristalizado dos líquidos remanescentes.

Embora efetivo, este tipo de processo de purificação convencional pode ser muito caro. Fatores individuais que contribuem para o alto custo dos métodos de purificação de CTA convencionais incluem, por exemplo, a energia térmica exigida para promover dissolução do CTA em água, o catalisador exigido para hidrogenação, a corrente de hidrogênio exigida para hidrogenação, a perda de rendimento causada pela hidrogenação de algum ácido tereftálico, e os múltiplos vasos exigidos para cristalização de múltiplas etapas. Assim, seria desejável fornecer um produto CTA que pudesse ser purificado sem exigir dissolução promovida por calor em água, hidrogenação e/ou cristalização de múltiplas etapas.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

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

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

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

Também um outro objetivo da invenção é fornecer um sistema

mais efetivo e econômico para produzir ácido tereftálico puro (PTA) por meio da oxidação em fase líquida de para-xileno para produzir ácido tereftálico bruto (CTA) e, subsequente, purificar o CTA em PTA.

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

Deve-se notar que o escopo da presente invenção, definido nas
10 reivindicações anexas, não está limitado a processos ou aparelhos capazes de realizar todos os objetivos supralistados. Em vez disso, o escopo da invenção reivindicada pode englobar uma variedade de sistemas que não alcançam todos ou nenhum dos objetivos supralistados. Recursos e vantagens adicionais da presente invenção ficarão facilmente aparentes aos versados na técnica
15 mediante revisão da descrição detalhada seguinte e dos desenhos associados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Uma modalidade da presente invenção diz respeito a um processo que compreende as seguintes etapas: (a) introduzir uma corrente de oxidante compreendendo oxigênio molecular em uma zona de reação de um
20 reator de coluna de bolhas; (b) introduzir uma corrente de alimentação compreendendo para-xileno na zona de reação, em que a zona de reação tem um diâmetro máximo (D), em que pelo menos cerca de 30 por cento em peso do para-xileno entram na zona de reação acerca de 1,5D da localização mais baixa onde o oxigênio molecular entra na zona de reação; e (c) oxidar o para-
25 xileno em uma fase líquida de um meio de reação multifásico contido na zona de reação para formar assim ácido tereftálico bruto.

Uma outra modalidade da presente invenção diz respeito a um processo para produzir ácido tereftálico que compreende as seguintes etapas: (a) introduzir uma corrente de oxidante compreendendo oxigênio molecular

em uma zona de reação de um reator de coluna de bolhas; (b) introduzir uma corrente de alimentação compreendendo para-xileno na zona de reação, em que a zona de reação tem um diâmetro máximo (D), em que pelo menos cerca de 30 por cento em peso do para-xileno são introduzidos na zona de reação
5 acerca de $1,5D$ da localização mais baixa onde o oxigênio molecular entra na zona de reação; (c) oxidar pelo menos uma parte do ácido tereftálico bruto em um reator de oxidação secundária para formar assim ácido tereftálico mais puro.

Ainda uma outra modalidade da presente invenção diz respeito
10 a um reator de coluna de bolhas para reagir uma corrente predominantemente em fase líquida e uma corrente predominantemente em fase gasosa. O reator de coluna de bolhas inclui uma carcaça do vaso, uma ou mais aberturas de gás e uma ou mais aberturas de líquido. A carcaça do vaso define uma zona de reação alongada que estende-se ao longo de um eixo da carcaça central
15 normalmente vertical. A zona de reação tem uma extremidade normalmente inferior e uma extremidade normalmente superior espaçadas uma da outra por uma distância máxima (L) e um diâmetro máximo (D). A zona de reação tem uma razão L:D de pelo menos cerca de 3:1. A uma ou mais aberturas de gás descarregam a corrente de fase gasosa na zona de reação. Pelo menos uma das
20 aberturas de gás fica localizada acerca de $0,25D$ da extremidade normalmente inferior. A uma ou mais aberturas de líquido introduzem uma corrente em fase gasosa na zona de reação. Pelo menos cerca de 30 por cento da área aberta acumulada definida por todas as aberturas de líquido são atribuíveis às aberturas de líquido espaçadas da abertura de gás localizadas mais próxima da
25 extremidade normalmente inferior a uma distância axial menor que cerca de $1,5D$.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

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

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

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

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

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

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

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

A figura 7 é uma vista de topo seccional feita ao longo da linha 7-7 na figura 6, ilustrando particularmente como a sistema de introdução de alimentação mostrada na figura 6 distribui a corrente de alimentação em uma zona de alimentação radial preferida (FZ) e mais de um quadrante azimutal (Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4);

A figura 8 é uma vista de topo seccional similar à figura 7, mas ilustrando um mecanismo alternativo para descarregar a corrente de

alimentação no reator usando tubos baioneta, cada qual tendo uma pluralidade de pequenas aberturas de alimentação;

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

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

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

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

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

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

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

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

A figura 17 é uma vista lateral seccional ampliada da parte inferior do reator de coluna de bolhas da figura 16 feita ao longo da linha 17-

17 na figura 18, ilustrando particularmente a configuração do vaso de
desaeração interna posicionado na saída inferior do reator de coluna de
bolhas;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

substancialmente diferentes;

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

A figura 31 é uma vista lateral de três vasos de reação lado a lado, com ou sem agitação mecânica opcional, contendo um meio de reação multifásico, ilustrando particularmente que os vasos contêm volumes contínuos discretos de 20 por cento do meio de reação que têm concentrações de oxigênio e/ou taxas de consumo de oxigênio substancialmente diferentes;

As figuras 32A e 32B são vistas ampliadas de partículas de ácido tereftálico bruto (CTA) produzidas de acordo com uma modalidade da presente invenção, ilustrando particularmente que cada partícula de CTA é uma partícula de alta área superficial de baixa densidade composta de uma pluralidade de subpartículas de CTA ligadas de forma folgada.

As figuras 33A e 33B são vistas ampliadas de uma CTA produzida convencionalmente, ilustrando particularmente que a partícula de CTA convencional tem um maior tamanho de partícula, menor densidade e menor área superficial que a partícula de CTA inventiva das figuras 32A e 32B;

A figura 34 é um fluxograma de processo simplificado de um processo da técnica anterior para fabricar ácido tereftálico purificado (PTA); e

A figura 35 é um fluxograma de processo simplificado de um processo para fabricar PTA de acordo com uma modalidade da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Uma modalidade da presente invenção está voltada para a oxidação parcial em fase líquida de um composto oxidável. Tal oxidação é

preferivelmente realizada na fase líquida de um meio de reação multifásico contido em um ou mais reatores agitados. Reatores agitados adequados incluem, por exemplo, reatores agitados por bolhas (por exemplo, reatores de coluna de bolhas), reatores agitados mecanicamente (por exemplo, reatores de tanque de agitação contínua), e reatores agitados por fluxo (por exemplo, reatores de jato). Em uma modalidade da invenção, a oxidação em fase líquida é realizada em um único reator de coluna de bolhas.

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

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

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

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

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

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

- Um "grupo hidrocarbonila", na forma aqui definida, é pelo menos um átomo de carbono que é ligado somente a átomos de hidrogênio ou
- 25 a outros átomos de carbono. Um "grupo hidrocarbonila substituído", na forma aqui definida, é pelo menos um átomo de carbono ligado a pelo menos um heteroátomo e a pelo menos um átomo de hidrogênio. "Heteroátomos", na forma aqui definida, são todos átomos sem ser átomos de carbono e hidrogênio. Compostos aromáticos, na forma aqui definida, compreendem um

anel aromático, preferivelmente tendo pelo menos 6 átomos de carbono, ainda mais preferivelmente tendo somente átomos de carbono como parte do anel. Exemplos adequados de tais anéis aromáticos incluem, mas sem limitações, benzeno, bifenila, terfenila, naftaleno e outros anéis aromáticos fundidos a base de carbono.

Exemplos adequados do composto oxidável incluem hidrocarbonetos alifáticos (por exemplo, alcanos, alcanos ramificados, alcanos cíclicos, alcenos alifáticos, alcenos ramificados e alcenos cíclicos); aldeídos alifáticos (por exemplo, acetaldeído, propionaldeído, isobutiraldeído e n-butiraldeído); álcoois alifáticos (por exemplo, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol e isobutanol); cetonas alifáticas (por exemplo, dimetil cetona, etil metil cetona, dietil cetona e isopropil metil cetona); ésteres alifáticos (por exemplo, formato de metila, acetato de metila, acetato de etila); peróxidos alifáticos, perácidos e hidroperóxidos (por exemplo, hidroperóxido de t-butila, ácido peracético e hidroperóxido de di-t-butila); compostos alifáticos com grupos que são combinações das espécies alifáticas citadas e outros heteroátomos (por exemplo, compostos alifáticos compreendendo um ou mais segmentos moleculares de hidrocarbonetos, aldeídos, álcoois, cetonas, ésteres, peróxidos, perácidos e/ou hidroperóxidos em combinação com sódio, bromo, cobalto, manganês e zircônio); vários anéis de benzeno, anéis de naftaleno, bifenilas, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos hidrocarbila anexados (por exemplo, tolueno, etilbenzeno, isopropilbenzeno, n-propilbenzeno, neopentilbenzeno, para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, todos isômeros de trimetilbenzenos, todos isômeros de tetrametilbenzenos, pentametilbenzeno, hexametilbenzeno, todos isômeros de etil-metilbenzenos, todos isômeros de dietilbenzenos, todos isômeros de etil-dimetilbenzenos, todos isômeros de dimetilnaftalenos, todos isômeros de etil-metilnaftalenos, todos isômeros de dietilnaftalenos todos isômeros de dimetilbifenilas, todos isômeros de etil-metilbifenilas e todos isômeros de

dietilbifenilas, estilbeno e com um ou mais grupos hidrocarbila anexados, fluoreno e com um ou mais grupos hidrocarbila anexados, antraceno e com um ou mais grupos hidrocarbila anexados, e difenilaetano e com um ou mais grupos hidrocarbila anexados); vários anéis de benzeno, anéis de naftaleno, bifenilas, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos hidrocarbila anexados e/ou um ou mais heteroátomos anexados, que podem ser conectados a outros átomos ou grupos de átomos (por exemplo, fenol, todos isômeros de metilfenóis, todos isômeros de dimetilfenóis, todos isômeros de naftóis, éter benzil metílico, todos isômeros de bromofenóis, bromobenzeno, todos isômeros de bromotoluenos incluindo alfa-bromotolueno, dibromobenzeno, naftaleno de cobalto e todos isômeros de bromobifenilas); vários anéis de benzeno, anéis de naftaleno, bifenilas, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos hidrocarbila anexados e/ou um ou mais heteroátomos anexados e/ou um ou mais grupos hidrocarbila substituído anexados (por exemplo, benzaldeído, todos isômeros de bromobenzaldeídos, todos isômeros de tolualdeídos bromados incluindo todos isômeros de alfa-bromotolualdeídos, todos isômeros de hidroxibenzaldeídos, todos isômeros de bromo-hidroxibenzaldeídos, todos isômeros de benzeno dicarboxaldeídos, todos isômeros de tricarboxaldeídos de benzeno, para-tolualdeído, meta-tolualdeído, orto-tolualdeído, todos isômeros de tolueno dicarboxaldeídos, todos isômeros de tolueno tricarboxaldeídos, todos isômeros de tolueno tetracarboxaldeídos, todos isômeros de dimetilbenzeno dicarboxaldeídos, todos isômeros de dimetilbenzeno tricarboxaldeídos, todos isômeros de dimetilbenzeno tetracarboxaldeídos, todos isômeros de trimetilbenzeno tricarboxaldeídos, todos isômeros de etiltolualdeídos, todos isômeros de trimetilbenzeno dicarboxaldeídos, tetrametilbenzeno dicarboxaldeído, hidroximetil-benzeno, todos isômeros de hidroximetil-toluenos, todos isômeros de hidroximetil-bromotoluenos, todos isômeros de hidroximetil-tolualdeídos, todos isômeros

de hidroximetil- bromotolualdeídos, hidroperóxido de benzila, hidroperóxido de benzoíla, todos isômeros de hidroperóxidos de tolil metila e todos isômeros de hidroperóxidos de metilfenol metila); vários anéis de benzeno, anéis de naftalenos, bifenilas, terfenilas e outros grupos aromáticos com um ou mais grupos selecionados anexados, grupos selecionados significando grupos hidrocarbilas e/ou heteroátomos anexados e/ou grupo hidrocarbila substituído e/ou grupos ácido carboxílico e/ou grupos ácido peróxi (por exemplo, ácido benzóico, ácido para-tolúico, ácido meta-tolúico, ácido orto-tolúico, todos isômeros de ácidos etilbenzóicos, todos isômeros de ácidos propilbenzóicos, todos isômeros de ácidos butilbenzóicos, todos isômeros de ácidos pentilbenzóicos, todos isômeros de ácidos dimetilbenzóicos, todos isômeros de ácidos etilmetilbenzóicos, todos isômeros de ácidos trimetilbenzóicos, todos isômeros de ácidos tetrametilbenzóicos, ácido pentametilbenzóico, todos isômeros de ácidos dietilbenzóicos, todos isômeros de ácido benzeno dicarboxílicos, todos isômeros de ácidos benzeno tricarboxílicos, todos isômeros de ácidos metilbenzeno dicarboxílicos, todos isômeros de ácidos dimetilbenzeno dicarboxílicos, todos isômeros de ácidos trimetilbenzeno carboxílicos, todos isômeros de ácidos bromobenzóicos, todos isômeros de ácidos dibromobenzóicos, todos isômeros de ácidos bromotolúicos incluindo ácidos alfa-bromotolúicos, ácido tolil acético, todos isômeros de ácidos hidroxibenzóicos, todos isômeros de ácidos hidroximetil-benzóicos, todos isômeros de ácidos hidroxitolúicos, todos isômeros de ácidos hidroximetil-tolúico, todos isômeros de ácidos hidroximetil-benzeno dicarboxílicos, todos isômeros de ácidos hidroxibromobenzóicos, todos isômeros de ácidos hidroxibromotolúicos, todos isômeros de ácidos hidroximetil-bromobenzóico, todos isômeros de carbóxi benzaldeídos, todos isômeros de dicarbóxi benzaldeídos, ácido perbenzóico, todos isômeros de ácidos hidroperoximetil-benzóicos, todos isômeros de ácidos hidroperoximetil-hidroxibenzóico, todos isômeros de ácidos hidroperoxicarbonil-benzóico, todos isômeros de

hidroperoxycarbonil-toluenos, todos isômeros de ácidos metilbifenil carboxílicos, todos isômeros de ácidos dimetilbifenil carboxílicos, todos isômeros de ácidos metilbifenil dicarboxílicos, todos isômeros de ácidos bifenil tricarboxílicos, todos isômeros de estilbeno com um ou mais grupos selecionados anexados, todos isômeros de fluorenona com um ou mais grupos selecionados anexados, todos isômeros de naftaleno com um ou mais grupos selecionados anexados, benzila, todos isômeros de benzila com um ou mais grupos selecionados anexados, benzofenona, todos isômeros de benzofenona com um ou mais grupos selecionados anexados, antraquinona, todos isômeros de antraquinona com um ou mais grupos selecionados anexados, todos isômeros de difeniletano com um ou mais grupos selecionados anexados, benzocumarina e todos isômeros de benzocumarina com um ou mais grupos selecionados anexados.

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

Nota-se agora que o composto oxidável presente na alimentação em fase líquida pode compreender uma combinação de dois ou mais produtos químicos oxidáveis diferentes. Esses dois ou mais materiais químicos diferentes podem ser alimentados misturados na corrente de

alimentação em fase líquida ou podem ser alimentados separadamente em múltiplas correntes de alimentação. Por exemplo, um composto oxidável compreendendo para-xileno, meta-xileno, para-tolualdeído, ácido para-tolúico e acetaldeído pode ser alimentado no reator por meio de uma única entrada ou em múltiplas entradas separadas.

O solvente presente na corrente de alimentação em fase líquida preferivelmente compreende um componente ácido e um componente água. O solvente é preferivelmente presente na corrente de alimentação em fase líquida a uma concentração na faixa de cerca de 60 a cerca de 98 por cento em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 80 a cerca de 96 por cento em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 85 a 94 por cento em peso. O componente ácido do solvente é preferivelmente antes de mais nada ácido monocarboxílico de baixo peso molecular orgânico que tem 1-6 átomos de carbono, mais preferivelmente 2 átomos de carbono. Acima de tudo preferivelmente, o componente ácido do solvente é basicamente ácido acético. Preferivelmente, o componente ácido constitui pelo menos cerca de 75 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 basicamente água. O solvente introduzido no reator de coluna de bolhas pode incluir pequenas quantidades de impurezas tais como, por exemplo, para-tolualdeído, tereftaldeído, 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), ácido benzóico, ácido para-tolúico, aldeído para-tolúico, ácido alfa-bromo-para-tolúico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, poliaromáticos e/ou particulado suspenso. É preferível que a quantidade total de impurezas no solvente introduzidas no reator de coluna de bolhas seja menor que cerca de 3 por cento em peso.

O sistema catalítico presente na corrente de alimentação em fase líquida é preferivelmente um sistema catalítico em fase líquida homogênea capaz de promover oxidação (incluindo oxidação parcial) do

composto oxidável. Mais preferivelmente, o sistema catalítico compreende pelo menos um metal de transição multivalente. Também mais preferivelmente, o metal de transição multivalente compreende cobalto. Ainda mais preferivelmente, o sistema catalítico compreende cobalto e bromo.

5 Acima de tudo preferivelmente, o sistema catalítico compreende cobalto, bromo e manganês.

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

10 Quando bromo está presente no sistema catalítico, é preferível que a quantidade de bromo presente na corrente de alimentação em fase líquida seja tal que a concentração de bromo na fase líquida do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 300 a cerca de 5.000 ppm em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 600 a cerca de 4.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 900 a 3.000 ppm em peso.

15 Quando manganês está presente no sistema catalítico, é preferível que a quantidade de manganês presente na corrente de alimentação em fase líquida seja tal que a concentração de manganês na fase líquida do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 20 a cerca de 1.000 ppm em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 40 a cerca de 500 ppm em peso, acima de tudo preferivelmente na faixa de 50 a 200 ppm em peso.

20

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

segundos. Na forma aqui usada, o termo "média no volume" deve denotar uma média de pelo menos 10 medições feitas em um espaçamento tridimensional uniforme em um certo volume.

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

A corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 pode incluir pequenas quantidades de impurezas tais como, por exemplo, tolueno, etilbenzeno, para-tolualdeído, tereftaldeído,
15 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), ácido benzóico, ácido para-tolúico, aldeído para-tolúico, ácido alfa bromo para-tolúico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, poliaromáticos e/ou particulado suspenso. Quando o reator de coluna de bolhas 20 é empregado para a produção de ácido tereftálico, meta-xileno e orto-xileno são também consideradas impurezas. É preferível
20 que a quantidade total de impurezas na corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 seja menor que cerca de 3 por cento em peso.

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

por meio de uma entrada separada da(s) entrada(s) do solvente e catalisador.

A corrente de oxidante de fase predominantemente gasosa introduzida no reator de coluna de bolhas 20 via aspersor de oxidante 34 compreende oxigênio molecular (O_2). Preferivelmente, a corrente de oxidante compreende na faixa de cerca de 5 a cerca de 40 por cento em moles de oxigênio molecular, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 30 por cento em moles de oxigênio molecular e acima de tudo preferivelmente na faixa de 18 a 24 por cento em moles de oxigênio molecular. É preferível que o equilíbrio da corrente de oxidante seja compreendida basicamente de um gás ou gases, tais como nitrogênio, que são inertes à oxidação. Mais preferivelmente, a corrente de oxidante consiste essencialmente de oxigênio e nitrogênio molecular. Acima de tudo preferivelmente, a corrente de oxidante é ar seco que compreende cerca de 21 por cento em moles de oxigênio molecular e cerca de 78 a cerca de 81 por cento em moles de nitrogênio. Em uma modalidade alternativa da presente invenção, a corrente de oxidante pode compreender oxigênio substancialmente puro.

Referindo-se novamente à figura 1, o reator de coluna de bolhas 20 é preferivelmente equipado com um distribuidor de refluxo 42 posicionado acima de uma superfície superior 44 do meio de reação 36. O distribuidor de refluxo 42 é operável para introduzir gotículas de uma corrente de refluxo de fase predominantemente líquida na zona de desprendimento 30 por qualquer mecanismo de formação de gotícula conhecido na técnica. Mais preferivelmente, o distribuidor de refluxo 42 produz uma aspersão de gotículas direcionada para baixo para a superfície superior 44 do meio de reação 36. Preferivelmente, esta aspersão de gotículas para baixo afeta (isto é, compromete e influencia) pelo menos cerca de 50 por cento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de desprendimento 30. Mais preferivelmente, a aspersão de gotículas afeta pelo menos cerca de 75 por cento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de

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

A corrente de refluxo de líquido introduzida no reator de coluna de bolhas 20 por meio do distribuidor de refluxo 42 preferivelmente tem aproximadamente a mesma composição do componente solvente da corrente de alimentação em fase líquida introduzida no reator de coluna de bolhas 20 por meio das entradas de alimentação 32a,b,c,d. Assim, é preferível que a corrente de refluxo de líquido compreenda um componente ácido e água. O componente ácido da corrente de refluxo é preferivelmente o ácido monocarboxílico orgânico de baixo peso molecular que tem 1-6 átomos de carbono, mais preferivelmente 2 átomos de carbono. Acima de tudo preferivelmente, o componente ácido da corrente de refluxo é ácido acético. Preferivelmente, o componente ácido constitui pelo menos cerca de 75 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 da corrente de refluxo tipicamente ter

substancialmente a mesma composição do solvente na corrente de alimentação em fase líquida, quando esta descrição referir-se ao "solvente total" introduzido no reator, tal "solvente total" deve incluir tanto a corrente de refluxo como a parte de solvente da corrente de alimentação.

- 5 Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que as correntes de alimentação, oxidante e refluxo sejam introduzidas de forma substancialmente contínua na zona de reação 28, enquanto as correntes efluentes de gás e lama são extraídas de forma substancialmente contínua da zona de reação 28. Na forma aqui usada, o
- 10 termo "de forma substancialmente contínua" deve significar por um período de pelo menos 10 horas ininterruptas por menos que 10 minutos. Durante oxidação, é preferível que o composto oxidável (por exemplo, para-xileno) seja introduzido de forma substancialmente invariável na zona de reação 28 a uma taxa de pelo menos cerca de 8.000 quilogramas por hora, mais
- 15 preferivelmente a uma taxa na faixa de cerca de 13.000 a cerca de 80.000 quilogramas por hora, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 18.000 a cerca de 50.000 quilogramas por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 22.000 a 30.000 quilogramas por hora. Embora seja em geral preferível que as vazões das correntes de alimentação, oxidante e refluxo que
- 20 chegam sejam substancialmente estacionárias, nota-se agora que uma modalidade da presente invenção contempla pulsar a corrente de alimentação, oxidante e/ou refluxo a fim de melhorar a mistura e transferência de massa. Quando as correntes de alimentação, oxidante e/ou de refluxo que chegam são introduzidas de uma maneira pulsada, é preferível que suas vazões variem em
- 25 cerca de 0 a cerca de 500 por cento em relação às vazões de estado estacionário aqui citadas, mais preferivelmente em cerca de 30 a cerca de 200 por cento de as vazões de estado estacionário aqui citadas e acima de tudo preferivelmente em 80 a 120 por cento das vazões de estado estacionário aqui citadas.

A velocidade de reação média espaço-tempo (STR) na reator de oxidação de coluna de bolhas 20 é definida como a massa do composto oxidável alimentada por unidade de volume do meio de reação 36 por unidade de tempo (por exemplo, quilogramas de para-xileno alimentado por metro cúbico por hora). Em uso convencional, uma quantidade de composto oxidável não convertida ao produto tipicamente seria subtraída de uma quantidade de composto oxidável na corrente de alimentação antes do cálculo da STR. Entretanto, conversões e rendimentos tipicamente são altos para muitos dos compostos oxidáveis aqui preferidos (por exemplo, para-xileno), e é conveniente definir o termo aqui da maneira declarada anteriormente. Por motivos de custo de capital e inventário operacional, entre outros, em geral é preferível que a reação seja conduzida com uma alta STR. Entretanto, a condução da reação a STR cada vez mais alta pode afetar a qualidade ou rendimento da oxidação parcial. O reator de coluna de bolhas 20 é particularmente usado quando a STR do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) é na faixa de cerca de 25 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 400 quilogramas por metro cúbico por hora, mais preferivelmente na faixa de cerca de 30 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 250 quilogramas por metro cúbico por hora, ainda mais preferivelmente de cerca de 35 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 150 quilogramas por metro cúbico por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 quilogramas por metro cúbico por hora a 100 quilogramas por metro cúbico por hora.

A STR de oxigênio no reator de oxidação de coluna de bolhas 20 é definida 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 motivos de custo de capital e consumo oxidativo de solvente, entre outros, em geral é preferível que a reação seja conduzida com uma alta STR de

oxigênio. Entretanto, a condução da reação a uma STR de oxigênio cada vez mais alta finalmente reduz a qualidade ou rendimento da oxidação parcial. Sem se ater à teoria, parece que esta possibilitada diz respeito à taxa de transferência de oxigênio molecular da fase gasosa para o líquido na área superficial interfacial e daí para o líquido massivo. Uma STR de oxigênio muito alta possivelmente leva a um teor de oxigênio dissolvido muito baixo na fase líquida massiva do meio de reação.

A STR de oxigênio média global é aqui definida como o peso de todo oxigênio consumido em todo o volume do meio de reação 36 por unidade de tempo (por exemplo, quilogramas de oxigênio molecular consumidos por metro cúbico por hora). Reator de coluna de bolhas 20 é particularmente usado quando a STR de oxigênio média global for na faixa de cerca de 25 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 400 quilogramas por metro cúbico por hora, mais preferivelmente na faixa de cerca de 30 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 250 quilogramas por metro cúbico por hora, ainda mais preferivelmente de cerca de 35 quilogramas por metro cúbico por hora a cerca de 150 quilogramas por metro cúbico por hora e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 quilogramas por metro cúbico por hora a 100 quilogramas por metro cúbico por hora.

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

seja a corrente de não refluxo, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5:1 a cerca de 4:1, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 2:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1.25:1 a 1.5:1.

5 Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que a corrente de oxidante seja introduzida no reator de coluna de bolhas 20 em uma quantidade que forneça oxigênio molecular que excede ligeiramente a demanda estequiométrica de oxigênio. A quantidade de oxigênio molecular em excesso exigido para melhores resultados com um composto oxidável particular afeta a economia geral da oxidação em fase
10 líquida. Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que a razão da vazão de massa da corrente de oxidante para a vazão de massa do composto orgânico oxidável (por exemplo, para-xileno) que entra no reator 20 seja mantida na faixa de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 10:1 e acima de tudo
15 preferivelmente na faixa de 2:1 a 6:1.

Referindo-se novamente à figura 1, as correntes de alimentação, oxidante e refluxo introduzidas no reator de coluna de bolhas 20 cooperativamente formam pelo menos uma parte do meio de reação multifásico 36. O meio de reação 36 é preferivelmente um meio trifásico
20 compreendendo uma fase sólida, uma fase líquida, e uma fase gasosa. Conforme mencionado anteriormente, oxidação do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) ocorre predominantemente na fase líquida do meio de reação 36. Assim, a fase líquida do meio de reação 36 compreende oxigênio dissolvido e o composto oxidável. A natureza exotérmica da reação de
25 oxidação que ocorre no reator de coluna de bolhas 20 faz com que uma parte do solvente (por exemplo, ácido acético e água) introduzido por meio das entradas de alimentação 32a,b,c,d ferva/vaporize. Assim, a fase gasosa do meio de reação 36 no reator 20 é formada basicamente de solvente evaporado e uma parte não dissolvida não reagida da corrente de oxidante. Certos

reatores de oxidação da técnica anterior empregam tubos/aletas de troca de calor para aquecer ou resfriar o meio de reação. Entretanto, tais estruturas de troca de calor podem ser indesejáveis no reator e processo inventivo aqui descritos. Assim, é preferível que o reator de coluna de bolhas 20 não inclua substancialmente nenhuma superfície que faça contato com o meio de reação 36 e apresente um fluxo de calor médio ao longo do tempo superior a 30.000 watts por metro quadrado.

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

A reação de oxidação em fase líquida realizada no reator de coluna de bolhas 20 é preferivelmente uma reação de precipitação que gera sólidos. Mais preferivelmente, a oxidação em fase líquida realizada no reator

de coluna de bolhas 20 faz com que pelo menos cerca de 10 por cento em peso do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) introduzido na zona de reação 28 formem um composto sólido (por exemplo, partículas de ácido tereftálico bruto) no meio de reação 36. Ainda mais preferivelmente, a oxidação em fase líquida faz com que pelo menos cerca de 50 por cento em peso do composto oxidável formem um composto sólido no meio de reação 36. Acima de tudo preferivelmente, a oxidação em fase líquida faz com que pelo menos 90 por cento em peso do composto oxidável formem um composto sólido no meio de reação 36. É preferível que a quantidade total de sólidos no meio de reação 36 seja maior que cerca de 3 por cento em peso com base na média ao longo do tempo e média no volume. Mais preferivelmente, a quantidade total de sólidos no meio de reação 36 é mantida na faixa de cerca de 5 a cerca de 40 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. É preferível que uma parte substancial do produto da oxidação (por exemplo, ácido tereftálico) produzido no reator de coluna de bolhas 20 esteja presente no meio de reação 36 como sólidos, ao contrário de permanecer dissolvida na fase líquida do meio de reação 36. A quantidade do produto da oxidação da fase sólida presente no meio de reação 36 é preferivelmente pelo menos cerca de 25 por cento em peso do produto da oxidação total (fase sólida e líquida) no meio de reação 36, mais preferivelmente pelo menos cerca de 75 por cento em peso do produto da oxidação total no meio de reação 36 e acima de tudo preferivelmente pelo menos 95 por cento em peso do produto da oxidação total no meio de reação 36. As faixas numéricas providas anteriormente para a quantidade de sólidos no meio de reação 36 aplicam-se a operação substancialmente de estado estacionário da coluna de bolhas 20 por um período de tempo substancialmente contínuo, não na partida, parada, ou operação subideal do reator de coluna de bolhas 20. A quantidade de sólidos no meio de reação 36 é

determinada por um método gravimétrico. Neste método gravimétrico, uma parte representativa de lama é extraída do meio de reação e pesada. Em condições que efetivamente mantêm a divisão sólido-líquido geral presente no meio de reação, líquido livre é removido da parte de sólidos por sedimentação ou filtração, efetivamente sem perda de sólidos precipitados e com menos que cerca de 10 por cento da massa de líquido inicial permanecendo com a parte de sólidos. O líquido remanescente nos sólidos é evaporado até a secura, efetivamente sem sublimação de sólidos. A parte remanescente de sólidos é pesada. A razão do peso da parte de sólidos para o peso da parte original de lama é a fração de sólidos, tipicamente expressa como uma porcentagem.

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

Referindo-se novamente à figura 1, a configuração física do reator de coluna de bolhas 20 ajuda promover uma oxidação otimizada do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) com mínima geração de

impurezas. É preferível que a seção de reação alongada 24 da carcaça do vaso 22 inclua um corpo principal substancialmente cilíndrico 46 e uma cabeça inferior 48. A extremidade superior da zona de reação 28 é definida por um plano horizontal 50 que estende-se através do topo do corpo principal cilíndrico 46. Uma extremidade inferior 52 da zona de reação 28 é definida pela superfície interna mais baixa da cabeça inferior 48. Tipicamente, a extremidade inferior 52 da zona de reação 28 fica localizada próxima abertura para saída de lama 38. Assim, a zona de reação alongada 28 definida no reator de coluna de bolhas 20 tem um comprimento máximo "L" medido da extremidade superior 50 até a extremidade inferior 52 da zona de reação 28 ao longo do eixo de alongamento do corpo principal cilíndrico 46. O comprimento "L" da zona de reação 28 é preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 100 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 20 a cerca de 75 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 25 a 50 metros. A zona de reação 28 tem um diâmetro máximo (largura) "D" que é tipicamente igual ao diâmetro interno máximo do corpo principal cilíndrico 46. O diâmetro máximo "D" da zona de reação 28 é preferivelmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 12 metros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 10 metros, ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 3,1 a cerca de 9 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 8 metros. Em uma 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.

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

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

O meio de reação 36 tem uma altura máxima "H" medida entre suas extremidades superior e inferior. A largura máxima "W" do meio de reação 36 é tipicamente igual ao diâmetro máximo "D" do corpo principal cilíndrico 46. Durante oxidação em fase líquida no reator de coluna de bolhas 20, é preferível que H seja mantida em cerca de 60 a cerca de 120 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:V na faixa de cerca de 7:1 a cerca de 25:1. Ainda mais preferivelmente, o meio de reação 36 tem uma razão H:V 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:V na faixa de 9:1 a 15:1. Em uma modalidade da invenção, L=H e D=W são tais que várias dimensões ou razões aqui apresentadas para L e D também se aplicam a H e W, e vice-versa.

As razões L:D e H:W relativamente altas providas de acordo com uma modalidade da invenção podem contribuir para diversas vantagens importantes do sistema inventivo. Conforme discutido com mais detalhes a seguir, verificou-se que maiores razões L:D e H:W, bem como certos outros recursos discutidos a seguir, podem promover gradientes verticais benéficos nas concentrações de oxigênio molecular e/ou o composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação 36. Ao contrário da sabedoria

convencional, que favoreceria um meio de reação com concentrações relativamente uniformes, verificou-se que o estagiamento vertical das concentrações do oxigênio e/ou do composto oxidável favorece uma reação de oxidação mais efetiva e econômica. A minimização das concentrações de oxigênio e composto oxidável próximas ao topo do meio de reação 36 pode ajudar a evitar a perda de oxigênio não reagido e composto oxidável não reagido através da saída de gás superior 40. Entretanto, se as concentrações de composto oxidável e oxigênio não reagido forem baixas no meio de reação 36, então a taxa e/ou seletividade de oxidação são reduzidas. Assim, é preferível que as concentrações de oxigênio molecular e/ou o composto oxidável sejam significativamente mais altas próximas à base do meio de reação 36 do que próximas ao topo do meio de reação 36.

Além do mais, altas razões L:D e H: W fazem com que a pressão na base do meio de reação 36 seja substancialmente mais alta que a pressão no topo do meio de reação 36. Este gradiente de pressão vertical é um resultado da altura e densidade do meio de reação 36. Uma vantagem deste gradiente de pressão vertical é que a elevada pressão na base do vaso favorece uma maior solubilidade do oxigênio e transferência de massa do que de outra forma seria obtido a temperaturas e colunas de pressão equiparáveis em reatores mais rasos. Assim, a reação de oxidação pode ser realizada a temperaturas mais baixas do que seria necessário em um vaso mais raso. Quando reator de coluna de bolhas 20 é usado para a oxidação parcial de para-xileno em ácido tereftálico bruto (CTA), a capacidade de operar a temperaturas de reação mais baixas com taxas de transferência de massa de oxigênio iguais ou melhores apresenta inúmeras vantagens. Por exemplo, oxidação a baixa temperatura de para-xileno reduz a quantidade de solvente queimado durante a reação. Conforme discutido com mais detalhes a seguir, oxidação a baixa temperatura também favorece a formação de pequenas partículas de CTA facilmente dissolvidas, fracamente ligadas, de grande área

superficial, que podem ser submetidas a técnicas de purificação mais econômicas do que grandes partículas de CTA densas, de baixa área superficial produzidas por processos de oxidação convencionais a altas temperaturas.

- 5 Durante oxidação em reator 20, é preferível que a temperatura média ao longo do tempo e média no volume do meio de reação 36 seja mantida na faixa de cerca de 125 a cerca de 200 °C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 140 a cerca de 180 °C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 150 a 170 °C. A pressão manométrica no topo acima do meio de
- 10 reação 36 é preferivelmente mantida na faixa de cerca de 1 a cerca de 20 bar (bar man.), mais preferivelmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 12 bar man. e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 8 bar man.. Preferivelmente, a diferença de pressão entre o topo do meio de reação 36 e a base do meio de reação 36 é na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 5 bar, mais preferivelmente a
- 15 diferença de pressão é na faixa de cerca de 0,7 a cerca de 3 bar e acima de tudo preferivelmente a diferença de pressão é 1 a 2 bar. Embora seja em geral preferível que a pressão no topo acima do meio de reação 36 seja mantida em um valor relativamente constante, uma modalidade da presente invenção contempla pulsar a pressão no topo para favorecer uma melhor mistura e/ou
- 20 transferência de massa no meio de reação 36. Quando a pressão no topo é pulsada, é preferível que as pressões pulsadas variem entre cerca de 60 a cerca de 140 por cento da pressão no topo no estado estacionário aqui citadas, mais preferivelmente entre cerca de 85 e cerca de 115 por cento da pressão no topo no estado estacionário aqui citadas e acima de tudo preferivelmente entre 95 e
- 25 105 por cento da pressão no topo no estado estacionário aqui citada.

Uma vantagem adicional da alta razão L:D da zona de reação 28 é que ela pode contribuir para um aumento na velocidade superficial média do meio de reação 36. O termo "velocidade superficial" e "velocidade superficial do gás", na forma aqui usada com referência ao meio de reação 36,

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

Referindo-se novamente à figura 1, a seção de desprendimento 26 do reator de coluna de bolhas 20 é simplesmente uma parte alargada da carcaça do vaso 22 localizada imediatamente acima da seção de reação 24. A seção de desprendimento 26 reduz a velocidade da fase gasosa que escoar para cima no reator de coluna de bolhas 20 à medida que a fase gasosa sobe acima da superfície superior 44 do meio de reação 36 e aproxima-se da saída de gás 40. Esta redução na velocidade ascendente da fase gasosa ajuda facilitar a remoção de líquidos e/ou sólidos aprisionados na fase gasosa que escoar para cima e reduz assim a perda indesejável de certos componentes presentes na fase líquida do meio de reação 36.

A seção de desprendimento 26 preferivelmente inclui uma parede de transição no geral tronco-cônica 54, uma parede lateral ampla no geral cilíndrica 56, e uma cabeça superior 58. A extremidade inferior estreita da parede de transição 54 é acoplada no topo do corpo principal cilíndrico 46 de seção de reação 24. A extremidade superior larga da parede de transição 54 é acoplada na base da parede lateral ampla 56. É preferível que a parede de transição 54 estenda-se para cima e para fora de sua extremidade inferior estreita em um ângulo na faixa de cerca de 10 a cerca de 70 graus em relação

à vertical, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 50 graus em relação à vertical e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 45 graus em relação à vertical. A parede lateral ampla 56 tem um diâmetro máximo "X" que é em geral maior que o diâmetro máximo "D" de seção de reação 24, embora, quando a parte superior de seção de reação 24 tem um menor diâmetro que o diâmetro máximo geral da seção de reação 24, então X pode ser realmente menor que D. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a razão do diâmetro da parede lateral ampla 56 para o diâmetro máximo da seção de reação 24 "X:D" é na faixa de cerca de 0,8:1 a cerca de 4:1, acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,1:1 a 2:1. A cabeça superior 58 é acoplada no topo da parede lateral ampla 56. A cabeça superior 58 é preferivelmente um elemento de cabeça no geral elíptico que define uma abertura central que permite que gás escape da zona de desprendimento 30 pela saída de gás 40. Alternativamente, a cabeça superior 58 pode ser de qualquer forma, incluindo cônica. A zona de desprendimento 30 tem uma altura máxima "Y" medida do topo 50 da zona de reação 28 até a parte mais superior da zona de desprendimento 30. A razão do comprimento da zona de reação 28 para a altura da zona de desprendimento 30 "L:Y" é preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 24:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 20:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4:1 a 16:1.

Referindo-se agora às figuras 1-5, a localização e configuração do aspersor de oxidante 34 serão agora discutidas com mais detalhes. As figuras 2 e 3 mostram que o aspersor de oxidante 34 pode incluir um elemento anular 60, um elemento transversal 62, e um par de condutos de entrada de oxidante 64a,b. Convenientemente, esses condutos de entrada de oxidante 64a,b podem entrar no vaso em uma elevação acima do elemento anular 60 e em seguida virar para baixo conforme mostrado nas figuras 2 e 3. Alternativamente, um conduto de entrada de oxidante 64a,b pode entrar no

vaso abaixo do elemento anular 60 ou aproximadamente no mesmo plano horizontal que o elemento anular 60. Cada conduto de entrada de oxidante 64a,b inclui uma primeira extremidade acoplada a uma respectiva entrada de oxidante 66a,b formada na carcaça do vaso 22 e uma segunda extremidade acoplada fluidicamente no elemento anular 60. O elemento anular 60 é preferivelmente formado de condutos, mais preferivelmente de uma pluralidade de seções de conduto retas e acima de tudo preferivelmente uma pluralidade de seções de tubos retas, acopladas rigidamente uma na outra para formar um anel poligonal tubular. Preferivelmente, o elemento anular 60 é formado de pelo menos 3 seções de tubos retas, mais preferivelmente 6 a 10 seções de tubos e acima de tudo preferivelmente 8 seções de tubos. Dessa maneira, quando o elemento anular 60 é formado de 8 seções de tubos, ele tem uma configuração no geral octogonal. O elemento transversal 62 é preferivelmente formado de uma seção de tubos substancialmente reta que é acoplada fluidicamente nas seções de tubos opostas, e estende-se diagonalmente entre as mesmas, do elemento anular 60. A seção de tubos usada para o elemento transversal 62 preferivelmente tem substancialmente o mesmo diâmetro das seções de tubos usadas para formar o elemento anular 60. É preferível que as seções de tubos que constituem os condutos de entrada de oxidante 64a,b, elemento anular 60, e elemento transversal 62 tenham um diâmetro nominal maior que cerca de 0,1 metro, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 2 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,25 a 1 metro. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 3, o elemento anular 60 e o elemento transversal 62 apresentam cada qual uma pluralidade de aberturas superiores de oxidante 68 para descarregar a corrente de oxidante para cima na zona de reação 28. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 4, o elemento anular 60 e/ou o elemento transversal 62 podem apresentar uma ou mais aberturas inferiores de oxidante 70 para descarregar a corrente de oxidante para baixo na zona de reação 28. Aberturas

inferiores de oxidante 70 podem também ser usadas para descarregar líquidos e/ou sólidos que podem penetrar no elemento anular 60 e/ou elemento transversal 62. A fim de impedir que sólidos acumulem-se dentro do aspersor de oxidante 34, uma corrente de líquido pode passar contínua ou periodicamente pelo aspersor 34 para lavar qualquer sólido acumulado.

Referindo-se novamente às figuras 1-4, durante a oxidação no reator de coluna de bolhas 20, correntes de oxidantes são forçadas pela entrada de oxidantes 66a,b e nos condutos de entrada de oxidante 64a,b, respectivamente. As correntes de oxidantes são então transportadas via condutos de entrada de oxidante 64a,b para o elemento anular 60. Uma vez que a corrente de oxidante entra no elemento anular 60, a corrente de oxidante é distribuída por todos os volumes internos do elemento anular 60 e do elemento transversal 62. A corrente de oxidante é então forçada para fora do aspersor de oxidante 34 e para a zona de reação 28 pelas aberturas de oxidante superiores e inferiores 68, 70 do elemento anular 60 e do elemento transversal 62.

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

Em uma modalidade da presente invenção, o aspersor de oxidante 34 tem pelo menos cerca de 20 aberturas superiores de oxidante 68 formadas nele. Mais preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa

de cerca de 40 a cerca de 800 aberturas superiores de oxidante formadas nele. Acima de tudo preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa de 60 a 400 aberturas superiores de oxidante 68 formadas nele. O aspersor de oxidante 34 preferivelmente tem pelo menos cerca de 1 abertura inferior de oxidante 70 formada nele. Mais preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa de cerca de 2 a cerca de 40 aberturas inferiores de oxidante 70 formadas nele. Acima de tudo preferivelmente, o aspersor de oxidante 34 tem na faixa de 8 a 20 aberturas inferiores de oxidante 70 formadas nele. A razão do número das aberturas superiores de oxidante 68 para aberturas inferiores de oxidante 70 no aspersor de oxidante 34 é preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 100:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5:1 a cerca de 25:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 8:1 a 15:1. Os diâmetros substancialmente de todas as aberturas superiores e inferiores de oxidante 68, 70 são de preferência substancialmente os mesmos, para que a razão da vazão volumétrica da corrente de oxidante para fora das aberturas superiores e inferiores 68, 70 sejam substancialmente as mesmas das razões, dadas anteriormente, para o número relativo das aberturas superiores e inferiores de oxidante 68, 70.

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

de 10 a cerca de 45 graus e acima de tudo preferivelmente na faixa de 15 a 30 graus. Tal como para as aberturas inferiores de oxidante 70, é preferível que substancialmente todas as aberturas inferiores de oxidante 70 fiquem localizadas próximas à parte mais da base do elemento anular 60 e/ou elemento transversal 62. Assim, qualquer líquido e/ou sólido que possa ter entrado não intencionalmente no aspensor de oxidante 34 pode ser facilmente descarregado do aspensor de oxidante 34 pelas aberturas inferiores de oxidante 70. Preferivelmente, as aberturas inferiores de oxidante 70 descarregam uma corrente de oxidante para baixo em um ângulo substancialmente vertical. Com propósitos desta descrição, uma abertura superior de oxidante pode ser qualquer abertura que descarregue uma corrente de oxidante em uma direção no geral para cima (isto é, em um ângulo acima da horizontal), e uma abertura inferior de oxidante pode ser qualquer abertura que descarregue uma corrente de oxidante em uma direção no geral para baixo (isto é, em um ângulo abaixo da horizontal).

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

Verificou-se que a minimização da quantidade de zonas não

aeradas em um meio de reação submetido a oxidação em um reator de coluna de bolhas pode minimizar a geração de certos tipos de impurezas indesejáveis. Zonas não aeradas de um meio de reação contêm relativamente poucas bolhas oxidantes. Este pequeno volume de bolhas oxidantes reduz a quantidade de oxigênio molecular para dissolução na fase líquida do meio de reação. Assim, a fase líquida em uma zona não aerada do meio de reação tem concentração de oxigênio molecular relativamente baixa. Essas zonas não aeradas desnutridas em oxigênio do meio de reação têm a tendência de promover reações laterais, em vez de a reação de oxidação desejada. Por exemplo, quando para-xileno é parcialmente oxidado para formar ácido tereftálico, a disponibilidade insuficiente de oxigênio 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, a oxidação em fase líquida é realizada a um reator de coluna de bolhas configurado e operado de uma maneira tal que a fração volumétrica do meio de reação com baixos valores de retenção de gás seja minimizada. Esta minimização de zonas não aeradas pode ser quantificada dividindo teoricamente todo o volume do meio de reação em 2.000 fatias horizontais discretas de volume uniforme. Com a exceção das fatias horizontais mais altas e mais baixa, cada fatia horizontal é um volume discreto delimitado nos seus lados pela parede lateral do reator e delimitado no seu topo e base por planos horizontais imaginários. A fatia horizontal mais alta é delimitada na sua base por um plano horizontal imaginário e no seu topo pela superfície superior do meio de reação. A fatia horizontal mais baixa é delimitada no seu topo por um plano horizontal imaginário e na sua base pela extremidade inferior do vaso. Uma vez que o meio de reação tenha sido dividido teoricamente em 2.000

fatias horizontais discretas de mesmo volume, a retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume de cada fatia horizontal pode ser determinada. Quando este método de quantificar a quantidade de zonas não aeradas é empregado, é preferível que o número de fatias horizontais com a retenção de gás média ao longo do tempo e média no volume menor que 0,1 seja menor que 30, mais preferivelmente menor que 15, ainda mais preferivelmente menor que 6, até mesmo mais preferivelmente menor que 4 e acima de tudo preferivelmente menor que 2. É preferível que o número de fatias horizontais com uma retenção de gás menor que 0,2 seja menor que 80, mais preferivelmente menor que 40, ainda mais preferivelmente menor que 20, até mesmo mais preferivelmente menor que 12 e acima de tudo preferivelmente menor que 5. É preferível que o número de fatias horizontais com uma retenção de gás menor que 0,3 seja menor que 120, mais preferivelmente menor que 80, ainda mais preferivelmente menor que 40, até mesmo mais preferivelmente menor que 20 e acima de tudo preferivelmente menor que 15.

Referindo-se novamente às figuras 1 e 2, verificou-se que o posicionamento do aspersor de oxidante 34 inferior na zona de reação 28 proporciona diversas vantagens, incluindo redução da quantidade de zonas não aeradas no meio de reação 36. Dada uma altura "H" do meio de reação 36, um comprimento "L" da zona de reação 28 e um diâmetro máximo "D" da zona de reação 28, é preferível que a maior parte (isto é, >50 por cento em peso) da corrente de oxidante seja introduzida na zona de reação 28 acerca de $0,025H$, $0,022L$ e/ou $0,25 D$ da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, uma grande parte da corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28 acerca de $0,02H$, $0,018L$ e/ou $0,2D$ da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, uma grande parte da corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28 em $0,015H$, $0,013L$ e/ou $0,15D$ da extremidade inferior 52 da zona de reação

28.

Na modalidade ilustrada na figura 2, a distância vertical " Y_1 " entre extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e a saída das aberturas superiores de oxidante 68 do aspersor de oxidante 34 é menor que cerca de 0,25H, 0,022L e/ou 0,2D, para que substancialmente toda a corrente de oxidante entre na zona de reação 28 acerca de 0,25H, 0,022L e/ou 0,25D da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, Y_1 é menor que cerca de 0,02H, 0,018L e/ou 0,2D. Acima de tudo preferivelmente, Y_1 é menor que 0,015H, 0,013L e/ou 0,15D, mas mais de 0,005H, 0,004L e/ou 0,06D. A figura 2 ilustra uma linha tangente 72 na localização onde a borda inferior do corpo principal cilíndrico 46 da carcaça do vaso 22 une-se com borda superior da cabeça inferior elíptica 48 da carcaça do vaso 22. Alternativamente, a cabeça inferior 48 pode ser de qualquer forma, incluindo cônica, e a linha tangente é ainda definida como a borda inferior do corpo principal cilíndrico 46. A distância vertical " Y_2 " entre a linha tangente 72 e o topo do aspersor de oxidante 34 é preferivelmente pelo menos cerca de 0,0012H, 0,001L e/ou 0,01D; 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 0,1D. A distância vertical " Y_3 " entre a extremidade inferior 52 da zona de reação 28 e a saída das aberturas inferiores de oxidante 70 do aspersor de oxidante 34 é preferivelmente menor que cerca de 0,015H, 0,013L e/ou 0,15D; mais preferivelmente menor que cerca de 0,012H, 0,01L e/ou 0,1D; e acima de tudo preferivelmente menor que 0,01H, 0,008L e/ou 0,075D, mas mais de 0,003H, 0,002L e/ou 0,025D.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, as aberturas que descarregam a corrente de oxidante e a corrente de alimentação na zona de reação são configuradas para que a quantidade (em peso) do oxidante ou corrente de alimentação, descarregada por uma abertura seja diretamente proporcional à área aberta da abertura. Assim, por exemplo, se 50

porcento da área aberta acumulada definida por todas as aberturas de oxidante ficarem localizados em $0,15D$ da base da zona de reação, então 50 por cento em peso da corrente de oxidante entra na zona de reação em $0,15D$ da base da zona de reação e vice-versa.

5 Além das vantagens providas pela minimização das zonas não aeradas (isto é, zonas com baixa retenção de gás) no meio de reação 36, verificou-se que a oxidação pode ser intensificada pela maximização da retenção de gás de todo o meio de reação 36. O meio de reação 36 preferivelmente tem retenção de gás média ao longo do tempo e média no
10 volume de pelo menos cerca de 0,4, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 0,9 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,65 a 0,85. Diversos atributos físicos e operacionais do reator de coluna de bolhas 20 contribuem para a alta retenção de gás supradiscutida. Por exemplo, para um dado tamanho do reator e fluxo de corrente de oxidante, a alta razão $L:D$ da
15 zona de reação 28 produz um menor diâmetro que aumenta a velocidade superficial no meio de reação 36 que, por sua vez, aumenta a retenção de gás. Adicionalmente, sabe-se que o verdadeiro diâmetro da coluna de bolhas e a razão $L:D$ influenciam na retenção de gás média, mesmo para uma dada velocidade superficial constante. Além do mais, a minimização de zonas não
20 aeradas, particularmente na base da zona de reação 28, contribui para um maior valor de retenção de gás. Adicionalmente, a pressão no topo e a configuração mecânica do reator de coluna de bolhas podem afetar a estabilidade operacional a altas velocidades superficiais e os valores de retenção de gás aqui revelados.

25 Além disso, os inventores verificaram a importância da operação com uma pressão no topo otimizada para obter maior retenção de gás e maior transferência de massa. Pode-se perceber que a operação com uma menor pressão no topo, que reduz a solubilidade de oxigênio molecular de acordo com o efeito da lei de Henry, reduziria a taxa de transferência de

massa de oxigênio molecular de gás para líquido. Em um vaso agitado mecanicamente, isto é tipicamente o caso, em virtude de níveis de aeração e taxa de transferência de massas serem governados pelo desenho do agitador e a pressão no topo. Entretanto, em um reator de coluna de bolhas de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, verificou-se como usar uma menor pressão no topo para fazer com que uma dada massa de corrente de oxidante em fase gasosa ocupe mais volume, aumentando a velocidade superficial no meio de reação 36 e por sua vez aumentando a retenção de gás e a taxa de transferência de oxigênio molecular.

O equilíbrio entre coalescência e quebra de bolha é um fenômeno extremamente complicado, levando, por um lado, à tendência de formação de espuma, que reduz as taxas de circulação interna da fase líquida e que pode exigir zonas de descarga excessivamente grandes e, por outro lado, a uma tendência de menos bolhas, muito grandes, que dão uma menor retenção de gás e menor taxa de transferência de massa da corrente de oxidante para a fase líquida. No que diz respeito à fase líquida, sabe-se que sua composição, densidade, viscosidade e tensão superficial, entre outros fatores interagem de uma maneira muito complicada para produzir resultados muito complicados, mesmo na ausência de uma fase sólida. Por exemplo, pesquisadores de laboratório observaram que é útil fazer a qualificação se a "água" é água de torneira, água destilada ou água deionizada, quando reporta-se ou avalia-se observações de colunas de bolhas de água-ar até mesmo simples. Para misturas complexas na fase líquida e para a adição de uma fase sólida, o grau de complexidade aumenta ainda mais. As irregularidades superficiais de partículas de sólidos individuais, o tamanho médio de sólidos, a distribuição de tamanho de partícula, a quantidade de sólidos em relação à fase líquida, e a capacidade de o líquido molhar a superfície do sólido, entre outras coisas, são todos importantes nas suas interações com a fase líquida e a corrente de oxidante no estabelecimento de qual comportamento da formação

de bolhas e padrões de fluxo convectivo natural resultará.

Assim, a capacidade de o reator de coluna de bolhas funcionar a contento com altas velocidades superficiais e alta retenção de gás aqui reveladas depende, por exemplo, de uma seleção apropriada de: (1) a
5 composição da fase líquida do meio de reação; (2) a quantidade e tipo de sólidos precipitados, ambas as quais podem ser ajustadas pelas condições de reação; (3) a quantidade de corrente de oxidante alimentada ao reator; (4) a pressão no topo, que afeta o fluxo volumétrico de corrente de oxidante, a estabilidade das bolhas, e, por meio do balanço de energia, a temperatura de
10 reação; (5) a própria temperatura de reação, que afeta as propriedades fluídicas, as propriedades dos sólidos precipitados, e volume específico da corrente de oxidante; e (6) os detalhes geométricos e mecânicos do vaso de reação, incluindo a razão L:D.

Referindo-se novamente à figura 1, verificou-se que a melhor
15 distribuição do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) no meio de reação 36 pode ser provida introduzindo-se a corrente de alimentação em fase líquida na zona de reação 28 em múltiplas localizações verticalmente espaçadas. Preferivelmente, a corrente de alimentação em fase líquida é introduzida na zona de reação 28 por meio de pelo menos 3 aberturas de
20 alimentação, mais preferivelmente pelo menos 4 aberturas de alimentação. Na forma aqui usada, o termo "aberturas de alimentação" deve denotar aberturas onde a corrente de alimentação em fase líquida é descarregada na zona de reação 28 para misturar com meio de reação 36. É preferível que pelo menos 2 das aberturas de alimentação sejam verticalmente espaçadas uma da outra
25 em pelo menos cerca de $0,5 D$, mais preferivelmente pelo menos cerca de $1,5D$ e acima de tudo preferivelmente pelo menos $3D$. Entretanto, é preferível que a abertura de alimentação mais alta seja verticalmente espaçada da abertura de oxidante mais baixa não mais que cerca de $0,75H_5$, $0,65L$ e/ou $8D$; mais preferivelmente não mais que cerca de $0,5H$, $0,4L$ e/ou $5D$; e acima

de tudo preferivelmente não mais de 0,4H, 0,35L e/ou 4D.

Embora seja desejável introduzir a corrente de alimentação em fase líquida em múltiplas localizações verticais, verificou-se também que a melhor distribuição do composto oxidável no meio de reação 36 é provida se a maior parte da corrente de alimentação em fase líquida for introduzida na metade inferior do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento em peso corrente de alimentação em fase líquida são introduzidos na metade inferior do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos 90 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida são introduzidos metade inferior do meio de reação 36 e/ou zona de reação 28. Além do mais, é preferível que pelo menos cerca de 30 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida sejam introduzidos na zona de reação 28 em cerca de 1,5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28. Esta localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28 é tipicamente na base do aspersor de oxidante; entretanto, uma variedade de configurações alternativas para introduzir a corrente de oxidante na zona de reação 28 é contemplada por uma modalidade preferida da presente invenção. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento em peso da alimentação em fase líquida são introduzidos em cerca de 2,5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida são introduzidos em cerca de 5D da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28.

Cada abertura de alimentação define uma área aberta através da qual a alimentação é descarregada. É preferível que pelo menos cerca de 30 por cento da área aberta acumulada de todas as entradas de alimentação

fiquem localizadas em cerca de $1,5 D$ da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento da área aberta acumulada de todas as entradas de alimentação ficam localizadas em cerca de $2,5D$ da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante são introduzidos na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento da área aberta acumulada de todas as entradas de alimentação ficam localizadas em cerca de $5D$ da localização vertical mais baixa onde a corrente de oxidante é introduzida na zona de reação 28.

Referindo-se novamente à figura 1, em uma modalidade da presente invenção, as entradas de alimentação 32a,b,c,d são simplesmente uma série de aberturas alinhadas verticalmente ao longo de um lado da carcaça do vaso 22. Essas aberturas de alimentação preferivelmente têm diâmetros substancialmente similares de menos que cerca de 7 centímetros, 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. O reator de coluna de bolhas 20 é preferivelmente equipado com um sistema para controlar a vazão da corrente de alimentação em fase líquida para fora de cada abertura de alimentação. Tal sistema de controle preferivelmente inclui uma válvula de controle de fluxo individual 74a,b,c,d para cada respectiva entrada de alimentação 32a,b,c,d. Além do mais, é preferível que o reator de coluna de bolhas 20 seja equipado com um sistema de controle de fluxo que permite que pelo menos uma parte da corrente de alimentação em fase líquida seja introduzida na zona de reação 28 a uma elevada velocidade superficial de entrada de pelo menos cerca de 2 metros por segundo, 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. Na forma aqui usada, o termo "velocidade superficial de entrada" denota vazão volumétrica média ao longo

do tempo da corrente de alimentação para fora da abertura de alimentação dividida pela área da abertura de alimentação. Preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento em peso da corrente de alimentação são introduzidos na zona de reação 28 a uma elevada velocidade superficial de entrada. Acima de tudo preferivelmente, substancialmente toda a corrente de alimentação é introduzida na zona de reação 28 a uma elevada velocidade superficial de entrada.

Referindo-se agora à figuras 6-7, está ilustrado um sistema alternativo para introduzir a corrente de alimentação em fase líquida na zona de reação 28. Nesta modalidade, a corrente de alimentação é introduzida na zona de reação 28 em quatro diferentes elevações. 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 no respectivo conduto de inserção 86,88, que estende-se 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. As aberturas de alimentação 87, 89 preferivelmente têm diâmetros substancialmente similares de menos que cerca de 7 centímetros, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,25 a cerca de 5 centímetros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,4 a 2 centímetros. É preferível que as aberturas de alimentação 87, 89 de cada sistema de distribuição de alimentação 76a,b,c,d sejam diametralmente opostas de maneira a introduzir a corrente de alimentação na zona de reação 28 em direções opostas. Adicionalmente, é preferível que as aberturas de alimentação diametralmente opostas 86, 88 dos sistemas de distribuição de alimentação adjacentes 16 sejam orientadas 90 graus de rotação umas em relação às outras. Em operação, a corrente de alimentação em fase líquida é carregada no conduto de alimentação principal 78 e subsequenteiramente entra

no coletor 80. O coletor 80 distribui a corrente de alimentação uniformemente para introdução simultânea em lados opostos do reator 20 pelas aberturas de alimentação 87, 89.

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

As figuras 9-11 ilustram um sistema de distribuição de
15 alimentação alternativo 100. O sistema de distribuição de alimentação 100 introduz a corrente de alimentação em fase líquida em uma pluralidade de localizações espaçadas verticalmente e espaçadas lateralmente sem exigir múltiplas penetrações da parede lateral do reator de coluna de bolhas 20. O sistema de introdução de alimentação 100 em geral inclui um único conduto de entrada 102, um tubo de comunicação 104, uma pluralidade de tubos de
20 distribuição vertical 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 acoplado fluidicamente no tubo de comunicação 104. O tubo de
25 comunicação 104 distribui a corrente de alimentação recebida do conduto de entrada 102 uniformemente entre tubos de distribuição vertical 106. Cada tubo de distribuição 106 tem uma pluralidade de aberturas de alimentação espaçadas verticalmente 112a,b,c,d para descarregar a corrente de alimentação na zona de reação 28. O mecanismo de suporte lateral 108 é

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

Verificou-se que os padrões de fluxo do meio de reação em muitos reatores de coluna de bolhas podem permitir distribuição azimutal diferente do composto oxidável no meio de reação, especialmente quando o composto oxidável é basicamente introduzido ao longo de um lado do meio de reação. Na forma aqui usada, o termo "azimutal" deve denotar um ângulo ou espaçamento em torno do eixo vertical de alongamento da zona de reação. Na forma aqui usada, "vertical" deve significar em 45° ou em relação à vertical. Em uma modalidade da presente invenção, a corrente de alimentação contendo o composto oxidável (por exemplo, para-xileno) é introduzida na zona de reação por meio de uma pluralidade de aberturas de alimentação espaçadas azimutalmente. Essas aberturas de alimentação espaçadas azimutalmente podem ajudar impedir regiões de concentrações de composto oxidável excessivamente altas e excessivamente baixas no meio de reação. Os vários sistemas de introdução de alimentação ilustrados nas figuras 6-11 são exemplos de sistemas que fornecem espaçamento azimutal adequado das aberturas de alimentação.

Referindo-se novamente à figura 7, a fim de quantificar a

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

Em uma modalidade preferida da presente invenção, não mais que cerca de 80 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação pelas aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Mais preferivelmente, não mais que cerca de 60 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação pelas aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Acima de tudo preferivelmente, não mais de 40 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação pelas aberturas de alimentação que podem ser localizadas em um único quadrante azimutal. Esses parâmetros para distribuição azimutal do composto oxidável são medidos quando os quadrantes azimutais são orientados azimutalmente de maneira tal que a máxima quantidade possível de composto oxidável seja descarregada em um dos quadrantes azimutais. Por exemplo, se toda a corrente de alimentação for descarregada no meio de reação por meio de duas aberturas de alimentação que são separadas azimutalmente uma da outra 89

graus, com propósitos de determinação da distribuição azimutal em quatro quadrantes azimutais, 100 por cento em peso da corrente de alimentação são descarregados no meio de reação em um único quadrante azimutal em virtude de os quadrantes azimutais poderem ser orientados azimutalmente de uma maneira tal que ambas as aberturas de alimentação fiquem localizadas em um único quadrante azimutal.

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

Referindo-se novamente à figura 7, a zona de alimentação radial preferida "FZ" pode tomar a forma de um cilindro vertical teórico centralizado na zona de reação 28 e com um diâmetro externo " D_o " de $0,9D$, onde " D " é o diâmetro da zona de reação 28. Assim, um espaço anular externo "OA" com uma espessura de $0,05D$ é definida entre a zona de alimentação radial preferida FZ e o lado de dentro da parede lateral que define zona de reação 28. É preferível que pouco ou nada do composto oxidável seja introduzido na zona de reação 28 pelas aberturas de alimentação localizadas neste espaço anular externo OA.

Em uma outra modalidade, é preferível que pouco ou nada do composto oxidável seja introduzido no centro da zona de reação 28. Assim, conforme ilustrado na figura 8, a zona de alimentação radial preferida FZ

pode tomar a forma de um espaço anular vertical teórico centralizado na zona de reação 28, com um diâmetro externo D_o de $0,9D$, e com um diâmetro interno D_i de $0,2D$. Assim, nesta modalidade, um cilindro interno IC com um diâmetro de $0,2D$ é "recortado" do centro da zona de alimentação radial preferida FZ. É preferível que pouco ou nada do composto oxidável seja introduzido na zona de reação 28 pelas aberturas de alimentação localizadas neste cilindro interno IC.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, uma parte substancial do composto oxidável é introduzida no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida, independente se a zona de alimentação radial preferida tem a forma cilíndrica ou anular supradescrita. Mais preferivelmente, pelo menos cerca de 25 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida. Ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 50 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos 75 por cento em peso do composto oxidável são descarregados no meio de reação 36 pelas aberturas de alimentação localizadas na zona de alimentação radial preferida.

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

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

Conforme talvez mais bem ilustrado nas figuras 14 e 15, a parte inferior do anel do aspensor de oxidante 202 apresenta uma pluralidade de aberturas de oxidante 208. As aberturas de oxidante 208 são preferivelmente configuradas de maneira tal que pelo menos cerca de 1 por cento da área aberta total definida pelas aberturas de oxidante 208 fique localizado abaixo da linha de centro 210 (figura 15) do elemento anular 202, onde a linha de centro 210 fica localizada na elevação do centróide volumétrico do elemento anular 202. Mais preferivelmente, pelo menos cerca de 5 por cento da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 ficam localizados abaixo da linha de centro 210, com pelo menos cerca de 2 por cento da área aberta total sendo definidos por aberturas 208 que descarregam a corrente de oxidante em uma direção em geral descendente em cerca de 30 graus em relação à vertical. Ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 20 por cento da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 ficam localizados abaixo da linha de centro 210, com pelo menos cerca de 10 por cento da área aberta total sendo definidos por aberturas 208 que descarregam a corrente de oxidante em uma direção em geral descendente em 30 graus com relação à vertical. Acima de tudo preferivelmente, pelo menos cerca de 75 por cento da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 ficam localizados abaixo da linha de

centro 210, com pelo menos cerca de 40 por cento da área aberta total sendo definida por aberturas 208 que descarregam a corrente de oxidante em uma direção em geral descendente em 30 graus em relação à vertical. A fração da área aberta total definida por todas as aberturas de oxidante 208 que ficam localizadas acima da linha de centro 210 é preferivelmente menor que cerca de 75 por cento, mais preferivelmente menor que cerca de 50 por cento, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 25 por cento e acima de tudo preferivelmente menor que 5 por cento.

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

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

número total de aberturas de oxidante 208 é na faixa de cerca de 20 a cerca de 200 e acima de tudo preferivelmente o número total de aberturas de oxidante 208 é na faixa de 40 a 100.

Embora as figuras 12-15 ilustrem uma configuração bastante específica do aspensor de oxidante 200, nota-se agora que uma variedade de configurações do aspensor de oxidante pode ser empregada para se alcançarem as vantagens aqui descritas. Por exemplo, o aspensor de oxidante não precisa necessariamente ter a configuração octogonal do elemento anular ilustrada nas figuras 12-13. Em vez disso, é possível que o aspensor de oxidante seja formado de qualquer configuração de conduto(s) de fluxo que empregue uma pluralidade de aberturas separadas para descarregar a corrente de oxidante. O tamanho, número e direção de descarga das aberturas de oxidante no conduto de fluxo são preferivelmente na faixa estabelecida anteriormente. Adicionalmente, o aspensor de oxidante é preferivelmente configurado para fornecer a distribuição azimutal e radial de oxigênio molecular supradescrita.

Independente da configuração específica do aspensor de oxidante, é preferível que o aspensor de oxidante seja fisicamente configurado e operado de uma maneira que minimize a queda de pressão associada com a descarga da corrente de oxidante para fora do(s) conduto(s) de fluxo, pelas aberturas de oxidante e na zona de reação. Tal queda de pressão é calculada como a pressão estática média ao longo do tempo da corrente de oxidante dentro do conduto de fluxo na entradas de oxidante 66a,b do aspensor de oxidante menos a pressão estática média ao longo do tempo na zona de reação na elevação onde a metade da corrente de oxidante é introduzida acima dessa localização vertical, e a metade da corrente de oxidante é introduzida abaixo dessa localização vertical. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a queda de pressão média ao longo do tempo associada com a descarga da corrente de oxidante pelo aspensor de oxidante é menor que cerca

de 0,3 megapascal (MPa), mais preferivelmente menor que cerca de 0,2 MPa, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,1 MPa e acima de tudo preferivelmente menor que 0,05 MPa. Sob condições operacionais preferidas do reator de coluna de bolhas aqui descrito, a pressão da corrente de oxidante dentro do(s) conduto(s) de fluxo do aspensor de oxidante é preferivelmente na faixa de cerca de 0,35 a cerca de 1 MPa, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,45 a cerca de 0,85 MPa e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,5 a 0,7 MPa.

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

Em uma modalidade da presente invenção, uma parte significativa do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) pode ser introduzida na zona de reação através do aspensor de oxidante. Em uma configuração como essa, é preferível que o composto oxidável e o oxigênio molecular sejam descarregados pelo aspensor de oxidante pelas mesmas

aberturas no aspersor de oxidante. Conforme notado antes, o composto oxidável é tipicamente um líquido na CNTP. Portanto, nesta modalidade, uma corrente bifásica podem ser descarregada pelo aspersor de oxidante, com a fase líquida compreendendo o composto oxidável e a fase gasosa compreendendo o oxigênio molecular. Entretanto, deve-se perceber que pelo menos uma parte do composto oxidável pode estar em um estado gasoso quando descarregado pelo aspersor de oxidante. Em uma modalidade, a fase líquida descarregada pelo aspersor de oxidante é formada predominantemente do composto oxidável. Em uma outra modalidade, a fase líquida descarregada pelo aspersor de oxidante tem substancialmente a mesma composição da corrente de alimentação, conforme descrito anteriormente. Quando a fase líquida descarregada pelo aspersor de oxidante tem substancialmente a mesma composição da corrente de alimentação, tal fase líquida pode compreender um solvente e/ou um sistema catalítico em quantidades e razões supradescritas com referência à composição da corrente de alimentação.

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

composto oxidável sejam introduzidos na zona de reação por meio do mesmo aspersor de oxidante. Quando uma parte significativa do composto oxidável são introduzidos na zona de reação por meio do aspersor de oxidante, é preferível que um ou mais dispositivos de detecção de temperatura (por exemplo, termopares) fiquem dispostos no aspersor de oxidante. Esses sensores de temperatura podem ser empregados para ajudar certificar que a temperatura no aspersor de oxidante não fica perigosamente alta.

Referindo-se agora às figuras 16-18, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um vaso de desaeração interna 300 disposto na base da zona de reação 28 próxima à saída de lama 38. Verificou-se que reações adversas formadoras de impurezas ocorrem a uma velocidade relativamente alta durante desaeração do meio de reação 36. Na forma aqui usada, "desaeração" deve denotar o desencaixe da fase gasosa do meio de reação multifásico. Quando o meio de reação 36 é altamente aerado (retenção de gás $>0,3$), a formação de impurezas é mínima. Quando o meio de reação 36 não é altamente aerado (retenção de gás $<0,01$), a formação de impurezas é também mínima. Entretanto, quando meio de reação é parcialmente aerado (retenção de gás $0,01-0,3$), reações adversas indesejadas são promovidas, e mais impurezas são geradas. O vaso de desaeração 300 aborda este e outros problemas minimizando o volume do meio de reação 36 em um estado parcialmente aerado, e minimizando o tempo que leva para desaerar o meio de reação 36. Uma lama substancialmente desaerada é produzida pela base do vaso de desaeração 300 e sai do reator 20 pela saída de lama 38. A lama substancialmente desaerada preferivelmente contém menos que cerca de 5 por cento em volume de fase gasosa, mais preferivelmente menos que cerca de 2 por cento em volume de fase gasosa e acima de tudo preferivelmente menos que 1 por cento em volume de fase gasosa.

Na figura 16, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um controlador de nível 302 e uma válvula de controle de fluxo

304. O controlador de nível 302 e a válvula de controle de fluxo 304 cooperam para manter o meio de reação 36 a uma elevação substancialmente constante na zona de reação 28. O controlador de nível 302 é operável para detectar (por exemplo, detectando o nível de pressão diferencial ou detectando o nível nuclear) a elevação de superfície superior 44 do meio de reação 36 e gerar um sinal de controle 306 em resposta à elevação do meio de reação 36. A válvula de controle de fluxo 304 recebe sinal de controle 306 e ajusta a vazão de uma lama pelo conduto de saída de lama 308. Assim, a vazão da lama na saída de lama 38 pode variar entre uma vazão volumétrica de lama máxima (F_{\max}) quando a elevação do meio de reação 36 é muito alta e uma vazão volumétrica de lama mínima (F_{\min}) quando a elevação do meio de reação 36 é muito baixa.

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

Referindo-se agora às figuras 17 e 18, vaso de desaeração 300 inclui a parede lateral em geral vertical 308 que define a zona de desaeração 312 entre ela. Preferivelmente, a parede lateral 308 estende-se para cima em cerca de 30 graus em relação à vertical, mais preferivelmente em cerca de 10 graus em relação à vertical. Acima de tudo preferivelmente, a parede lateral 308 é substancialmente vertical. A zona de desaeração 312 é separada da zona

de reação 28 e tem altura "h" e um diâmetro "d". Uma extremidade superior 310 da parede lateral 308 é aberta de maneira a receber meio de reação da zona de reação 28 no volume interno 312. A extremidade inferior da parede lateral 308 é fluidicamente acoplada na saída de lama 38 por meio de uma seção de transição 314. Em certos casos, tais como quando a abertura de saída de lama 38 é grande, ou quando o diâmetro "d" da parede lateral 308 é pequeno, a seção de transição 314 pode ser eliminada. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 18, o vaso de desaeração 300 pode também incluir um dispositivo antiturbilhonamento 316 disposto na zona de desaeração 312. O dispositivo antiturbilhonamento 316 pode ser qualquer estrutura operável para inibir a formação de vórtices à medida que as fases sólida e líquida escoam para baixo em direção à saída de lama 38.

A fim de permitir o devido desprendimento da fase gasosa das fases sólida e líquida no vaso de desaeração 300, a altura "h" e a área seccional transversal horizontal da zona de desaeração interna 312 são cuidadosamente selecionadas. A altura "h" e a área seccional transversal horizontal da zona de desaeração interna 312 devem proporcionar uma distância e tempo suficientes para que, mesmo quando a máxima quantidade de lama estiver sendo extraída (isto é, quando lama estiver sendo extraída a F_{\max}), substancialmente todo o volume de bolhas de gás pode subir nas fases sólida e líquida antes que as bolhas de gás atinjam a saída inferior do vaso de desaeração 300. Assim, é preferível que a área seccional transversal da zona de desaeração 312 seja tal que a máxima velocidade descendente ($V_{d\max}$) das fases líquida e sólida através da zona de desaeração 312 seja substancialmente menor que a velocidade de subida natural (V_u) das bolhas da fase gasosa através das fases líquida e sólida. A máxima velocidade descendente ($V_{d\max}$) das fases líquida e sólida através da zona de desaeração 312 ocorre na máxima vazão volumétrica de lama (F_{\max}), discutida anteriormente. A velocidade de subida natural (V_u) das bolhas de gás através das fases líquida e

sólida varia dependendo do tamanho das bolhas; entretanto, a velocidade de subida natural ($V_{u0,5}$) de bolhas de gás de 0,5 centímetro de diâmetro através das fases líquida e sólida pode ser usada como um valor de corte, em virtude de substancialmente todo o volume de bolhas inicialmente no meio de reação 36 sem em geral maior que 0,5 centímetros. Preferivelmente, a área seccional transversal da zona de desaeração 312 é de maneira tal que V_{dmax} seja menor que cerca de 75 por cento de $V_{u0,5}$, mais preferivelmente V_{dmax} é menor que cerca de 40 por cento de $V_{u0,5}$, acima de tudo preferivelmente V_{dmax} é menor que 20 por cento de $V_{u0,5}$.

A velocidade descendente das fases líquida e sólida na zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 é calculada como a vazão volumétrica da lama desaerada através da saída de lama 38 dividida pela área seccional transversal mínima da zona de desaeração 312. A velocidade descendente das fases líquida e sólida na zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 é preferivelmente menor que cerca de 50 centímetros por segundo, mais preferivelmente menor que cerca de 30 centímetros por segundo e acima de tudo preferivelmente menor que 10 centímetros por segundo.

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

cerca de 3 metros e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,75 a 2 metros.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a parede lateral 308 é substancialmente vertical para que a área seccional transversal horizontal da zona de desaeração 312 fique substancialmente constante ao longo de toda altura "h" da zona de desaeração 312. Preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 é menor que cerca de 25 por cento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de reação 28. Mais preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 é na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 é na faixa de 0,25 a 4 por cento da área seccional transversal horizontal máxima da zona de reação 28. Preferivelmente, a área seccional transversal horizontal máxima da zona de desaeração 312 tem na faixa de cerca de 0,02 a cerca de 3 metros quadrados, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 2 metros quadrados e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,1 a 1,2 metros quadrados. O volume da zona de desaeração 312 é preferivelmente menor que cerca de 5 por cento do volume total do meio de reação 36 ou zona de reação 28. Mais preferivelmente, o volume da zona de desaeração 312 é na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 2 por cento do volume total do meio de reação 36 ou zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, o volume da zona de desaeração 312 é na faixa de 0,05 a cerca de 1 por cento do volume total do meio de reação 36 ou zona de reação 28. O volume da zona de desaeração 312 é preferivelmente menor que cerca de 2 metros cúbicos, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 1 metro cúbico e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,05 a 0,5 metro cúbico.

De volta agora à figura 19, o reator de coluna de bolhas 20 está

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

Na figura 19, o conduto de saída 402 está mostrado aproximadamente reto, horizontal e ortogonal à carcaça do vaso 22. Isto é meramente uma configuração conveniente; e o conduto de saída 402 pode ser de outra forma sob todos os aspectos, desde que ele conecte de forma operacional o reator de coluna de bolhas 20 com vaso de desaeração externa 400. De volta ao conduto 404, é de praxe que este conduto seja conectado no vaso superior de desaeração 400, ou próximo a ele, a fim de controlar problemas de segurança relacionados a uma bolsa de gás estagnado contendo composto oxidável e oxidante. Além disso, os condutos 402 e 404 podem convenientemente compreender mecanismos para isolamento de fluxo, tais como válvulas.

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

Com o sistema de extração e desaeração de lama elevado

mostrado na figura 19, o conduto inferior 410 e a saída 408 não são usados para extrair lama da zona de reação 28 durante a oxidação. É conhecido na técnica que sólidos tendem sedimentar por forças de gravidade em partes não aeradas e de outra forma não agitadas da lama, incluindo condutos de fluxo estagnante. Além disso, os sólidos sedimentados (por exemplo, ácido tereftálico) podem tender solidificar em grandes aglomerados continuando a precipitação e/ou reorganização cristalina. Assim, a fim de evitar entupimento do conduto inferior de fluxo 410, a fração da lama desaerada da base do vaso de desaeração 400 pode ser usada para lavar de forma contínua ou intermitente o conduto inferior 410 durante operação normal do reator 20. Um mecanismo preferido de prover uma lavagem de lama como essa ao conduto 410 é abrir periodicamente uma válvula 412 no conduto 410 e deixar que uma fração da lama desaerada escoe através do conduto 410 e na zona de reação 28 via a abertura inferior 408. Mesmo quando a válvula 412 estiver completa ou parcialmente aberta, somente uma fração da lama desaerada escoa através do conduto inferior 410 e de volta para a zona de reação 28. A fração remanescente da lama desaerada não usada para lavar o conduto inferior 410 é levada por meio do conduto 414 para fora do reator 20 para processamento adicional à jusante (por exemplo, purificação).

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

vezes a vazão média de massa do composto oxidável na zona de reação 28, ainda mais preferivelmente menor que a vazão média de massa do composto oxidável na zona de reação 28 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,5 vez a vazão média de massa do composto oxidável na zona de reação 28.

5 Referindo-se novamente à figura 19, o vaso de desaeração 400 inclui uma parede lateral preferivelmente cilíndrica substancialmente vertical 416 que define uma zona de desaeração 418. A zona de desaeração 418 tem um diâmetro "d" e altura "h." A altura "h" é medida como a distância vertical entre a localização onde o meio de reação aerado entra no vaso de desaeração 10 400 e a base da parede lateral 416. A altura "h", diâmetro "d", área e volume da zona de desaeração 418 são de preferência substancialmente os mesmos supradescritos com referência à zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 ilustrado nas figuras 16-18. Além do mais, o vaso de desaeração 400 inclui uma seção superior 420 formada estendendo a parede 15 lateral 416 acima da zona de desaeração 418. A seção superior 420 do vaso de desaeração 400 pode ser de qualquer altura, embora preferivelmente ela estenda-se para cima até o nível do meio de reação 36, ou mais, na zona de reação 28. A seção superior 420 garante que a fase gasosa tem ambiente para se separar devidamente das fases líquida e sólida antes de sair do vaso de 20 desaeração 400 por meio do conduto 404. Nota-se agora que, embora o conduto 404 esteja ilustrado retornando a fase gasosa separada para a zona de desprendimento do reator 20, o conduto 404 alternativamente poderia ser acoplado na carcaça do vaso 22 em qualquer elevação acima do conduto de saída 402. Opcionalmente, o conduto 404 poderia ser acoplado no conduto de 25 saída de gás 40 para que a fase gasosa separada do vaso de desaeração 400 combine com a corrente de vapor superior removida no conduto 40 e seja transmitida à jusante para processamento adicional.

De volta agora à figura 20, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um vaso de desaeração interna-externa híbrido 500. Nesta

configuração, uma parte do meio de reação 36 é extraída da zona de reação 28 através de uma abertura elevada relativamente grande 502 na parede lateral da carcaça do vaso 22. O meio de reação extraído 36 é então transportado através de um conduto de cotovelo 504 de diâmetro relativamente grande e entra no topo do vaso de desaeração 500. Na figura 20, o conduto de cotovelo 504 está mostrado conectando ortogonalmente na parede lateral da carcaça do vaso 22 e compreendendo uma curva suave com um ângulo de cerca de 90 graus. Isto é meramente uma configuração conveniente; e o conduto de cotovelo 504 pode ser de outra forma sob todos os aspectos, desde que ele conecte proveitosamente o reator de coluna de bolhas 20 com vaso de desaeração externa 500, da maneira descrita anteriormente. Além disso, o conduto de cotovelo 504 pode compreender proveitosamente mecanismos de isolamento de fluxo, tais como válvulas.

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

As figuras 19 e 20 ilustram uma modalidade do reator de

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

processamento à jusante serem reduzidos.

Assim, em uma modalidade preferida da presente invenção, e especialmente quando o processamento à jusante ocorre a maiores temperaturas, o meio de reação 36 é extraído do reator de coluna de bolhas 20 por meio de uma(s) saída(s) elevada(s) posicionada(s) acima da(s) localização(s) onde pelo menos 50 por cento em peso da corrente de alimentação em fase líquida e/ou a corrente de oxidante em fase gasosa entram na zona de reação 28. Mais preferivelmente, o meio de reação 36 é extraído do reator de coluna de bolhas 20 por meio de uma(s) saída(s) elevada(s) posicionada(s) acima da(s) localização(s) onde substancialmente toda a corrente de alimentação em fase líquida e/ou a corrente de oxidante em fase gasosa entra na zona de reação 28. Preferivelmente, pelo menos 50 por cento em peso da fase sólida e fase líquida componentes extraído do reator de coluna de bolhas 20 são extraídos por meio de uma(s) saída(s) elevada(s).

Mais preferivelmente, substancialmente todos componentes da fase sólida e da fase líquido extraídos do reator de coluna de bolhas 20 são extraídos por meio de uma(s) saída(s) elevada(s). Preferivelmente, a(s) saída(s) elevada(s) fica(m) localizada(s) pelo menos cerca de 1D acima da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais preferivelmente, a(s) saída(s) elevada(s) fica(m) localizada(s) pelo menos cerca de 2D acima da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, a(s) saída(s) elevada(s) fica(m) localizada(s) pelo menos 3D acima da extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Dada uma altura "H" do meio de reação 36, é preferível que a(s) saída(s) elevada(s) fiquem localizadas verticalmente entre cerca de 0,2H e cerca de 0,8H, mais preferivelmente entre cerca de 0,3H e cerca de 0,7H e acima de tudo preferivelmente entre 0,4H e 0,6H. Além disso, é preferível que a temperatura do meio de reação 36 em uma saída elevada da zona de reação 28 seja pelo menos 1 °C superior à temperatura do meio de reação 36 na extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Mais

preferivelmente, a temperatura do meio de reação 36 na saída elevada da zona de reação 28 é na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 16 °C mais alta que a temperatura do meio de reação 36 na extremidade inferior 52 da zona de reação 28. Acima de tudo preferivelmente, a temperatura do meio de reação 36 na saída elevada da zona de reação 28 é na faixa de 2 a 12 °C mais alta que a temperatura do meio de reação 36 na extremidade inferior 52 da zona de reação 28.

Referindo-se agora à figura 21, o reator de coluna de bolhas 20 está ilustrado incluindo um vaso de desaeração híbrido alternativo 600 posicionado na base do reator 20. Nesta configuração, o meio de reação aerado 36 é extraído da zona de reação 28 por meio de uma abertura relativamente grande 602 na extremidade inferior 52 da carcaça do vaso 22. A abertura 602 define a extremidade superior aberta do vaso de desaeração 600. No vaso de desaeração 600, a fase gasosa move-se para cima, enquanto as fases sólida e líquida movem-se para baixo. A fase gasosa que move-se para cima pode entrar novamente na zona de reação 28 pela abertura 602. Assim, um fluxo contracorrente do meio de reação que entra 36 e o gás separado que sai pode ocorrer na abertura 602. A lama desaerada sai do vaso de desaeração 600 por meio do conduto 604. O vaso de desaeração 600 inclui a parede lateral preferivelmente cilíndrica substancialmente vertical 606 que define uma zona de desaeração 608. Zona de desaeração 608 tem uma altura "h" e um diâmetro "d." É preferível que a abertura 602 tenha um diâmetro igual ou maior que o diâmetro "d" da zona de desaeração 608. A altura "h", diâmetro "d", área e o volume da zona de desaeração 608 são de preferência substancialmente os mesmos supradescritos com referência à zona de desaeração 312 do vaso de desaeração 300 ilustrado nas figuras 16-18.

Referindo-se agora à figura 22, o reator de coluna de bolhas 20 da figura. 21 está ilustrado incluindo um aspersor de oxidante 620 alternativo. O aspersor de oxidante 620 inclui um elemento anular 622 e um par de

condutos de entrada 624, 626. Elemento anular 622 de preferência tem substancialmente a mesma configuração que o elemento anular 202, descrito anteriormente com referência às figuras 12-15. Os condutos de entrada 624, 626 estendem-se para cima pelas aberturas na cabeça inferior 48 da carcaça do vaso 22 e fornecem uma corrente de oxidante ao elemento anular 622.

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

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

As figuras 24 e 25 ilustram dois métodos preferidos de circular

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

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

peso.

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

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

O diâmetro ou diâmetros apropriados do conduto de circulação podem variar de acordo com a quantidade e propriedades do material que está sendo transferido, a energia disponível para compelir o movimento de fluxo, e consideração de custo de capital. É preferível que o diâmetro mínimo para tal conduto seja maior que cerca de 0,02 metros, mais preferivelmente entre

cerca de 0,06 metro e cerca de 2 metros e acima de tudo preferivelmente entre 0,12 e 0,8 metro.

Conforme notado anteriormente, é desejável controlar o fluxo através do conduto em certas faixas preferidas. Existem muitos mecanismos conhecidos na técnica para realizar este controle estabelecendo uma geometria fixa apropriada durante a construção do conduto de fluxo. Uma outra modalidade preferida é usar geometrias que são variáveis durante operação, notavelmente incluindo válvulas de todos os tipos e descrições, incluindo tanto de operação manual como de operação acionada por qualquer mecanismo, incluindo circuitos de controle de realimentação de um elemento de detecção, ou sem o mesmo. Um outro mecanismo preferido para controlar o fluxo do líquido de diluição é variar a entrada de energia entre a entrada e saída do conduto. Mecanismos preferidos incluem mudar a vazão de um ou mais fluidos motrizes para um edutor, mudar a entrada de energia em um acionador de bomba, e mudar a diferença de densidade ou diferença de elevação quando se usa força gravitacional. Esses mecanismos preferidos podem ser igualmente usados em todas as combinações.

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

Os inventores contemplam que, particularmente em reatores maiores, pode ser desejável ter múltiplos condutos e de vários projetos para o movimento do líquido através do conduto. Adicionalmente, pode ser

desejável fornecer múltiplas saídas em múltiplas posições em um ou todos os condutos. As particularidades do projeto equilibrarão o gradiente geral desejável nas concentrações fixas de composto oxidável com a diluição inicial desejável de alimentação do composto oxidável, de acordo com outros aspectos da presente invenção.

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

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

Verificou-se também que edutores de fluxo podem ser usados para diluição inicial de alimentação do composto oxidável em colunas de bolhas de oxidação de acordo com uma modalidade da presente invenção, mesmo sem o uso de condutos para obter líquido de diluição de uma parte distante do meio de reação. Em tais casos, o edutor fica localizado no meio de

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

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

Conforme mencionado anteriormente, certos recursos físicos e operacionais do reator de coluna de bolhas 20, descrito anteriormente com referência às figuras 1-27, proporcionam gradientes verticais na pressão, temperatura e concentrações de reagente (isto é, oxigênio e composto oxidável) do meio de reação 36. Conforme discutido anteriormente, esses gradientes verticais podem proporcionar um processo de oxidação mais efetivo e econômico, comparado com processos de oxidação convencionais,

que preferem um meio de reação bem misturado de pressão, temperatura e concentração de reagente bem uniforme. Os gradientes verticais para oxigênio, composto oxidável (por exemplo, para-xileno) e temperatura viabilizados empregando um sistema de oxidação de acordo com uma modalidade da presente invenção serão agora discutidos com mais detalhes.

Referindo-se agora à figura 28, a fim de quantificar a gradientes de concentração de reagente existentes no meio de reação 36 durante a oxidação no reator de coluna de bolhas 20, todo o volume do meio de reação 36 pode ser dividido teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume. A figura 28 ilustra o conceito de dividir o meio de reação 36 em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume. Com a exceção das fatias horizontais mais altas e mais baixas, cada fatia horizontal é um volume discreto delimitado no seu topo e base por planos horizontais imaginários e delimitado nos seus lados pela parede do reator 20. A fatia horizontal mais alta é delimitada na sua base por um plano horizontal imaginário e no seu topo pela superfície superior do meio de reação 36. A fatia horizontal mais baixa é delimitada no seu topo por um plano horizontal imaginário e na sua base pela base da carcaça do vaso. Uma vez que o meio de reação 36 tenha sido dividido teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume, a concentração média ao longo do tempo e média no volume de cada fatia horizontal pode ser então determinada. A fatia horizontal individual que tem a máxima concentração de todas as 30 fatias horizontais pode ser identificada como a "fatia horizontal C-max". A fatia horizontal individual localizada acima da fatia horizontal C-max e que tem a mínima concentração de todas as fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal C-max pode ser identificada como a "fatia horizontal C-min". O gradiente de concentração vertical pode então ser calculado como a 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 meio de reação 36 é dividida teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume, uma fatia horizontal O_2 -max é identificada como a que tem a máxima concentração de oxigênio de todas as 30 fatias horizontais, e uma fatia horizontal O_2 -min é identificada como a que tem a mínima concentração de oxigênio 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 de reação 36 com base molhar molhada média ao longo do tempo e média no volume. É preferível que razão da concentração de oxigênio da fatia horizontal O_2 -max para a concentração de oxigênio da fatia horizontal O_2 -min fique na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 25:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3:1 a cerca de 15:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4: 1 a 10: 1.

Tipicamente, a fatia horizontal O_2 -max ficará localizada próxima à base do meio de reação 36, enquanto a fatia horizontal O_2 -min ficará localizada próxima ao topo do meio de reação 36. 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, conforme ilustrado na figura 28. 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 28 ilustra a fatia horizontal O_2 -max como a terceira fatia horizontal a partir da base do reator 20. É preferível 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 $6W$. É preferível 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 de oxigênio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, da fatia horizontal O_2 -min é preferivelmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 3 por cento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 2 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,5 a 1,5 por cento em moles. A concentração de oxigênio média ao longo do tempo e média no volume da fatia horizontal O_2 -max é preferivelmente na faixa de cerca de 4 a cerca de 20 por cento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 15 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 6 a 12 por cento em moles. A concentração de oxigênio média ao longo do tempo, com base seca, no efluente gasoso descarregado pelo reator 20 pela saída de gás 40 é preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 9 por cento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 1 a cerca de 7 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1,5 a 5 por cento em moles.

Em virtude de a concentração de oxigênio diminuir bastante acentuadamente em direção ao topo do meio de reação 36, é desejável que a demanda de oxigênio seja reduzida no topo do meio de reação 36. Esta menor demanda de oxigênio próximo ao topo do meio de reação 36 pode ser obtida criando-se um gradiente vertical na concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno), onde a mínima concentração de composto oxidável fica localizada próxima ao topo do meio de reação 36.

Com relação à quantificação do gradiente de concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno), quando o meio de reação 36 é dividido teoricamente em 30 fatias horizontais discretas de mesmo volume, uma fatia horizontal OC-max é identificada com a máxima concentração do composto oxidável de todas as 30 fatias horizontais, e uma fatia horizontal OC-min é identificada com a mínima concentração do composto oxidável das fatias horizontais localizadas acima da fatia horizontal OC-max. As

concentrações do composto oxidável das fatias horizontais são medidas na fase líquida com base em fração de massa média ao longo do tempo e média no volume. É preferível que a razão da concentração do composto oxidável da fatia horizontal OC-max para a concentração do composto oxidável da fatia horizontal OC-min seja maior que cerca de 5:1, mais preferivelmente maior que cerca de 10:1, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 20:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40:1 a 1.000:1.

Tipicamente, a fatia horizontal OC-max ficará localizada próxima à base do meio de reação 36, enquanto a fatia horizontal OC-min ficará localizada próxima ao topo do meio de reação 36. Preferivelmente, a fatia horizontal OC-min é uma das 5 fatias horizontais mais superiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal OC-min é a mais superior das 30 fatias horizontais discretas, conforme ilustrado na figura 28. Preferivelmente, a fatia horizontal OC-max é uma das 10 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Acima de tudo preferivelmente, a fatia horizontal OC-max é uma das 5 fatias horizontais mais inferiores das 30 fatias horizontais discretas. Por exemplo, a figura 28 ilustra a fatia horizontal OC-max como a quinta fatia horizontal a partir da base do reator 20. É preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais OC-min e OC-max seja pelo menos cerca de $2W$, onde " W " é a largura máxima do meio de reação 36. Mais preferivelmente, o espaçamento vertical entre as fatias horizontais OC-min e OC-max é pelo menos cerca de $4W$ e acima de tudo preferivelmente pelo menos $6W$. Dada uma altura " H " do meio de reação 36, é preferível que o espaçamento vertical entre as fatias horizontais OC-min e OC-max seja pelo menos cerca de $0,2H$, mais preferivelmente pelo menos cerca de $0,4H$ e acima de tudo preferivelmente pelo menos $0,6H$.

A concentração do composto oxidável (por exemplo, para-xileno) média ao longo do tempo e média no volume na fase líquida da fatia

horizontal OC-min é preferivelmente menor que cerca de 5.000 ppm em peso, mais preferivelmente menor que cerca de 2.000 ppm em peso, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 400 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 1 ppm em peso a 100 ppm em peso. A
5 concentração do composto oxidável média ao longo do tempo e média no volume na fase líquida da fatia horizontal OC-max é preferivelmente na faixa de cerca de 100 ppm em peso a cerca de 10.000 ppm em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 200 ppm em peso a cerca de 5.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 500 ppm em peso a
10 3.000 ppm em peso.

Embora seja preferível que reator de coluna de bolhas 20 forneça gradientes verticais na concentração do composto oxidável, é também preferível que o volume percentual do meio de reação 36 com uma
concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 1.000 ppm em
15 peso seja minimizada. Preferivelmente, o volume percentual médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 1.000 ppm em peso é menor que cerca de 9 por cento, mais preferivelmente menor que cerca de 6 por cento e acima de tudo preferivelmente menor que 3 por cento. Preferivelmente, o volume percentual
20 médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 2.500 ppm em peso é menor que cerca de 1,5 por cento, mais preferivelmente menor que cerca de 1 por cento e acima de tudo preferivelmente menor que 0,5 por cento. Preferivelmente, o volume percentual médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma
25 concentração do composto oxidável na fase líquida acima de 10.000 ppm em peso é menor que cerca de 0,3 por cento, mais preferivelmente menor que cerca de 0,1 por cento e acima de tudo preferivelmente menor que 0,03 por cento. Preferivelmente, o volume percentual médio ao longo do tempo do meio de reação 36 com uma concentração do composto oxidável na fase

líquida acima de 25.000 ppm em peso é menor que cerca de 0,03 por cento, mais preferivelmente menor que cerca de 0,015 por cento e acima de tudo preferivelmente menor que 0,007 por cento. Os inventores notam que o volume do meio de reação 36 com os níveis elevados de composto oxidável não precisa ficar em um único volume contíguo. Muitas vezes, padrões de fluxo caóticos em uma vaso de reação de coluna de bolhas produzem simultaneamente duas ou mais partes do meio de reação 36 contínuas, porém segregadas, com os elevados níveis de composto oxidável. Cada vez que são usados no cálculo da média, todos tais volumes contínuos porém segregados maiores que 0,0001 do volume percentual do meio de reação total são adicionados para determinar o volume total que tem os níveis elevados de concentração do composto oxidável na fase líquida.

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

horizontal T-min. A temperatura da fatia horizontal T-max é preferivelmente na faixa de cerca de 125 a cerca de 200 °C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 140 a cerca de 180 °C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 150 a 170 °C.

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

25 Conforme discutido anteriormente, quando existe um gradiente de temperatura vertical no meio de reação 36, pode ser vantajoso extrair o meio de reação 36 em uma localização elevada onde a temperatura do meio de reação é mais alta, especialmente quando o produto extraído é submetido a processamento adicional à jusante a maiores temperaturas. Assim, quando

meio de reação 36 é extraído da zona de reação 28 por meio de uma ou mais saídas elevadas, conforme ilustrado nas figuras 19 e 20, é preferível que a(s) saída(s) elevada(s) fique(m) localizada(s) próxima(s) à fatia horizontal T-max. Preferivelmente, a saída elevada fica localizada em 10 fatias horizontais da fatia horizontal T-max, mais preferivelmente em 5 fatias horizontais da fatia horizontal T-max e acima de tudo preferivelmente em 2 fatias horizontais da fatia horizontal T-max.

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

Uma maneira de quantificar o grau de estagiamento da concentração e/ou taxa de consumo de oxigênio em um meio de reação é comparar dois ou mais volumes contínuos distintos de 20 por cento do meio de reação. Esses 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 de reação (isto é, cada volume é "contínuo"), e os volumes contínuos de 20 por cento não devem

se sobrepor um ao outro (isto é, os volumes são "distintos"). As figuras 29-31 ilustram que esses volumes contínuos distintos de 20 por cento podem ser localizados no mesmo reator (figura 29) ou em múltiplos reatores (figuras 30 e 31). Nota-se que os reatores ilustrados nas figuras 29-31 podem ser reatores agitados mecanicamente, agitados por fluxo e/ou agitados por bolhas. Em uma modalidade, é preferível que os reatores ilustrados nas figuras 29-31 sejam reatores agitados por bolhas (isto é, reatores de coluna de bolhas).

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

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

Referindo-se agora à figura 31, está ilustrado um sistema de múltiplos reatores incluindo um primeiro reator 820a, um segundo reator 820b e um terceiro reator 820c. Os reatores 820a,b,c têm cooperativamente um volume total de um meio de reação 836. O primeiro reator 820a tem uma primeira parte do meio de reação 836a; o segundo reator 820b tem uma segunda parte do meio de reação 836b; e o terceiro reator 820c tem uma terceira parte do meio de reação 836c. Um primeiro volume contínuo distinto de 20 por cento 837 do meio de reação 836 está mostrado definido no primeiro reator 820a; um segundo volume contínuo distinto de 20 por cento 839 do

meio de reação 836 está mostrado definido no segundo reator 820b; e um terceiro volume contínuo distinto de 20 por cento 841 do meio de reação 836 está mostrado definido no terceiro reator 820c.

O estagiamento da disponibilidade de oxigênio no meio de reação pode ser quantificado referindo-se ao volume contínuo de 20 por cento do meio de reação que tem a fração molar de oxigênio mais abundante na fase gasosa e referindo-se ao volume contínuo de 20 por cento do meio de reação que tem a fração molar mais esgotada de oxigênio na fase gasosa. Na fase gasosa do volume contínuo distinto de 20 por cento do meio de reação contendo a concentração mais alta de oxigênio na fase gasosa, a concentração de oxigênio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, é preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 18 por cento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 3,5 a cerca de 14 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 4 a 10 por cento em moles. Na fase gasosa do volume contínuo distinto de 20 por cento do meio de reação contendo a concentração mais baixa de oxigênio na fase gasosa, a concentração de oxigênio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, é preferivelmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 5 por cento em moles, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 4 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,9 a 3 por cento em moles. Além disso, a razão da concentração de oxigênio média ao longo do tempo e média no volume, com base molhada, no volume contínuo de 20 por cento mais abundante do meio de reação comparada com o volume contínuo de 20 por cento mas esgotado do meio de reação é preferivelmente na faixa de cerca de 1.5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 12:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 9:1.

O estagiamento da taxa de consumo de oxigênio no meio de reação pode ser quantificada em termos da STR de oxigênio, inicialmente

supradescrita. STR de oxigênio previamente descrita em um sentido global (isto é, da perspectiva da STR média de oxigênio de todo o meio de reação); entretanto, STR de oxigênio pode também considerada em um sentido local (isto é, uma parte do meio de reação) a fim de quantificar o estagiamento da taxa de consumo de oxigênio no meio de reação.

Os inventores verificaram que é muito útil fazer a STR do oxigênio variar no meio de reação em harmonia geral com os gradientes desejados aqui revelados relacionando a pressão no meio de reação e com a fração molar de oxigênio molecular na fase gasosa do meio de reação. Assim, é preferível que a razão da STR de oxigênio de um primeiro volume contínuo distinto de 20 por cento do meio de reação comparada com a STR de oxigênio de um segundo volume contínuo distinto de 20 por cento do meio de reação fique na faixa de cerca de 1,5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 12:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 9:1. Em uma modalidade, o "primeiro volume contínuo distinto de 20 por cento" fica localizado mais próximo do "segundo volume contínuo distinto de 20 por cento" da localização onde oxigênio molecular é inicialmente introduzido no meio de reação. Esses grandes gradientes de STR de oxigênio são desejáveis tanto se o meio de reação de oxidação parcial for contido em um reator de oxidação de coluna de bolhas como em qualquer outro tipo de vaso de reação no qual gradientes são criados em pressão e/ou fração molar de oxigênio molecular na fase gasosa do meio de reação (por exemplo, vaso agitado mecanicamente com múltiplas zonas de agitação dispostas verticalmente obtido usando múltiplos propulsores com intenso fluxo radial, possivelmente aumentado por um conjunto de defletores no geral horizontais, com o fluxo de oxidante indo em geral para cima de uma alimentação próxima à parte inferior do vaso de reação, não importando que uma ré-mistura considerável de fluxo de oxidante possa ocorrer em cada z; de agitação disposta verticalmente, e que parte da ré-mistura do fluxo de

oxidante possa ocorrer entre zonas de agitação dispostas verticalmente adjacentes). Ou seja, quando existe um gradiente de pressão e/ou fração molar de oxigênio molecular na fase gasosa do meio de reação, os inventores verificaram que é desejável criar um gradiente similar na demanda química de oxigênio dissolvido pelo mecanismo aqui revelado.

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

Conforme discutido anteriormente com referência às figuras 30 e 31, a reação de oxidação parcial pode ser proveitosamente conduzida em múltiplos vasos de reação em que pelo menos uma parte, preferivelmente pelo menos 25 por cento, mais preferivelmente pelo menos 50 por cento e acima de tudo preferivelmente pelo menos 75 por cento do oxigênio molecular que sai de um primeiro vaso de reação é conduzido para um ou mais vasos de reação subsequentes para consumo de um incremento adicional, preferivelmente mais de 10 por cento, mais preferivelmente mais de 20 por cento e acima de tudo preferivelmente mais de 40 por cento, do oxigênio molecular que saem do primeiro vaso de reação/vaso à montante. Durante o uso de um fluxo em série como esse de oxigênio molecular de um reator para outros, é desejável que o primeiro vaso de reação seja operado com uma maior intensidade de

reação que pelo menos um dos vasos de reação subseqüentes, preferivelmente com a razão da STR de oxigênio média do vaso no primeiro vaso de reação para a STR de oxigênio média do vaso no vaso de reação subseqüente na faixa de cerca de 1,5:1 a cerca de 20:1, mais preferivelmente na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 12:1 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 3:1 a 9:1.

Conforme discutido anteriormente, todos tipos de primeiro vaso de reação (por exemplo; coluna de bolhas, agitado mecanicamente, contramisturado, estagiado internamente, de fluxo tamponado e assim por diante) e todos tipos de vasos de reação subseqüentes, que podem ser ou não de tipos diferentes do primeiro vaso de reação, são usados para fluxo em série de oxigênio molecular para vasos de reação subseqüente de acordo com a presente invenção. Os mecanismos de fazer com que a STR de oxigênio média do vaso diminua nos vasos de reação subseqüentes proveitosamente incluem menor temperatura, menores concentrações de composto oxidável e menor atividade de reação da mistura particular de componentes catalíticos e solvente (por exemplo, menor concentração de cobalto, maior concentração de água e adição de um retardante catalítico tais como pequenas quantidades de cobre iônico).

Seguindo do primeiro vaso de reação para um vaso de reação subseqüente, a corrente de oxidante pode ser tratada por qualquer mecanismo conhecido na técnica, tais como compressão ou redução de pressão, resfriamento ou aquecimento, e remoção ou adição de massa de qualquer quantidade ou qualquer tipo. Entretanto, o uso de diminuição da STR de oxigênio média do vaso em vasos de reação subseqüentes é usado particularmente quando a pressão absoluta na parte superior do primeiro vaso de reação é menor que cerca de 2,0 megapascal, mais preferivelmente menor que cerca de 1,6 megapascal e acima de tudo preferivelmente menor que 1,2 megapascal. Além disso, o uso de diminuição da STR de oxigênio média do vaso em vasos de reação subseqüentes é usado particularmente quando a

razão da pressão absoluta na parte superior do primeiro vaso de reação comparada com a pressão absoluta na parte superior de pelo menos um vaso de reação subsequente é na faixa de cerca de 0,5:1 a 6:1, mais preferivelmente em uma range de cerca de 0,6:1 a cerca de 4:1 e acima de tudo preferivelmente em uma faixa de 0,7:1 a 2:1. Reduções de pressão em vasos subsequentes abaixo dessas sobreposições do limite inferior reduzem a disponibilidade de oxigênio molecular, e aumentos de pressão acima desses limites superiores são cada vez mais caros, comparados com o uso de um suprimento de oxidante fresco.

Quando se usa um fluxo de oxigênio molecular em série para vasos de reação subsequentes que têm STR de oxigênio média do vaso decrescente, correntes de alimentação frescas do composto oxidável, solvente e oxidante podem escoar para os vasos de reação subsequentes e/ou para o primeiro vaso de reação. Fluxos da fase líquida e da fase sólida, se presentes, do meio de reação podem escoar em qualquer direção entre vasos de reação. Toda ou parte da fase gasosa que deixa o primeiro vaso de reação e que entra em um vaso de reação subsequente pode escoar separadamente ou misturada com partes da fase líquida ou da fase sólida, se presentes, do meio de reação do primeiro vaso de reação. Um fluxo de corrente de produto compreendendo fase líquida e fase sólida, se presentes, pode ser extraído do meio de reação em qualquer vaso de reação no sistema.

Referindo-se novamente às figuras 1-29, a oxidação é preferivelmente realizada no reator de coluna de bolhas 20 sob condições que são notoriamente diferentes, de acordo com modalidades preferidas aqui reveladas, que reatores de oxidação convencionais. Quando o reator de coluna de bolhas 20 é usado para realizar a oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em ácido tereftálico bruto (CTA) de acordo com modalidades preferidas aqui reveladas, os perfis espaciais de intensidade de reação local, de intensidade de evaporação local e de temperatura local combinados com os

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

As figuras 32A e 32B ilustram partículas de CTA base produzidas de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 32A mostra as partículas de CTA base com ampliação de 500 vezes, enquanto a figura 32B amplifica uma das partículas de CTA base e mostra a partícula com ampliação de 2.000 vezes. Conforme talvez mais bem ilustrado na figura 32B, cada partícula de CTA base é tipicamente formada de uma grande quantidade de pequenas subpartículas de CTA aglomeradas, dando assim à partícula de CTA base uma área superficial relativamente grande, alta porosidade, baixa densidade e boa dissolubilidade. As partículas de CTA base tipicamente têm um tamanho de partícula médio na faixa de cerca de 20 a cerca de 150 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 30 a cerca de 120 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 40 a 90 microns. As subpartículas de CTA tipicamente têm um tamanho de partícula médio na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 30 microns, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 15 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 2 a 5 microns. A área superficial relativamente grande das partículas de CTA base ilustradas nas figuras 32A e 32B pode ser quantificada usando um método de medição de área superficial de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Preferivelmente, as partículas de CTA base têm uma superfície BET média de pelo menos cerca de 0,6 metro quadrados por grama (m^2/g). Mais preferivelmente, as partículas de CTA base têm uma área superficial BET média na faixa de cerca de 0,8 a cerca de 4 m^2/g . Acima de tudo preferivelmente, as partículas de CTA base têm uma área superficial BET média na faixa de 0,9 a 2 m^2/g . As propriedades físicas (por exemplo, tamanho de partícula, área superficial BET, porosidade e dissolubilidade) das partículas de CTA base formadas por um processo de oxidação otimizado da

modalidade preferida da presente invenção permitem purificação das partículas de CTA por métodos mais efetivos e/ou econômicos, descritos com mais detalhes a seguir com relação à figura 35.

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

usando $d_i/6 * d_i^3$; multiplicar o volume de cada partícula pelo seu diâmetro para encontrar $\pi/6 * d_i^4$; somando 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 ponderado pelo volume como a soma de todas as n partículas na amostra de $(\pi/6 * d_i^4)$ dividido pela soma de todas n partículas na amostra de $(\pi/6 * d_i^3)$. Na forma aqui usada, "tamanho de partícula médio" refere-se ao tamanho de partícula médio ponderado pelo volume determinado de acordo com o método de teste supradescrito; ele é também referido como $D(4,3)$.

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

Além do mais, a etapa 7 compreende encontrar o tamanho de partículas para o qual várias frações do volume total da amostra são menores. Por exemplo, $D(v,0,1)$ é o tamanho de partícula para o qual 10 por cento do volume total da amostra são menores e 90 por cento são maiores; $D(v,0,5)$ é o tamanho de partícula para o qual a metade do volume de amostra é maior e a metade é menor; $D(v,0,9)$ é o tamanho de partícula para o qual 90 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 a "dispersão de tamanho de partícula"; e etapa 7 compreende calcular o valor da dispersão de tamanho de partícula dividido por $D(4,3)$, que é aqui definido como a "dispersão relativa de tamanho de partícula".

Além disso, é preferível que o $D(v,0,1)$ das partículas de CTA da maneira medida anteriormente fique na faixa de cerca de 5 a cerca de 65 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 55 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 25 a 45 microns. É preferível que o $D(v,0,5)$ das partículas de CTA medido anteriormente fique na faixa de cerca de 10 a cerca de 90 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 20 a cerca de 80 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 30 a 70

mícrons. É preferível que o $D(v,0,9)$ das partículas de CTA medido anteriormente fique na faixa de cerca de 30 a cerca de 150 mícrons, mais preferivelmente na faixa de cerca de 40 a cerca de 130 mícrons e acima de tudo preferivelmente na faixa de 50 a 110 mícrons. É preferível que a dispersão relativa de tamanho de partícula fique na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2,0, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 1,5 e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,7 a 1,3.

Os valores BET de área superficial providos anteriormente foram medidos em um Micromeritics ASAP2000 (disponível pela Micromeritics Instrument Corporation of Norcross, GA). Na primeira etapa do processo de medição, 2 a 4 gramas de amostra das partículas foram pesados e secos a vácuo a 50 °C. A amostra foi então colocada no coletor de gás de análise e resfriado a 77 °K (25 °C). Uma isoterma de adsorção de nitrogênio foi medida em um mínimo de 5 pressões de equilíbrio expondo-se a amostra a volumes conhecidos de gás nitrogênio e medindo a queda de pressão. As pressões de equilíbrio ficaram devidamente na faixa de $P/P_0 = 0,01 - 0,20$, onde P é pressão de equilíbrio e P_0 é pressão de vapor de nitrogênio líquido a 77 °K (25 °C). A isoterma resultante foi então colocada em gráfico de acordo com a seguinte equação de SBT:

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

onde V_a é o volume de gás adsorvido pela amostra em P , V_m é o volume de gás necessário para cobrir toda a superfície da amostra com uma monocamada de gás, e C é uma constante. A partir deste gráfico, V_m e C foram determinado. V_m foi então convertido em uma área superficial usando área seccional transversal de nitrogênio a 77 °K (25 °C) por:

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

onde σ é área seccional transversal de nitrogênio a 77 °K (25 °C), T é 77 °K, e R é a constante dos gases.

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

A taxa de dissolução de uma quantidade conhecida de sólidos em uma quantidade conhecida de solvente em uma mistura agitada pode ser
10 medida por vários protocolos. Na forma aqui usada, um método de medição denominado "teste de dissolução cronometrado" é definido como se segue. Uma pressão ambiente de cerca de 0,1 megapascal é usada por todo o teste de dissolução cronometrado. A temperatura ambiente usada em todo o teste de dissolução cronometrado é cerca de 22 °C. Além disso, os sólidos, solvente e
15 todo o aparelho de dissolução são termicamente equilibrados por completo nesta temperatura antes de começar o teste, e não há aquecimento ou resfriamento apreciável béquer ou seus conteúdos durante o período de tempo de dissolução. A parte de solvente de tetraidrofurano grau analítico de HPLC fresco (>99,9 por cento de pureza), doravante THF, pesando 250 gramas, é
20 colocada em uma forma KIMAX limpa pequena de um béquer de vidro de 400 mililitros (Kimble® número da parte 14020, Kimble / Kontes, Vineland, NJ), que não é isolado, com lados lisos e em geral de forma cilíndrica. Uma barra de agitação magnética revestida com Teflon (VWR número da parte 58948-230, cerca de 1 polegada (25,4 milímetros) de comprimento com 3/8
25 de polegada (9,52 milímetros) de diâmetro, seção transversal octogonal, VWR International, West Chester, PA 19380) é colocada no béquer, onde ela naturalmente se sedimenta na base. A amostra é agitada usando um agitador magnético de 15 multipontos Variomag® (H&P Labortechnik AG, Oberschleissheim, Alemanha) ajustado a 800 revoluções por minuto. A

agitação começa não mais de 5 minutos antes da adição de sólidos e continua estavelmente pelo menos por 30 minutos depois da adição de sólidos. Uma amostra de sólido de particulados de TPA brutos ou purificados chegando a 250 miligramas é pesada em um recipiente de pesagem de amostra sem aderência. No momento inicial designado como $t=0$, os sólidos pesados são vertidos todos de uma vez no agitador THF, e um cronômetro é iniciado simultaneamente. Feito devidamente, o THF molha rapidamente os sólidos e forma uma lama bem agitada diluída em 5 segundos. Subseqüentemente, amostras desta mistura são obtidas nos tempos seguintes, medidos em minutos a partir de $t=0$: 0,08, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 10,00, 15,00 e 30,00. Cada pequena amostra é extraída da mistura bem agitada diluída usando uma seringa nova descartável (Becton, Dickinson and Co, 5 mililitros, REF 30163, Franklin Lakes, NJ 07417). Imediatamente após extração do béquer, aproximadamente 2 mililitros de amostra de líquido claro são rapidamente descarregados por meio de um filtro de seringa não usada nova (25 mm diâmetro, 0,45 micron, Gelman GHP Acrodisc GF(R), Pall Corporation, East Hills, NY 11548) em um novo vial de amostra de vidro rotulado. A duração de enchimento de cada seringa, colocação do filtro e descarregamento no vial de amostra é corretamente menor que cerca de 5 segundos, e este intervalo é apropriadamente iniciado e terminado em cerca de 3 segundos em cada lado de cada tempo de amostragem visado. Em cerca de cinco minutos de cada enchimento, os viais de amostra tampados e mantidos a temperatura aproximadamente constante até a realização da análise química seguinte. Depois que a amostra final é retirada no tempo de 30 minutos depois de $t=0$, todas as dezesseis amostras são analisadas com relação à quantidade de TPA dissolvido usando um método HPLC- DAD descrito de forma geral em algum lugar nesta revelação. Entretanto, no presente teste, os padrões de calibração e os resultados reportados são ambos baseados em miligramas de TPA dissolvido por grama

de solvente de TPA (doravante "ppm em THF"). Por exemplo, se todos os 250 miligramas de sólidos fossem TPA muito puro e se toda esta quantidade fossem completamente dissolvidos nos 250 gramas de solvente THF antes de uma particular amostra ser retirada, a concentração corretamente medida seria
5 cerca de 1.000 ppm em THF.

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

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

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

t = tempo em unidades de minutos;

S = solubilidade, em unidades de ppm em THF, no tempo t ;

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

A, B = constantes da regressão em unidades de ppm em THF,

onde A está mais basicamente relacionado à rápida dissolução das partículas menores em tempos muito pequenos, e onde a soma de $A + B$ está mais

basicamente relacionado com a quantidade total de dissolução próxima ao fim do período de teste especificado; e

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

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

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

 As figuras 33A e 33B ilustram uma partícula de CTA convencional feita por um processo de oxidação a alta temperatura convencional em um reator de tanque de agitação contínua (CSTR). A figura
20 33A mostra a partícula de CTA convencional com 500 vezes de aumento, enquanto a figura 33B amplia e mostra a partícula de CTA com 2.000 vezes de aumento. Uma comparação visual das partículas de CTA inventivas ilustradas nas figuras 32A e 32B e da partícula de CTA convencional ilustrada nas figuras 33A e 33B mostra que a partícula de CTA convencional tem uma
25 maior densidade, menor área superficial, menor porosidade e maior tamanho de partícula que as partículas de CTA inventivas. De fato, o CTA convencional representada nas figuras 33A e 33B têm um tamanho de partícula médio de cerca de 205 microns e uma área superficial BET de cerca de 0,57 m²/g.

A figura 34 ilustra um processo convencional para produzir ácido tereftálico purificado (PTA). No processo PTA convencional, para-xileno é parcialmente oxidado em um reator de oxidação de alta temperatura agitado mecanicamente 700. A lama compreendendo CTA é extraída do reator 700 e em seguida purificada em um sistema de purificação 702. O produto PTA do sistema de purificação 702 é introduzida no sistema de separação 706 para separação e secagem das partículas de PTA. O sistema de purificação 702 reapresenta uma grande parte dos custos associados com a produção de partículas de PTA por métodos convencionais. O sistema de purificação 702 em geral inclui um sistema de adição/troca de água 708, um dispositivo de dissolução 710, um sistema de hidrogenação 712 e três vasos de cristalização separados 704a,b,c. No sistema de adição/troca de água 708, uma parte substancial do licor-mãe é deslocado com água. Depois da adição de água, a lama água/CTA é introduzida no sistema de dissolução 710 onde a mistura água/CTA é aquecida até que as partículas de CTA se dissolvam completamente na água. Depois da dissolução de CTA, a solução CTA-em-água é submetida a hidrogenação no sistema de hidrogenação 712. O efluente hidrogenado proveniente do sistema de hidrogenação 712 é então submetido a três etapas de cristalização em vasos de cristalização 704a,b,c, seguido por separação de PTA no sistema de separação 706.

A figura 35 ilustra um processo melhorado para produzir PTA que emprega um reator de oxidação de coluna de bolhas 800 configurado de acordo com uma modalidade da presente invenção. Uma lama inicial compreendendo partículas de CTA sólidas e um licor-mãe líquido é extraída do reator 800. Tipicamente, a lama inicial pode conter na faixa de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso de partículas de CTA sólidas, com o equilíbrio sendo licor-mãe líquido. As partículas de CTA sólidas presentes na lama inicial tipicamente contêm pelo menos cerca de 400 ppm em peso de 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), mais tipicamente pelo menos cerca de 800 ppm

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

O sistema de purificação 802 do sistema de produção de PTA ilustrado na figura 35 proporciona inúmeras vantagens em relação ao sistema de purificação 802 da técnica anterior ilustrado na figura 34. Preferivelmente, o sistema de purificação 802 em geral inclui um sistema de troca de licor 806, um digestor 808 e um único cristalizador 810. No sistema de troca de licor 806, pelo menos cerca de 50 por cento em peso do licor-mãe presentes na lama inicial são trocados por um solvente de reposição fresco para fornecer assim um lama com o solvente trocado compreendendo partículas de CTA e o solvente de reposição. A lama com o solvente trocado que sai do sistema de troca de licor 806 é introduzida no digestor (ou reator de oxidação secundário) 808. No digestor 808, uma reação de oxidação secundária é realizada a temperaturas ligeiramente maiores do que as usadas na reação de oxidação inicial/primária realizada no reator de coluna de bolhas 800. Conforme discutido anteriormente, a grande área superficial, pequeno tamanho de partícula e baixa densidade das partículas de CTA produzidas no reator 800 fazem com que certas impurezas aprisionadas nas partículas de CTA fiquem disponíveis para oxidação no digestor 808 sem exigir completa dissolução das partículas de CTA no digestor 808. Assim, a temperatura no digestor 808 pode ser menor que muitos processos similares da técnica anterior. A

oxidação secundária realizada no digestor 808 preferivelmente reduz a concentração de 4-CBA no CTA em pelo menos 200 ppm em peso, mais preferivelmente pelo menos cerca de 400 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente na faixa de 600 a 6.000 ppm em peso. Preferivelmente, a temperatura de oxidação secundária no digestor 808 é pelo menos cerca de 10 °C maior que a temperatura de oxidação primária no reator de coluna de bolhas 800, mais preferivelmente cerca de 20 a cerca de 80 °C mais alta que a temperatura de oxidação primária no reator 800 e acima de tudo preferivelmente 30 a 50 °C mais alta que a temperatura de oxidação primária no reator 800. A temperatura de oxidação secundária é preferivelmente na faixa de cerca de 160 a cerca de 240 °C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 180 a cerca de 220 °C e acima de tudo preferivelmente na faixa de 190 a 210 °C. O produto purificado do digestor 808 exige somente uma única etapa de cristalização no cristalizador 810 antes da separação no sistema de separação 804. Técnicas de oxidação/digestão secundária adequadas estão discutidas com detalhes na publicação do pedido de patente U.S. 2005/0065373, cuja revelação está aqui expressamente incorporada na íntegra pela referência.

Ácido tereftálico (por exemplo, PTA) produzido pelo sistema ilustrado na figura 35 é preferivelmente formado de partículas de PTA com um tamanho de partícula médio de pelo menos cerca de 40 microns, mais preferivelmente na faixa de cerca de 50 a cerca de 2.000 microns e acima de tudo preferivelmente na faixa de 60 a 200 microns. As partículas de PTA preferivelmente têm uma área superficial BET média menor que cerca de 0,25 m²/g, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,005 a cerca de 0,2 m²/g e acima de tudo preferivelmente na faixa de 0,01 a 0,18 m²/g. PTA produzido pelo sistema ilustrado na figura 35 é adequado para uso como um estoque de alimentação na produção de PET. Tipicamente, PET é produzido via esterificação de tereftálico com etileno glicol, seguido por policondensação.

Preferivelmente, ácido tereftálico produzido por uma modalidade da presente invenção é empregado como uma alimentação ao processo PET de reator de tubos descrito no pedido de patente U.S. número de série 10/013.318, depositado em 7 de dezembro de 2001, cuja revelação está aqui incorporada na íntegra pela referência.

As partículas de CTA com morfologia preferida aqui revelada são usadas particularmente no processo de digestão oxidativa descrito para redução do teor de 4-CBA. Além do mais, essas partículas de CTA preferidas proporcionam vantagens em uma ampla faixa de outros pós-processos envolvendo dissolução e/ou reação química das partículas. Esses pós-processos adicionais incluem, mas sem limitações, reação com pelo menos um composto contendo hidroxila para formar compostos ésteres, especialmente a reação de CTA com metanol para formar tereftalato de dimetila e ésteres impurezas; a 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 poli(tereftalato de etileno) (PET); e dissolução total ou parcial em solventes, incluindo, mas também sem limitações, água, ácido acético e N-metil-2-pirrolidona, que podem incluir processamento adicional, incluindo, mas também sem limitações, reprecipitação de ácido tereftálico mais puro e/ou redução química seletiva de grupos carbonila sem ser grupos de ácido carboxílico. Notavelmente incluído é a dissolução substancial de CTA em um solvente compreendendo água acoplada com hidrogenação parcial que reduz a quantidade de aldeídos, especialmente 4-CBA, fluorenonas, fenonas e/ou antraquinonas.

Os inventores também contemplam que partículas de CTA com as propriedades preferidas aqui revelados podem ser produzidos a partir de partículas de CTA sem estar de acordo com as propriedades preferidas aqui reveladas (partículas de CTA não conformes) incluindo, mas também sem limitações, redução mecânica do tamanho de partículas de CTA não

conformes e dissolução total ou parcial de partículas de CTA não conformes seguida por ré-precipitação total ou parcial.

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

Com relação à alimentação de solvente, é de conhecimento oxidar um(s) composto(s) aromático(s) oxidável(s) para produzir um ácido carboxílico aromático em que a alimentação de solvente introduzida no meio de reação é uma mistura de ácido acético de pureza analítica e água, geralmente empregado em escala de laboratório e escala piloto. Similarmente, é de conhecimento conduzir a oxidação do composto aromático oxidável em ácido carboxílico aromático em que o solvente que deixa o meio de reação é separado do ácido carboxílico aromático produzido e em seguida reciclado para o meio de reação como solvente de alimentação, basicamente por motivos de custo de fabricação. Esta reciclagem de solvente faz com que certas impurezas da alimentação e subprodutos do processo se acumulem com o tempo no solvente reciclado. Vários mecanismos são conhecidos na técnica para ajudar purificar solvente reciclado antes da re-introdução no meio de reação. Em geral, um maior grau de purificação do solvente reciclado leva a um custo de fabricação significativamente mais alto do que um menor grau de purificação por mecanismos similares. Uma modalidade da presente invenção diz respeito ao entendimento e definição das faixas preferidas de um grande

número de impurezas na alimentação de solvente, muitos dos quais foram até então considerados bastante benignos, a fim de encontrar um equilíbrio ideal entre o custo de fabricação geral e a pureza do produto geral.

"Alimentação de solvente reciclado" é aqui definida como
5 alimentação de solvente compreendendo pelo menos cerca de 5 por cento em peso que passou previamente por um meio de reação contendo um ou mais compostos aromáticos oxidáveis que passam por oxidação parcial. Por motivos de estoque de solvente e de tempo na corrente em uma unidade de fabricação, é preferível que partes de solvente reciclado passem por um meio
10 de reação pelo menos uma vez por dia de operação, mais preferivelmente pelo menos uma vez por dia pelo menos por sete dias consecutivos de operação e acima de tudo preferivelmente pelo menos uma vez por dia pelo menos por 30 dias consecutivos de operação. Por motivos econômicos, é preferível que pelo menos cerca de 20 por cento em peso da alimentação de solvente ao meio de
15 reação da presente invenção sejam solvente reciclado, mais preferivelmente pelo menos cerca de 40 por cento em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 por cento em peso e acima de tudo preferivelmente pelo menos 90 por cento em peso.

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

preferivelmente abaixo de cerca de 150 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 40 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 8 ppm em peso. A concentração de molibdênio no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 75 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 20 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 4 ppm em peso. A concentração de titânio no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 75 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 20 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 4 ppm em peso. A concentração de cobre no solvente reciclado é preferivelmente abaixo de cerca de 20 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de cerca de 4 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente entre 0 e 1 ppm em peso. Outras impurezas metálicas são também tipicamente presentes no solvente reciclado, em geral variando a níveis inferiores proporcionalmente a uma ou mais dos metais supralistados. O controle dos metais supralistados nas faixas preferidas manterá outras impurezas metálicas em níveis adequados.

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

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

tanto compostos aromáticos precipitados como dissolvidos no solvente reciclado.

Surpreendentemente, mesmo produto precipitado (por exemplo, TPA) de uma oxidação parcial de para-xileno, é um contaminante a ser controlado no solvente reciclado. Em virtude de existirem faixas surpreendentemente preferidas para os níveis de sólidos no meio de reação, qualquer produto precipitado na alimentação de solvente diretamente reduz a quantidade de composto oxidável que pode ser alimentado combinado. Além disso, verificou-se que a alimentação de sólidos de TPA precipitados no solvente reciclado em níveis elevados afeta adversamente o caráter das partículas formadas em um meio de oxidação precipitante, levando a um caráter indesejável em operações à jusante (por exemplo, filtração de produto, lavagem de solvente, digestão oxidativa do produto bruto, dissolução do produto bruto para processamento adicional e assim por diante). Uma outra característica indesejável de sólidos precipitados na alimentação de solvente de reciclagem é que esses geralmente têm níveis muito altos de impurezas precipitadas, comparado com concentrações de impurezas na massa dos sólidos nas lamas de TPA das quais a maior parte do solvente reciclado é obtida. Possivelmente, os elevados níveis de impurezas observados nos sólidos suspensos no filtrado reciclado podem estar relacionados com os tempos de nucleação para a precipitação de certas impurezas do solvente reciclado e/ou para resfriamento do solvente reciclado, tanto intencional ou por causa de perdas para o ambiente. Por exemplo, concentrações de 2,6-dicarboxifluorenona altamente colorido e indesejável foram observadas em níveis bem mais altos em sólidos presentes no solvente reciclado a 80 °C do que os observados em sólidos de TPA separados do solvente reciclado a 160 °C. Similarmente, concentrações de ácido isoftálico foram observadas em níveis muito mais altos em sólidos presentes no solvente reciclado, comparadas com os níveis observados em sólidos TPA do meio de reação.

Exatamente como impurezas precipitadas específicas aprisionadas no solvente reciclado se comportam quando reintroduzidas no meio de reação parece variar. Isto depende talvez da solubilidade relativa da impureza na fase líquida do meio de reação, talvez como a impureza precipitada e estratificada nos sólidos precipitados, e talvez da taxa local de precipitação de TPA onde o sólido primeiro entra novamente no meio de reação. Assim, os inventores observaram que é útil controlar o nível de certas impurezas no solvente reciclado, conforme revelado a seguir, independente se essas impurezas estão presentes no solvente reciclado na forma dissolvida ou se são particulados aprisionados nele.

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

distribuição efetivamente uniforme de sólidos. Uma alíquota de 10 mililitros do líquido misturado com sólidos suspensos é extraída por pipeta e pesada. Em seguida, a massa da fase líquida desta alíquota é separada por filtração a vácuo, ainda a cerca de 20 °C e efetivamente sem perda de sólidos. A maior parte dos sólidos filtrada desta alíquota é em seguida seca, efetivamente sem sublimação de sólidos, e esses sólidos secos são pesados. A razão do peso dos sólidos secos para o peso da alíquota de lama original é a fração de sólidos, tipicamente expressa como uma percentagem e aqui referida como o teor de filtrado reciclado do sólidos precipitados a 20 °C.

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

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

formação de 2,7-DCF aumenta praticamente em proporção direta. Os inventores verificaram também que, quando impureza de meta-xileno está presente na alimentação de para-xileno, a formação de 2,7-DCF novamente aumenta praticamente em proporção direta. Além disso, mesmo se a

5 alimentação de solvente e alimentação do composto oxidável forem desprovidas de compostos aromáticos meta-substituídos, os inventores verificaram que parte do ácido isoftálico é formado durante uma oxidação parcial típica de para-xileno muito puro, particularmente quando ácido benzóico está presente na fase líquida do meio de reação. Este ácido isoftálico

10 autogerado, graças à sua maior solubilidade que TPA no solvente compreendendo ácido acético e água, pode acumular-se com o tempo em unidades comerciais que empregam solvente reciclado. Assim, a quantidade de ácido isoftálico na alimentação de solvente, a quantidade de meta-xileno na alimentação do composto aromático oxidável e a taxa de autocriação de ácido

15 isoftálico no meio de reação são todos devidamente considerados no equilíbrio uns com os outros e no equilíbrio com qualquer reação que consome ácido isoftálico. Verificou-se que ácido isoftálico passa por reações consumistas adicionais além da formação de 2,7-DCF, conforme revelado a seguir. Além do mais, os inventores verificaram que existem outras questões a

20 considerar durante o estabelecimento das faixas apropriadas para espécies aromáticas meta-substituídas em uma oxidação parcial de para-xileno em TPA. Outras impurezas altamente coloridas e indesejáveis, tal como 2,6-dicarboxifluorenona (2,6- DCF), parecem estar bastante relacionadas com espécies aromáticas para-substituídas dissolvidas, que estão sempre presentes

25 na alimentação de para-xileno a uma oxidação em fase líquida. Assim, a supressão de 2,7-DCF é mais bem considerada na perspectiva do nível de outras impurezas coloridas que são produzidas.

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que a formação de ácido trimelítico

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

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que maiores níveis na fase líquida do meio de reação de diversos ácidos carboxílicos aromáticos dissolvidos faltando grupos hidrocarbilas não-aromáticos leva diretamente à maior produção de monóxido de carbono e dióxido de carbono. Esta maior produção de óxidos de carbono representa a perda de rendimento tanto no oxidante como no composto oxidável posteriormente, uma vez que muitos dos ácidos carboxílicos aromáticos co-produzidos, que, por um lado, podem ser vistos como impurezas, por outro lado também têm valor comercial. Assim, a remoção apropriado de ácidos carboxílicos relativamente solúveis faltando grupos hidrocarbila não-aromáticos do solvente de reciclagem tem um valor econômico na prevenção de perda de rendimento de composto aromático oxidável e de oxidante, além de suprimir a geração de impurezas altamente

indesejadas tais como vários fluorenonas e ácido trimelítico.

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

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

Por exemplo, na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA, os inventores verificaram que precipitação muito

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

Por exemplo, os inventores verificaram que compostos de benzofenona (por exemplo, 4,4'-dicarboxibenzofenona e 2,5,4'-tricarboxibenzofenona), produzidos durante oxidação parcial de para-xileno, têm efeitos indesejáveis em um meio de reação PET, mesmo que compostos de benzofenona não sejam tão altamente coloridos por si em TPA como as fluorenonas e antraquinonas. Dessa maneira, é desejável limitar a presença de benzofenonas e selecionar precursores no solvente reciclado e na alimentação do composto oxidável. Além disso, os inventores verificaram que a presença de elevados níveis de ácido benzóico, tanto admitido no solvente reciclado como formado no meio de reação, leva a elevadas taxas de produção de 4,4'-dicarboxibenzofenona.

Durante uma revisão, os inventores verificaram e quantificaram suficientemente um arranjo surpreendente de reações para compostos aromáticos faltando grupos hidrocarbila não-aromáticos que estão presentes na oxidação parcial em fase líquida de para-xileno em TPA. Recapitulando apenas um único caso de ácido benzóico, os inventores verificaram que maiores níveis de ácido benzóico no meio de reação de certas modalidades da presente invenção levam a produção muito maior do ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente colorido e indesejável, a níveis bastante elevados de 4,4'-dicarboxibifenila, a elevados níveis de 4,4'-

dicarboxibenzofenona, a uma supressão branda da atividade química de oxidação de para-xileno visada e a maiores níveis de óxidos de carbono e conseqüente perdas de rendimentos. Os inventores verificaram que maiores níveis de ácido benzóico no meio de reação também levam a uma maior produção de ácido isoftálico e ácido ftálico, cujos níveis são desejavelmente controlados em baixas faixas de acordo com aspectos similares da presente invenção. O número e importância das reações envolvendo ácido benzóico são talvez ainda mais surpreendentes, uma vez que alguns inventores modernos contemplam o uso de ácido benzóico no lugar de ácido acético como um componente primário de solvente (Ver, por exemplo, Patente U.S. 6.562.997). Adicionalmente, os presentes inventores observaram que ácido benzóico é autogerado durante oxidação de para-xileno a taxas que são bastante importantes em relação à sua formação a partir de impurezas, tais como tolueno e etilbenzeno, normalmente encontradas em alimentação do composto oxidável compreendendo para-xileno de pureza comercial.

Por outro lado, os inventores verificaram pouco valor da regulação adicional da composição de solvente reciclado em relação à presença de composto aromático oxidável e em relação a intermediários de reação aromáticos que tanto retêm grupos hidrocarbila não-aromáticos como são também relativamente solúveis no solvente reciclado. Em geral, esses compostos são tanto alimentados quanto criados no meio de reação a taxas substancialmente maiores que sua presença em solvente reciclado; e a taxa de consumo desses compostos no meio de reação é grande o bastante, retendo um ou mais grupos hidrocarbila não-aromáticos, para limitar devidamente seu acúmulo no solvente reciclado. Por exemplo, durante oxidação parcial de para-xileno em um meio de reação multifásico, para-xileno evapora até certo ponto juntamente com grandes quantidades de solvente. Quando este solvente evaporado sai do reator como parte do gás de processo é condensado para recuperação como solvente reciclado, uma parte substancial do para-xileno

evaporado condensa igualmente aí. Não é necessário limitar a concentração do para-xileno no solvente reciclado. Por exemplo, se solvente for separado dos sólidos mediante a saída da lama do meio de reação de oxidação de para-xileno, este solvente recuperado terá uma concentração similar de ácido para-tolúico dissolvido ao presente no ponto de remoção do meio de reação.

Embora possa ser importante limitar a concentração fixa de ácido para-tolúico na fase líquida do meio de reação, ver a seguir, não é necessário regular separadamente o ácido para-tolúico nesta parte do solvente reciclado por causa de sua solubilidade relativamente boa e de sua baixa vazão de massa em relação à criação de ácido para-tolúico no meio de reação. Similarmente, os inventores verificaram pouco motivo para limitar as concentrações em solvente reciclado de compostos aromáticos com substituintes de metila (por exemplo, ácidos tolúicos), aldeídos aromáticos (por exemplo, tereftaldeído), de compostos aromáticos com substituintes de hidroximetil (por exemplo, ácido 4-hidroximetilbenzóico), e de compostos aromáticos bromados que conservam pelo menos um grupo hidrocarbila não-aromático (por exemplo, ácido alfa-bromo-para-tolúico) abaixo daqueles 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, os inventores também verificaram que não é necessário regular no solvente reciclado a concentração de fenóis selecionados produzidos intrinsecamente durante oxidação parcial de xileno, já que esses compostos são criados e destruídos no meio de reação a taxas muito maiores que sua presença em solvente reciclado. Por exemplo, os inventores verificaram que ácido 4-hidroxibenzóico tem efeitos relativamente pequenos na atividade química nas modalidades preferidas da presente invenção quando co-alimentado a taxas acima de 2 gramas de ácido 4-hidroxibenzóico por 1 quilograma de para-xileno, muito maior que a presença natural em solvente reciclado, a despeito de ser reportado por outros como um veneno expressivo

em meio de reação similar (Ver, por exemplo, W. Partenheimer, *Catalysis Today* 23 (1995) p. 81).

Assim, existem inúmeras reações e inúmeras considerações no estabelecimento das faixas preferidas de várias impurezas aromáticas na alimentação de solvente agora reveladas. Estas descobertas estão declaradas em termos de média composição média de peso agregado de todas as correntes de solvente que estão sendo alimentadas no meio de reação durante o curso de um período de tempo estabelecido, preferivelmente um dia, mais preferivelmente uma hora e acima de tudo preferivelmente um minuto. Por exemplo, se uma alimentação de solvente escoar de forma substancialmente contínua com a composição de 40 ppm em peso de ácido isoftálico a uma vazão de 7 quilogramas por minuto, uma segunda alimentação de solvente escoar de forma substancialmente contínua com a composição de 2.000 ppm em peso de ácido isoftálico a uma vazão de 10 quilogramas por minuto, e não existem outras correntes de alimentação de solvente que entram no meio de reação, e então a composição média de peso agregado da alimentação de solvente é calculada como $(40 * 7 + 2.000 * 10) / (7 + 10) = 1.193$ ppm em peso de ácido isoftálico. Nota-se que o peso de qualquer alimentação do composto oxidável ou de qualquer alimentação de oxidante que é talvez misturado com a alimentação de solvente antes de entrar no meio de reação não é considerada no cálculo da composição média de peso agregado da alimentação de solvente.

A tabela 1, a seguir, lista valores preferidos para certos componentes na alimentação de solvente introduzida no meio de reação. Os componentes da alimentação de solvente listados na Tabela 1 são os seguintes: 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6- DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9-fluorenona-4-carboxílico

(9F-4CA), fluorenona total incluindo outras fluorenonas não listadas individualmente (fluorenonas totais), 4,4'-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 faltando grupos hidrocarbila não-aromáticos. A tabela 1 a seguir fornecer quantidades preferidas de três impurezas em CTA produzida de acordo com uma modalidade da presente invenção.

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

Identificação do Componente	Quantidade preferida (ppm em peso)	Quantidade mais preferida (ppm em peso)	Quantidade 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
Ácidos carboxílicos aromáticos totais faltando grupos hidrocarbila não aromáticos	< 18.000	300-9.000	450-3.000

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

Quando bromo é usado no meio de reação, sabe-se que existe uma grande quantidade de formas iônicas e orgânicas de bromo equilíbrio dinâmico. Essas várias formas de bromo têm diferentes características de estabilidade uma vez que deixam o meio de reação e passam através de vários unidades operacionais pertinentes ao solvente reciclado. Por exemplo, ácido alfa-bromo-para-tolúico pode persistir como tal em algumas condições ou pode hidrolisar rapidamente em outras condições para formar ácido 4-hidroximetilbenzóico e brometo de hidrogênio. Na presente invenção, é preferível 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 de reação seja em uma ou mais das seguintes formas químicas: bromo iônico, ácido alfa-bromo-para-tolúico, e ácido bromoacético.

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

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

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

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

Na determinação de faixas de impurezas preferidas na

alimentação de composto oxidável, muitos fatores são relevantes. Qualquer impureza na alimentação provavelmente será uma perda de rendimento direta e custo de purificação de produto se as exigências de pureza do produto oxidado forem suficientemente rigorosas (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, tolueno e etilbenzeno tipicamente encontrados em para-xileno de pureza comercial levam a ácido benzóico, e este ácido benzóico é amplamente removido da maioria dos TPA comerciais). Quando o produto da oxidação parcial da alimentação impureza participa em reações adicionais, fatores sem ser a simples perda de rendimento e remoção tornam-se apropriados quando se considera em quanto custo de purificação de alimentação purificação incorrerá (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, etilbenzeno leva a ácido benzóico, e ácido benzóico subsequente leva a ácido 9-fluorenona-2-carboxílico altamente colorido, a ácido isoftálico, a ácido ftálico e a maior quantidade de óxidos de carbono, entre outros). Quando o meio de reação autogera quantidades adicionais de uma impureza por mecanismos químicos não diretamente relacionados com impurezas de alimentação, a análise torna-se ainda mais complexa (por exemplo, em um meio de reação para oxidação parcial de para-xileno, ácido benzóico é também autogerada do próprio para-xileno). Além do mais, o processamento à jusante produto da oxidação bruto pode afetar as considerações da pureza de alimentação preferida. Por exemplo, o custo de remoção até níveis adequados de uma impureza direta (ácido benzóico) e impurezas subsequentes (ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 9-fluorenona-2-carboxílico, et al.) pode exatamente o mesmo, podem ser diferentes uns dos outros, e pode ser diferente das exigências de remoção de uma impureza amplamente não relacionada (por exemplo, produto da oxidação incompleta 4-CBA na oxidação de para-xileno em TPA).

As faixas de pureza de alimentação reveladas seguintes para para-xileno são preferidas onde para-xileno é alimentado com solvente e

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

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

TABELA 2 – Componentes de Alimentação de para-xileno Impuro

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

Versados na técnica percebem agora que as impurezas referidas em para-xileno impuro pode ter seu maior efeito no meio de reação depois de seus produtos de oxidação parcial terem acumulado no solvente

reciclado. Por exemplo, a alimentação da quantidade superior da faixa mais preferida de meta-xileno, 400 ppm em peso, produzirá imediatamente cerca de 200 ppm em peso de ácido isoftálico na fase líquida do meio de reação durante operação com cerca de 33 por cento em peso de sólidos no meio de reação. Isto equipara a uma entrada da quantidade superior da faixa mais preferida para ácido isoftálico no solvente reciclado de 400 ppm em peso que, depois de permitir que uma evaporação de solvente típica resfrie o meio de reação, quantidades de cerca de 1.200 ppm em peso de ácido isoftálico na fase líquida do meio de reação. Assim, é o acúmulo de produtos de oxidação parcial com o tempo no solvente reciclado que representa o maior impacto provável de impurezas de meta-xileno, orto-xileno, etilbenzeno e tolueno na alimentação de para-xileno impuro. Dessa maneira, é preferível que as faixas citadas para impurezas em alimentação de para-xileno impuro sejam mantidas pelo menos na metade de cada dia de operação de qualquer meio de reação de oxidação parcial em uma unidade de fabricação particular, mais preferivelmente pelo menos três quartos de cada dia pelo menos por sete dias consecutivos de operação e acima de tudo preferivelmente quando as médias de massa ponderadas da composição de alimentação de para-xileno impuro estão nas faixas preferidas pelo menos 30 dias consecutivos de operação.

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

próprio para-xileno e das reações de consumo de impurezas no meio de reação tornam-se mais importantes do que as taxas de alimentação de impurezas no para-xileno impuro.

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

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

Também na forma aqui revelada, quando para-xileno é oxidado para produzir ácido tereftálico (TPA), a produção de ácido benzóico auto-gerado causa perda de rendimento de xileno e perda de rendimento de oxidante. Além do mais, a presença de ácido benzóico autogerado na fase líquida do meio de reação correlaciona-se com aumentos de muitas reações adversas indesejáveis, notavelmente incluindo geração de compostos altamente coloridos denominados mono-carbóxi-fluorenonas. Ácido benzóico autogerado também contribui para o acúmulo indesejável de ácido benzóico

no filtrado reciclado que eleva ainda mais a concentração de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação. Assim, a formação de ácido benzóico autogerado é desejavelmente minimizada, mas isto é também devidamente considerado simultaneamente com ácido benzóico gerado de impurezas, com

5 fatores que afetam o consumo de ácido benzóico, com fatores pertinentes a outras questões de seletividade de reação, e com economias gerais.

Os inventores verificaram que a autogeração de ácido benzóico pode ser controlada em baixos níveis pela devida seleção, por exemplo, de temperatura, distribuição de xileno e disponibilidade de oxigênio

10 no meio de reação durante a oxidação. Sem querer ficar preso a teoria, temperaturas mais baixas e maior disponibilidade de oxigênio parecem suprimir as taxas de descarbonilação e/ou descarboxilação, evitando assim o aspecto da perda de rendimento de ácido benzóico autogerado. Disponibilidade de oxigênio suficiente parece direcionar radicais livres para

15 outros produtos mais benignos, em particular ácidos hidroxibenzóicos. A distribuição de xileno no meio de reação pode também afetar o equilíbrio entre a conversão do radical arila a ácido benzóico ou a ácidos hidroxibenzóicos. Qualquer que seja o mecanismo químico, os inventores verificaram condições de reação que, embora brandas o bastante para reduzir

20 a produção de ácido benzóico, são severas o bastante para oxidar uma grande fração da produção de ácido hidroxibenzóico a monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono, que são facilmente removidos do produto de oxidação.

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

25 ácido benzóico autogerado seja minimizada e a oxidação de ácidos hidroxibenzóicos em monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono seja maximizada. Quando o reator de oxidação é empregado para oxidar para-xileno em ácido tereftálico, é preferível 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 o xileno total na corrente de alimentação.

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

Combinando o ácido benzóico autogerado e ácido benzóico gerado de impurezas, a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico para a taxa de produção (em peso) de ácido benzóico total é preferivelmente pelo menos cerca de 400:1, mais preferivelmente pelo menos cerca de 700:1 acima de tudo preferivelmente pelo menos 1.100:1. Conforme pode-se perceber a seguir, a taxa de produção somada de ácido benzóico autogerado e ácido benzóico gerado de impurezas é preferivelmente medida quando a concentração de ácido benzóico na fase líquida do meio de reação está abaixo de 2.000 ppm em peso, mais preferivelmente abaixo de 1.000 ppm em peso e acima de tudo preferivelmente abaixo de 500 ppm em peso, em

virtude de essas baixas concentrações suprimirem devidamente reações de baixas taxas que convertem ácido benzóico em outros componentes.

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

incluindo óxidos de carbono, pode tornar-se igual ou maior que a geração química de novas moléculas de ácido benzóico. Neste caso, a geração líquida de ácido benzóico pode tornar-se equilibrada próxima a zero, ou mesmo negativa. Os inventores verificaram que, quando a geração líquida de ácido benzóico é positiva, então a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico no meio de reação, comparada com a taxa de geração líquida de ácido benzóico no meio de reação, é preferivelmente acima de cerca de 700:1, mais preferivelmente acima de cerca de 1.100:1 e acima de tudo preferivelmente acima de 4.000:1. Os inventores verificaram que, quando a geração líquida de ácido benzóico é negativa, a razão da taxa de produção (em peso) de ácido tereftálico no meio de reação, comparada com a taxa de geração líquida de ácido benzóico no meio de reação, é preferivelmente acima de cerca de 200:(-1), mais preferivelmente acima de cerca de 1.000:(-1) e acima de tudo preferivelmente acima de 5.000:(-1).

Os inventores também verificaram faixas preferidas para a composição da lama (líquido + sólido) extraída do meio de reação e para a parte de CTA sólido da lama. As composições da lama preferida e de CTA preferido são surpreendentemente superiores e úteis. Por exemplo, TPA purificado produzido a partir deste CTA preferido por digestão oxidativa tem um nível suficientemente baixo de impurezas totais e de impurezas coloridas, de maneira tal que o TPA purificado é adequado, sem hidrogenação de 4-CBA adicional e/ou impurezas coloridas, para uma ampla faixa de aplicações em fibras de PET e aplicações de embalagem PET. Por exemplo, a composição de lama preferida fornece uma fase líquida do meio de reação que é relativamente baixa em concentração de impurezas importantes e isto reduz de forma importante a criação de outras impurezas ainda mais indesejáveis da maneira aqui revelada. Além do mais, a composição da lama preferida ajuda de forma importante no processamento subsequente de líquido da lama a torna-se um solvente reciclado devidamente puro, de acordo com outras modalidades da presente invenção.

CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção contém menos impurezas de tipos selecionados do que CTA produzido por processos e aparelhos convencionais, notavelmente aqueles que empregam solvente reciclado. Impurezas que podem estar presentes no CTA incluem as seguintes 4-carboxibenzaldeído (4- CBA), 4,4'-dicarboxiestilbeno (4,4'-DCS), 2,6-dicarboxiantraquinona (2,6-DCA), 2,6-dicarboxifluorenona (2,6-DCF), 2,7-dicarboxifluorenona (2,7-DCF), 3,5-dicarboxifluorenona (3,5-DCF), ácido 9-fluorenona-2-carboxílico (9F-2CA), ácido 9- fluorenona-4-carboxílico (9F-4CA), 4,4'-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-tolúico (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 dessas impurezas em CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção.

TABELA 3 – Impurezas de CTA

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, é preferível que CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção tenha baixo conteúdo de cor em relação ao CTA produzido por processos e aparelhos convencionais, notavelmente aqueles que empregam solvente reciclado. Assim, é preferível

5 que CTA produzido de acordo com uma modalidade da presente invenção tenha uma transmitância percentual a 340 nanômetros (nm) de pelo menos cerca de 25 por cento, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 50 por cento e acima de tudo preferivelmente de pelo menos 60 por cento. É adicionalmente preferível que CTA produzido de acordo com uma

10 modalidade da presente invenção tenha uma transmitância percentual 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 da transmitância percentual fornece uma medida das

15 impurezas coloridas absorventes de luz presentes em TPA ou CTA. Na forma aqui usada, o teste refere-se a medições feitas em uma parte de uma solução preparada dissolvendo 2,00 gramas de TPA ou CTA sólido seco em 20,0 mililitros de sulfóxido de dimetila (DMSO), grau analítico ou melhor. Uma parte desta solução é então colocada em uma célula de fluxo semimicro

20 Hellma, PN 176.700, que é feita de quartzo e tem um caminho de luz de 1,0 cm e um volume de 0,39 mililitro. (Hellma USA, 80 Skyline Drive, Plainview, NY 11803). Um Espectrômetro de Arranjo de Diodos Agilent 8453 é usado para medir a transmitância de diferentes comprimentos de onda de luz através desta célula de fluxo cheia (Agilent Technologie, 395 Page Mill

25 Road, Palo Alto, CA 94303). Depois da devida correção da absorbância do fundo, incluindo, mas sem limitar-se à célula e ao solvente usados, o resultado é a transmitância percentual, caracterizando a fração de luz incidente que é transmitida através da solução, que é reportada diretamente pela máquina. Os valores de transmitância percentuais em comprimentos de onda de 340

nanômetros e 400 nanômetros são usados particularmente para discriminar TPA puro de muitas das impurezas normalmente encontradas nele.

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

5 **TABELA 4 – Impurezas da Lama**

Identificação da Impureza	Quantidade preferida (ppm em peso)	Quantidade mais preferida (ppm em peso)	Quantidade acima de tudo preferida (ppm em peso)
4-CBA	< 8.000	< 5.000	< 2.500
4,4'-DCS	< 4	< 2	< 1
2,6-DCA	< 6	< 3	< 1
2,6-DCF	< 70	2-40	4-20
2,7-DCF	< 12	< 8	< 4
3,5-DCF	< 12	< 8	< 4
9F-2CA	< 12	< 8	< 4
917-4CA	< 8	< 4	< 2
Total fluorenones	< 90	2-60	5-30
4,4'-DCB	< 64	1-16	2-4
2,5,4'-TCB	< 60	2-40	4-20
PA	< 3.000	25-1.500	75-500
IPA	9.000	75-4.500	225-1.500
BA	< 15.000	100-6.000	300-2.000
TMA	< 3.000	25-1.500	75-500
PTAC	< 8.000	100-4.000	200-2.000
4,4'-DCBZ	< 5	< 4	< 3
4,4'-DCBP	< 240	< 160	< 80
2,5,4'-TCBP	< 120	< 80	< 40

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

Muitas outras impurezas aromáticas são também tipicamente presentes na fase lama do meio de reação e em CTA do meio de reação, em geral variando a níveis ainda menores e/ou em proporção a um ou mais dos compostos aromáticos revelados. O controle dos compostos aromáticos revelados nas faixas preferidas manterá outras impurezas aromáticas em

níveis adequados. Essas composições vantajosas da fase lama no meio de reação e do CTA sólido obtidas diretamente da lama são possibilitadas operando com modalidades da invenção aqui reveladas para oxidação parcial de para-xileno em TPA.

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

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

20 O método aqui referido como HPLC-MS compreende cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) acoplado com espectrometria de massa (MS) para fornecer separação, identificação e quantificação de várias espécies moleculares em uma dada amostra. Os instrumentos usados nesta medição são um Alliance HPLC e ZQ MS fornecidos pela Waters Corp.
25 (Milford, MA), embora outros instrumentos adequados sejam também comercialmente disponíveis, e de outros fornecedores. Como é de conhecimento na técnica, tanto o tempo de eluição como a resposta espectrométrica de massa são calibradas usando compostos conhecidos presentes em quantidades conhecidas, compostos e quantidades que são

apropriados aos que ocorrem em amostras desconhecidas reais.

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

Os inventores verificaram que a redução das concentrações da fase líquida de alimentação de compostos oxidável aromático e de espécies intermediárias aromáticas em um meio de reação leva a menores taxas de geração de impurezas nocivas durante a oxidação parcial de composto oxidável aromático. Essas impurezas nocivas incluem anéis aromáticos acoplados e/ou moléculas aromáticas contendo mais do que o número desejado de grupos de ácido carboxílico (por exemplo, 2,6-dicarboxiantraquinona, ácido 2,6-dicarboxifluorenona, trimetilico, 2,5,4'-tricarboxibifenila e 2,5,4'-benzofenona). As espécies aromáticas intermediárias incluem compostos aromáticos descendentes da alimentação de composto aromático oxidável e retendo ainda grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, na oxidação de para-xileno, as espécies intermediárias aromáticas compreendem, para-tolualdeído, tereftaldeído,

ácido para-tolúico, 4-CBA, ácido 4-hidroximetilbenzóico e ácido alfa-bromo-para-tolúico). A alimentação do composto oxidável aromático e os espécies intermediárias aromáticas que retêm grupos hidrocarbila não aromáticos de retenção, quando presentes na fase líquida do meio de reação, parecem levar a impurezas nocivas de uma maneira similar à já aqui revela para espécies aromáticas dissolvidas que faltam os grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico).

Contra esta necessidade de maior atividade de reação para suprimir a formação de impurezas aromáticas nocivas durante oxidação parcial de composto aromático oxidável, os inventores verificaram que o resultado decorrente indesejável é a maior produção de óxidos de carbono. É importante perceber que esses óxidos de carbono representam uma perda de rendimento de composto oxidável e oxidante, e não apenas de solvente. Explicitamente, uma fração substancial, e algumas vezes principal, dos óxidos de carbono são provenientes do compostos oxidável, e seus derivados, em vez do solvente; e geralmente o composto oxidável custa mais por unidade de carbono do que o solvente. Além disso, é importante perceber que o ácido carboxílico produto desejado (por exemplo, TPA) é também sujeitos a superoxidação em óxidos de carbono quando presentes na fase líquida do meio de reação.

É também importante perceber que a presente invenção diz respeito a reações na fase líquida do meio de reação e a concentrações de reagente nele. Isto é ao contrário de algumas invenções anteriores que dizem respeito diretamente à criação na forma de sólido precipitado de composto aromático que retém grupos hidrocarbila não aromáticos. Especificamente, para a oxidação parcial de para-xileno em TPA, certas invenções anteriores dizem respeito à quantidade de 4-CBA precipitado na fase sólida de CTA. Entretanto, os presentes inventores verificaram uma variância maior que dois a um para a razão de 4-CBA na fase sólida para 4-CBA na fase líquida,

usando as mesmas especificações de temperatura, pressão, catálise, composição de solvente e taxa de reação espaço-tempo de para-xileno, dependendo se a oxidação parcial é conduzida em uma autoclave bem misturada ou em um meio de reação com 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 pode também variar acima de dois para um, tanto em meio de reação bem misturado como estagiado em especificações de outra forma similares de temperatura, pressão, catálise e composição do solvente. Adicionalmente, 4-CBA no CTA de fase sólida não parece contribuir para a formação de impurezas nocivas, e 4-CBA na fase sólida pode ser recuperado e oxidado em TPA simplesmente e com alto rendimento (por exemplo, por digestão oxidativa da lama de CTA da maneira aqui descrita); ao passo que a remoção de impurezas nocivas é muito mais difícil e cara do que a remoção de 4-CBA da fase sólida, e a produção de óxidos de carbono representa uma perda de rendimento permanente. Assim, é importante diferenciar que este aspecto da presente invenção diz respeito a composições de fase líquida no meio de reação.

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

Assim, surge um equilíbrio simultâneo importante para

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

Além disso, os inventores verificaram que a solubilidade e reatividade relativa do ácido carboxílico desejado (por exemplo, TPA) e a presença de outras espécies aromáticas dissolvidas que faltam grupos hidrocarbila não aromáticos introduzem um fulcro muito importante no equilíbrio de óxidos de carbono em função de impurezas nocivas. O ácido carboxílico produto desejado é tipicamente dissolvido na fase líquida do meio de reação, mesmo quando também presente na forma sólida. Por exemplo, a temperaturas nas faixas preferidas, TPA é solúvel em um meio de reação compreendendo ácido acético e água em níveis que variam de cerca de mil ppm em peso até mais de 1 por cento em peso, com a solubilidade aumentado à medida que a temperatura aumenta. Independente se existem diferenças nas velocidades de reação que formam várias impurezas nocivas a partir da alimentação do composto aromático oxidável (por exemplo, para-xileno), dos intermediários da reação aromáticos (por exemplo, ácido para-tolúico), do ácido carboxílico aromático produto desejado (por exemplo, TPA) e de espécies aromáticas que faltam grupos hidrocarbila não aromáticos (por exemplo, ácido isoftálico), a presença e reatividade dos dois últimos grupos estabelece uma região de retornos decrescentes com relação à supressão adicional do primeiro dos dois grupos, alimentação de composto aromático oxidável e intermediários da reação aromáticos. Por exemplo, em uma oxidação parcial de para-xileno em TPA, se o TPA dissolvido chegar a 7.000 ppm em peso na fase líquida do meio de reação em dadas condições, o ácido benzóico dissolvido chega a 8.000 ppm em peso, o ácido isoftálico dissolvido chega a 6.000 ppm em peso e o ácido ftálico dissolvido chega a 2.000 ppm

em peso e então o valor no sentido de reduzir ainda mais os compostos nocivos totais começa diminuir à medida que a atividade da reação aumenta de forma a suprimir o ácido para-tolúico da concentração da fase sólida e 4-CBA abaixo de níveis similares. Ou seja, a presença e concentração na fase líquida do meio de reação de grupos hidrocarbila não aromáticos que faltam espécies aromáticas é muito pouco alterada pelo aumento da atividade de reação, e sua presença serve para expandir para cima a região de retornos diminuídos para reduzir a concentração de intermediários de reação a fim de suprimir a formação de impurezas nocivas.

10 Assim, uma modalidade da presente invenção fornece faixas preferidas de óxido de carbono, delimitadas na extremidade inferior pela baixa atividade de reação e excessiva formação de impurezas nocivas e na extremidade superior pelas excessivas perdas de carbono, mas a níveis inferiores aos previamente descobertos e revelados como comercialmente

15 úteis. Dessa maneira, a formação de óxidos de carbono é preferivelmente controlada da seguinte maneira. A razão de moles de óxidos de carbono totais produzidos para os moles da alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente maior que cerca de 0,02:1, mais preferivelmente maior que 0,06:1, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 0,05:1 e acima de tudo

20 preferivelmente maior que 0,06:1. Ao mesmo tempo, a razão de moles dos óxidos de carbono totais produzidos para os moles da alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente menor que cerca de 0,24:1, mais preferivelmente menor que cerca de 0,22:1, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,19:1 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,15:1.

25 A razão de moles de dióxido de carbono produzido para moles da alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente maior que cerca de 0,01:1, mais preferivelmente maior que cerca de 0,03:1, ainda mais preferivelmente maior que cerca de 0,04:1 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,05:1. Ao mesmo tempo, a razão de moles de dióxido de carbono produzido para

moles de alimentação do composto aromático oxidável é preferivelmente menor que cerca de 0,21:1, mais preferivelmente menor que cerca de 0,19:1, ainda mais preferivelmente cerca de 0,16:1 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,11. A razão de moles de monóxido de carbono produzido para

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

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

moles, mais preferivelmente menor que cerca de 0,50 por cento em moles, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,35 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente menor que 0,28 por cento em moles.

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

20 Um benefício importante para 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. Independente do bom estagiamento de oxidante e composto oxidável de acordo com a presente invenção, um excesso de oxigênio tem que ser mantido acima do valor
25 estequiométrico, calculado par alimentação de composto oxidável sozinho, para permitir um pouco de perda para óxidos de carbono e fornecer oxigênio molecular em excesso para controlar a formação de impurezas nocivas. Especificamente para o caso em que xileno é a alimentação de composto oxidável, a taxa de alimentação de peso de oxigênio molecular para peso de

xileno é preferivelmente maior que cerca de 0,91:1,00, mais preferivelmente maior que cerca de 0,95:1,00 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,99:1,00. Ao mesmo tempo, a taxa de alimentação de peso de oxigênio molecular para peso de xileno é preferivelmente menor que cerca de 1,20:1,00, mais preferivelmente menor que cerca de 1,12:1,00 e acima de tudo preferivelmente menor que 1,06:1,00. Especificamente para alimentação de xileno, o teor de oxigênio molecular médio ao longo do tempo no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente maior que cerca de 0,1 por cento em moles, mais preferivelmente maior que cerca de 1 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente maior que 1,5 por cento em moles. Ao mesmo tempo, o teor de oxigênio molecular médio ao longo do tempo no gás de processo seco do reator de oxidação é preferivelmente menor que cerca de 6 por cento em moles, mais preferivelmente menor que cerca de 4 por cento em moles e acima de tudo preferivelmente menor que 3 por cento em moles.

Um outro benefício importante de operar nas faixas preferidas de formação de óxido de carbono é que menos composto aromático é convertido a óxidos de carbono e outras formas de menos valor. Este benefício é avaliado usando a soma dos moles de todos compostos aromáticos que saem do meio de reação dividida pela soma dos moles de todos compostos aromáticos que entram no meio de reação em um período de tempo contínuo, preferivelmente uma ora, mais preferivelmente um dia e acima de tudo preferivelmente 30 dias consecutivos. Esta relação é doravante aqui referida como "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 da maior parte ser 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 cada 100 moléculas aromáticas que entram for convertida em óxidos de

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

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 com água e ácido acético, e assim tende seguir o gás de processo, a menos que resfriamento adicional ou outras operações da unidade sejam empregadas para recuperá-lo e/ou destruí-lo antes de liberar o gás de processo de volta para o ambiente. A formação de acetato de metila assim representa um custo operacional e também um custo de capital. Talvez o acetato de metila seja formado primeiramente combinando um radical metila, talvez pela decomposição de ácido acético, com oxigênio para produzir hidroperóxido de metila, decompondo subsequente para formar metanol, e finalmente reagindo o metanol produzido com ácido acético remanescente para formar acetato de metila. Qualquer que seja o caminho químico, os inventores verificaram que sempre que a produção de acetato de metila está a uma taxa muito baixa, então a produção de óxidos de carbono está também muito baixa, e a produção de impurezas aromáticas

nocivas é muito alta. Se a produção de acetato de metila estiver a uma taxa muito alta, então a produção de óxidos de carbono também está desnecessariamente alta, levando a perdas de rendimento de solvente, composto oxidável e oxidante. Quando se empregam modalidades preferidas aqui reveladas, a taxa de produção de moles de acetato de metila para moles de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente maior que 0,005:1, mais preferivelmente maior que cerca de 0,010:1 e acima de tudo preferivelmente maior que 0,020:1. Ao mesmo tempo, a razão de produção de moles de acetato de metila produzida para moles de composto aromático oxidável alimentado é preferivelmente menor que cerca de 0,09:1, mais preferivelmente menor que cerca de 0,07:1, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,05:1 e acima de tudo preferivelmente menor que 0,04:1.

Esta invenção pode ser adicionalmente ilustrada pelos exemplos seguintes de suas modalidades preferidas, embora deva-se entender que esses exemplos estão incluídos meramente com propósitos de ilustração e que não visam limitar o escopo da invenção, a menos que de outra forma especificamente indicado.

EXEMPLO 1

Este é um exemplo operacional de uma oxidação comercial de para-xileno em um reator de coluna de bolhas. Este exemplo demonstra, por exemplo, que existem grandes gradientes verticais para concentrações de para-xileno quando são empregadas condições geométricas e de processo apropriadas de acordo com aspectos da presente invenção.

Este exemplo empregou um vaso do equipamento de oxidação de coluna de bolhas comercial que tem um corpo essencialmente cilíndrico praticamente vertical, com um diâmetro interno de cerca de 2,44 metros. A altura do vaso do equipamento de oxidação de coluna de bolhas foi cerca de 32 metros da linha tangente inferior (TL) até TL superior. O vaso foi equipado com cabeças elípticas cerca de 2:1 no topo e base do cilindro. O

nível operacional foi cerca de 25 metros do meio de reação acima da TL inferior. A taxa de alimentação de para-xileno de pureza comercial foi efetivamente estável a uma taxa de cerca de 81 quilogramas por minuto, entrando no vaso de reação por meio de um furo circular localizado na parede da seção cilíndrica a uma elevação de cerca de 4,35 metros acima da TL inferior. O diâmetro interno do dito furo da parede foi cerca de 0,076 metro. Um solvente filtrado foi alimentado a uma taxa efetivamente estável de cerca de 777 quilogramas por minuto. Uma fração não medida deste solvente filtrado, estimada a partir dos tamanhos dos condutos e quedas de pressão em cerca de 20 quilogramas por minuto, foi alimentada como um líquido de lavagem ao aspersor de oxidante. O equilíbrio do solvente filtrado, cerca de 757 quilogramas por minuto, foi alimentado intimamente misturado com o para-xileno de pureza comercial. A corrente de alimentação combinada em fase líquida de solvente filtrado e para-xileno de pureza comercial assim chegou a cerca de 838 quilogramas por minuto, dando uma velocidade superficial do fluxo de entrada através do dito furo da parede de cerca de 3 metros por segundo. Este solvente filtrado foi proveniente de um sistema de reciclagem industrial e compreendeu acima de cerca de 97 por cento em peso de ácido acético e água. A concentração de componentes catalíticos no solvente filtrado foi tal que a composição na fase líquida do meio de reação fosse cerca de 1.777 ppm em peso de cobalto, cerca de 1.518 ppm em peso de bromo, e cerca de 107 ppm em peso de manganês. Uma corrente separada de solvente de refluxo foi alimentada na forma de gotículas na zona de desprendimento de gás acima do nível operacional do meio de reação a uma taxa efetivamente estável de cerca de 572 quilogramas por minuto. Este solvente de refluxo compreendeu acima de cerca de 99 por cento em peso de ácido acético e água; e o solvente de refluxo foi proveniente de um sistema de reciclagem industrial separado que não teve níveis expressivos de componentes catalíticos. O teor de água combinado da alimentação do

solvente filtrado e da alimentação do solvente de refluxo foi tal que a concentração de água na fase líquida do meio de reação fosse cerca de 6,0 por cento em peso. O oxidante foi alimentado com ar comprimido a uma taxa efetivamente estável de cerca de 384 quilogramas por minuto por meio de um

5 aspensor de oxidante similar ao ilustrado nas figuras 2-5. Este aspensor de oxidante compreendeu um conduto de fluxo medido que era aproximadamente um octógono de lados iguais com um elemento transversal conectando um lado no lado oposto e atravessando o eixo de simetria vertical do vaso de reação. O conduto de fluxo medido foi feito de componentes de

10 tubulação Schedule 10S de 12 polegadas (304,8 milímetros) nominais. A largura do octógono do centróide de um lado do conduto de fluxo até o centróide do lado oposto foi cerca de 1,83 metro. O octógono ficou aproximadamente horizontal, e a elevação média do conduto octogonal foi cerca de 0,11 metro acima da TL inferior do vaso de reação. O aspensor de

15 oxidante tinha 75 furos circulares que tinham cerca de 0,025 metros de diâmetro. Os furos estavam situados de forma aproximadamente uniforme em torno do octógono e elemento transversal, ficando próximos ao topo da dita tubulação de 12-polegadas (304,8 milímetros). Tinha um furo circular com diâmetro de cerca de 0,012 metro próximo à base de um lado apenas do

20 conduto octogonal. A pressão manométrica operacional no gás de topo do vaso de reação foi estavelmente cerca de 0,52 megapascal. O reação se deu de uma maneira substancialmente adiabática, e assim o calor da reação elevou a temperatura das alimentações de entrada e evaporou a maior parte do solvente de entrada. Medida próxima da elevação intermediária do meio de reação, a

25 temperatura operacional foi cerca de 160 °C. Uma lama de saída compreendendo ácido tereftálico bruto (CTA) foi removida de perto da base da cabeça elíptica inferior do vaso de reação a uma taxa efetivamente estável. A vazão da lama de saída foi cerca de 408 quilogramas por minuto.

Amostras de lama do meio de reação foram obtidas de três

elevações no vaso de reação, da maneira descrita a seguir. Na determinação da concentração de várias espécies em várias localizações no meio de reação, foi necessário levar em conta a natureza estocástica do sistema, tomando-se amostras o suficiente para determinar um valor médio no tempo de resolução suficiente.

Um conjunto de cinco amostras foi obtido do conduto de lama de saída próximo à base da cabeça elíptica inferior do vaso de reação. Um outro conjunto de cinco amostras foi obtido de um furo da parede localizado a uma elevação de cerca de 12,4 metros acima da TL inferior do vaso de reação. O terceiro conjunto de cinco amostras foi obtido de um furo da parede localizado a uma elevação de cerca de 17,2 metros acima da TL inferior de o vaso de reação.

Todas as amostras de lama foram analisadas por um método de cromatografia gasosa calibrada (GC) para composição de para-xileno e para-tolualdeído na fase líquida. A tabela 5, a seguir, mostra a média dos cinco resultados que foram obtidos de três diferentes elevações da coluna. Os resultados estão reportados como partes de massa de analito por milhão de partes de massa (ppm em peso) de fase líquida.

TABELA 5

Localização da Amostra	Para-xileno (ppm em peso)	Para-tolualdeído (ppm em peso)
Parede lateral a cerca de 17,2 metros	21	140
Parede lateral a cerca de 12,4 metros	63	317
Subtransbordamento pela cabeça inferior	455	960

Esses resultados mostram grandes gradientes que ocorreram verticalmente nas concentrações localizadas de para-xileno e para-tolualdeído. Por exemplo, o gradiente de concentração de para-xileno observado nos dados da Tabela 5 foi superior a 20:1 (455:21). Esses resultados demonstram que a mistura de fluido inerente da alimentação de para-xileno de entrada na coluna de bolhas foi expressivamente inferior às velocidades de reação inerentes. Com menor intensidade, gradientes verticais também foram observados para

as concentrações de outras espécies reativas aromáticas relacionadas no meio de reação (por exemplo, ácido para-tolúico e 4-carbóxi benzaldeído).

Conforme demonstrado em exemplos subseqüentes, modelos de cálculo detalhados mostram que a faixa real de concentração de para-xileno na fase líquida do meio de reação deste exemplo foi bem superior a 100:1. Mesmo sem executar um modelo de cálculo rigoroso, versados na técnica percebem que a concentração máxima real de para-xileno ocorreu na região próxima a onde o para-xileno da alimentação foi introduzido no vaso de reação de coluna de bolhas pela parede do vaso. Esta elevação de máxima concentração de para-xileno é cerca de 4,35 metros acima da TL inferior entre amostras retiradas de cerca de 12,4 metros e do subtransbordamento. Similarmente, a verdadeira concentração mínima de para-xileno provavelmente ocorreu no topo do meio de reação, ou muito próximo a ele, a cerca de 25 metros, bem como acima da maior elevação de onde as amostras referidas foram retiradas.

As concentrações de para-xileno e outros compostos oxidáveis podem ser medidas para outras localizações no meio de reação empregando dispositivos mecânicos adequados para amostragem em qualquer posição vertical ou horizontal no meio de reação. Opcionalmente, as concentrações para posições não fisicamente amostradas e quimicamente analisadas podem ser calculadas com precisão razoável usando modelos computacionais de complexidade suficiente para atender os padrões de fluxo de fluido altamente complexos, cinética de reação química, equilíbrio de energia, equilíbrio vapor-líquido-sólido e taxas de troca interfase.

EXEMPLOS 2-5

Exemplos 2-5 são modelos de cálculo de reatores de coluna de bolhas tanto idênticos ao reator do Exemplo 1 com no geral similares às melhorias especificadas. O modelamento da dinâmica de fluido computacional (CFD) feito para gerar os Exemplos 2-5 foi realizado de

acordo com o método de modelamento revelado no pedido de patente copendente 60/594774, intitulado "Modeling of Liquid-Phase Oxidation", cuja revelação completa está aqui expressamente incorporada pela referência.

Nos Exemplos 2-5, o modelamento CFD é feito usando o CFX versão 5.7 (ANSYS, Inc. 275 Technology Drive, Canonsburg, PA 15317). Os Exemplos 2-5 compreendem para mais de cerca de 100.000 células computacionais espaciais discretas cada. Estas etapas usadas nos Exemplos 2-5 são menos que 0,1 segundo. Múltiplos tamanhos de bolhas variando de diâmetro de cerca de 0,005 a cerca de 0,20 metro foram adequados para sintonizar o modelo CFD aproximadamente perto da contenção de bolha média avaliada por meio de medição e pressão diferencial, ao perfil de retenção de bolhas vertical por meio de medição da pressão diferencial, e aos perfis horizontais de retenção de bolhas avaliados por varreduras por tomografia computacional (CT). Para selecionar os tamanhos e populações de bolhas apropriados nos modelos CFD dos Exemplos 2-5, dados operacionais de indústria foram obtidos para colunas de bolhas de lama com diâmetros internos cilíndricos de cerca de 2,44 metros e cerca de 3,05 metros operando com o meio de reação próximo à composição e condições de processo pertinentes reveladas a seguir. Os dados de referência para a retenção de bolhas geral foi obtida usando pressões diferenciais medidos próximos à base do vaso e até o gás de processo do topo. Os dados de referência para o perfil de retenção de bolha vertical foram obtidos usando uma fonte radioativa emissora gama e método de detecção incrementado até o lado de fora do vaso do reator em etapas que varia de cerca de 0,05 metro a cerca de 0,3 metro. Os dados de referência para perfis de retenção de bolhas horizontais foram obtidos por varreduras CT feitas em uma malha de nove por nove através de um plano horizontal da coluna de bolhas operacional usando uma fonte radioativa emissora gama e método de detecção. Ou seja, a fonte foi posicionada em uma dada elevação em nove posições diferentes espaçadas

igualmente em torno do perímetro da coluna de bolhas. Para cada posição da fonte de radiação gama, a quantidade de radiação gama que passa pelo vaso de reação e meio de reação foi detectada em nove posições diferentes espaçadas igualmente em torno do perímetro da coluna de bolhas. Vários modelos matemáticos foram então aplicados a estes dados discretos para produzir estimativas da variação da retenção de bolhas em todo o meio de reação para a dita elevação. Múltiplas varreduras CT horizontais foram obtidas de duas maneiras diferentes, para duas elevações diferentes, e com duas taxas de alimentação diferentes de para-xileno, ar comprimido, etc.

O modelo de reação química para consumo de para-xileno neste ambiente é sintonizado para casar os perfis de reagente para para-xileno encontrados no Exemplo 1 juntamente com outros dados para temperaturas, pressões, intensidades de reação, catálise e concentração de água similares, e assim por diante, tanto de teste em escala comercial como piloto. Como uma aproximação indicativa, a pseudoconstante de tempo de primeira ordem para o declínio do traçador de reativo de para-xileno é igual a cerca de 0,2 segundo inverso para cerca de 160 °C e acerca das condições médias do meio de reação usado nos Exemplos 2-4.

De forma importante, os modelos CFD de campos de fluxo obtidos nos Exemplos 2-4 produzem grandes flutuações de escala em agrupamentos de bolhas e surtos de líquido que são em geral consistentes com a ondulação de baixa frequência observada no vaso do reator de coluna de bolhas operante.

EXEMPLO 2

Este exemplo desenvolve cálculos pertinentes à configuração mecânica do Exemplo 1 e estabelece uma base comparativa para os Exemplos 3 e 4. Neste exemplo, a configuração mecânica do reator de coluna de bolhas é idêntica à do Exemplo 1, com um furo de entrada de diâmetro circular de 0,076 metro na parede do vaso do reator para a corrente de alimentação

compreendendo para-xileno e solvente filtrado. A taxa de alimentação de para-xileno é cerca de 1,84 quilogramas por segundo, mais do que no Exemplo 1. A taxa de alimentação do solvente filtrado alimentado intimamente misturado com para-xileno é cerca de 18,4 quilogramas por segundo. A velocidade superficial da corrente combinada de para-xileno mais solvente filtrado que entra pelo furo da parede é assim cerca de 4 metros por segundo. A taxa de alimentação de solvente de refluxo para o espaço da cabeça de separação de gás é 12,8 quilogramas por segundo. A taxa de alimentação de ar comprimido através do aspersor de oxidante é cerca de 9 quilogramas por segundo. O teor de sólidos da lama de reação é cerca de 31 % em peso. A lama produto é extraída pelo centro da cabeça inferior do vaso do reator usando uma taxa efetivamente estável para manter um nível aproximadamente estável de cerca de 25 metros de meio de reação. A retenção de gás média para a elevação intermediária do meio de reação é cerca de 55 por cento com base em média na área e média no tempo, onde a extensão da média no tempo é pelo menos cerca de 100 segundos do tempo do modelo CFD. A pressão no topo livre é cerca de 160 °C media próxima à elevação intermediária do meio de reação. Os teores de água e de cobalto, bromo e manganês na parte do líquido do meio de reação são essencialmente os mesmos do Exemplo 1.

EXEMPLO 3

Este exemplo desenvolve cálculos pertinentes à melhoria da dispersão da alimentação de para-xileno pelo aumento da velocidade superficial da alimentação em fase líquida compreendendo para-xileno no seu ponto de entrada no meio de reação de acordo com um aspecto da presente invenção. Neste exemplo, a configuração mecânica do reator de coluna de bolhas é idêntica à do Exemplo 2, exceto que o furo da parede pelo qual a alimentação em fase líquida compreendendo para-xileno é admitido é reduzido para um diâmetro circular de 0,025 metro. A taxa de alimentação de

para-xileno e outras condições de processo são as mesmas do Exemplo 2, exceto que a velocidade superficial da corrente de alimentação em fase líquida de para-xileno mais solvente filtrado combinada que entra pelo furo da parede é agora cerca de 36 metros por segundo.

- 5 Os cálculos do modelo CFD das frações médias no tempo do meio de reação com a concentração do traçador reativo de para-xileno na fase líquida acima de vários limiares são apresentados na Tabela 6 a seguir. O volume do meio de reação com traçador reativo de para-xileno muito altamente concentrado na fase líquida é reduzida pela operação com maiores
- 10 velocidades de entrada da corrente de alimentação da fase líquida compreendendo para-xileno de acordo com a presente invenção. As regiões reduzidas de alta concentração de para-xileno são importantes para limitar reações de acoplamento indesejáveis, tanto em virtude de concentrações de muitas espécies aromáticas solúveis estarem aí elevadas como em virtude de
- 15 tais concentrações levarem ao consumo localizadamente alto de oxigênio molecular dissolvido e assim levar a concentrações estáveis altamente suprimidas de oxigênio molecular dissolvido.

TABELA 6

	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
Diâmetro do furo da parede (metros)	0,076	0,025	distribuidor
Velocidade superficial de pX + filtrado de entrada (m/s)	4	36	varia >15
Porcentagem de meio de reação com concentração de pX	3,64	3,28	3,73
acima 1.000 ppm em peso (%)	0,640	0,378	0,130
acima 2.500 ppm em peso (%)	0,049	0,022	0,005
acima 10.000 ppm em peso (%)	0,009	0,002	0,001
acima 25.000 ppm em peso (%)			
Volume do meio de reação com concentração de pX	4.250	3.840	4.360
acima 1.000 ppm em peso (litros)	749	3.840	4.360
acima 2.500 ppm em peso (litros)	57	444	152
acima 10.000 ppm em peso (%)	10	2	1
acima 25.000 ppm em peso (litros)			

EXEMPLO 4

Este exemplo desenvolve cálculos para um dispositivo mecânico melhorado para introduzir oxidante e para-xileno no reator de coluna de bolhas. Este exemplo é executado no mesmo reator de coluna de bolhas usado nos Exemplos 1-3. Entretanto, o reator é modificado com relação à maneira na qual tanto o oxidante como o para-xileno são admitidos no meio de reação. Na discussão do Exemplo 4, a atenção volta-se primeiramente para o aparelho modificado para admitir para-xileno no meio de reação, reduzindo assim zonas de altas concentrações de para-xileno. Em segundo lugar, a atenção volta-se para o aparelho modificado para admitir o oxidante no meio de reação, reduzindo assim zonas que são insuficientemente aeradas. Isto não é para supor que as duas modificações são totalmente independentes de seus resultados, mas é simplesmente uma apresentação passo-a-passo.

A quantidade de meio de reação com concentrações de fase líquida muito altas de traçador reativo de para-xileno é reduzida no Exemplo 4 pelo uso de um sistema de distribuição de alimentação em fase líquida mostrado de forma geral nas figuras 9-11. Este sistema de distribuição de alimentação em fase líquida convenientemente tem quatro condutos de fluxo que ficam de forma conveniente aproximadamente vertical. Cada um desses quatro condutos de fluxo tem cerca de 0,75 metro a partir do eixo de simetria vertical da coluna de bolhas. Esses quatro condutos de fluxo são convenientemente feitos de componentes de tubulação Schedule 10S de 1,5 polegada (38,1 milímetros) nominais. A extremidade inferior de cada perna neste exemplo convenientemente tem uma seção conicamente convergente com um ângulo incluído medido entre lados opostos do cone que tem convenientemente cerca de 24 graus; entretanto, outras formas são também usadas para fechar a extremidade à jusante do conduto de fluxo (por exemplo, um fechamento cônico com um ângulo incluído diferente, um fechamento de chapa plana, um fechamento de tampa de tubo, um fechamento cuneiforme e

assim por diante). Cada um desses quatro condutos de fluxo tem um total de nove furos, cada qual tendo um diâmetro circular de cerca de 0,0063 metro. O mais baixo dos nove furos em cada conduto fica na base da seção cônica inferior. Para cada conduto, este furo mais baixo fica localizado cerca de 0,4 metro acima da TL inferior do vaso de reação. Medindo sempre a partir da extremidade da base da seção cônica da base truncada, os três furos seguintes em cada conduto são elevados cerca de 0,3 metro, os três furos seguintes são elevados cerca de 1,6 metro, e os dois furos mais superiores são elevados cerca de 2,7 metros. Assim, a distância vertical do furo mais inferior para o furo mais superior em cada conduto é cerca de 2,7 metros, ou cerca de $1,1D$. A distância linear (não vertical) da separação do furo mais afastado do furo da base de um conduto vertical ao furo de topo do conduto vertical diagonalmente oposto é cerca de 3,44 metros, ou cerca de $1,4D$. Para cada nível, os furos são espaçados de forma aproximadamente uniforme pela circunferência de cada conduto de fluxo. O conduto de suprimento para a alimentação de composto oxidável e solvente no topo dos quatro condutos aproximadamente verticais é convenientemente próximo à horizontal a uma elevação cerca de 3,60 metros acima da TL inferior do vaso de reação. O conduto de suprimento é convenientemente feito de componentes de tubulação Schedule 10S nominal de três polegadas (76,2 milímetros). Existe suporte transversal mecânico apropriado no conjunto e suporte mecânico do conjunto no aspersor de oxidante e no vaso de reação a fim de resistir tanto forças estáticas quanto dinâmicas que ocorrem tanto durante operações normais como em paradas.

Embora não calculados neste exemplo, muitos outros projetos para este sistema de distribuição de alimentação em fase líquida são possíveis. Por exemplo, os tamanhos dos condutos de fluxo de líquido podem ser maiores ou menores, ou de seção transversal diferente de aproximadamente circular ou de contagem diferente de quatro. Por exemplo, cada um dos quatro

condutos essencialmente verticais poderia ser alimentado independentemente por meio de condutos de fluxo que atravessam separadamente a parede de contenção de pressão do vaso de reação. Por exemplo, a conexão no suprimento de para-xileno e solvente de alimentação de entrada poderia ser próxima da elevação média ou próxima da elevação inferior ou em qualquer elevação ou em múltiplas elevações dos condutos aproximadamente verticais. Por exemplo, os condutos de suprimento poderiam ser aproximadamente verticais com os furos de distribuição residindo em condutos aproximadamente horizontais, ou ambas as direções de fluxo poderiam ser assimétricas ou não lineares ou não ortogonais. Por exemplo, os furos poderiam ficar localizados de forma diferente radialmente, azimutalmente ou verticalmente em relação ao meio de reação. Por exemplo, uma quantidade maior ou menor de furos e/ou furos de diferentes formas e/ou furos com tamanhos mistos e/ou formas mistas podem ser usados. Por exemplo, poderiam ser usados bicos de saída em vez de furos de saída. Por exemplo, um ou mais aparelhos de deflexão de fluxo podem ficar dispostos do lado de fora do conduto de fluxo próximos aos furos de saída e no caminho dos fluidos que saem para o meio de reação.

Dependendo da característica e conteúdo de sólidos, se houver, da alimentação combinada de para-xileno e solvente, ou do meio de reação, e dependendo da partida, parada e outros procedimentos operacionais empregados na real operação de fabricação, pode ser necessário purgar sólidos de dentro do sistema de distribuição de alimentação em fase líquida. Embora não calculado neste exemplo, um furo de purga pode ser convenientemente maior que os furos uniformemente dimensionados mostrados no exemplo atual. O furo na extremidade inferior de cada uma das quatro pernas aproximadamente vertical é particularmente usado para purgar sólidos, embora não seja o único mecanismo possível. Dispositivos mecânicos mais complicados, tais como conjuntos de chapeleta, válvulas de retenção,

válvulas de fluxo em excesso, válvulas operadas por energia e similares podem ser usados tanto para impedir a entrada de sólidos como para descarregar sólidos acumulados no sistema de distribuição de alimentação em fase líquida.

5 Agora, a atenção volta-se para o aspersor de oxidante, que está mostrado no geral nas figuras 12-15. Este elementos anular do aspersor de oxidante convenientemente compreende um conduto de fluxo medido que é de forma conveniente e aproximada um octógono de lados iguais sem um elemento transversal. O conduto de fluxo medido é convenientemente feito de

10 componentes de tubulação Schedule 10S de 10 polegadas nominais (254,0 milímetros). A largura do octógono do centróide de um lado do conduto de fluxo até o centróide do lado oposto é cerca de 1,12 metro. A seção octogonal convenientemente fica disposta aproximadamente horizontal, e a elevação média da seção octogonal é cerca de 0,24 metro abaixo da TL inferior do vaso

15 de reação. Isto é em contraste distinto com o elemento anular do aspersor de oxidante dos Exemplos 1-3, cujas elevações são centralizadas acima da TL inferior do vaso de reação. A parte octogonal do conduto é perfurada com cerca de 64 furos circulares, cada qual cerca de 0,030 metro de diâmetro, espaçados aproximadamente por igual em torno do conduto. Cerca da metade

20 dos furos fica localizada em torno do conduto, com localizações que estão em um ângulo de cerca de 45 graus abaixo da horizontal, medindo de cada furo até o centróide mais próximo da seção transversal do conduto de fluxo. Cerca da metade dos furos fica localizada em torno do conduto, com localizações que estão acerca da base do conduto de fluxo (isto é, em um ângulo de cerca

25 de 90 graus abaixo da horizontal, medindo de cada furo até o centróide mais próximo da seção transversal do conduto de fluxo). Os inventores explicam novamente, semelhante aos comentários para o distribuidor de entrada de fase líquida, que muitos outros projetos particulares são possíveis para um aspersor de oxidante que se enquadre no escopo de diversos aspectos da

presente invenção. Por exemplo, uma quantidade maior ou menor que dois condutos de suprimentos pode atravessar a parede de contenção de pressão. Por exemplo, os condutos de suprimento do aspersor de oxidante podem ser projetados sem compreender um elemento anular. Por exemplo, mais de um elemento anular podem estar presentes, e qualquer elemento anular pode ter outra quantidade de lados além de 8 ou pode ter lados não simétricos. Por exemplo, o projeto pode obter uma queda de pressão preferida ou uma quantidade preferida de aeração, ou uma natureza antiformadora de depósitos preferida, usando ao mesmo tempo um número ou tamanho ou tamanhos ou colocação diferente dos furos ou saídas do conduto. Por exemplo, o projeto pode empregar diferentes diâmetros de condutos em faixas preferidas. Por exemplo, o projeto pode obter uma natureza antiformadora de depósitos usando um líquido de lavagem.

Neste exemplo, o meio de reação é extraído com uma taxa efetivamente estável pelo lado do vaso de reação a uma elevação de cerca de 14 metros através de um furo da parede que tem um diâmetro interno circular de cerca de 0,076 metro. A extração do meio de reação é separada em uma lama produto compreendendo ácido tereftálico bruto e um gás de processo usando um vaso de desaeração externa, que está descrito com detalhes no Exemplo 6. O gás de processo separado do vaso de desaeração externa é transferido por um conduto para ajuntar-se com o fluxo principal de gás de processo que deixa o topo do vaso de reação.

Os métodos de modelamento CFD deste exemplo são substancialmente os mesmos dos exemplos 2 e 3, com as seguintes exceções. A malha espacial é modificada da maneira apropriada e conhecida na técnica para um aparelho revisado para distribuir oxidante de entrada, para distribuir composto oxidável de entrada e para remover lama produto pela parede lateral do vaso de reação cerca de 14 metros acima da TL inferior.

Para avaliar os resultados do modelo CFD com relação à

distribuição do traçador reativo de para-xileno, são usados os mesmos métodos que nos Exemplos 2 e 3. A saber, as frações do meio de reação médias no tempo com a concentração de traçador reativo de para-xileno na fase líquida acima de vários limiares são determinadas. Para facilitar a comparação, os resultados deste exemplo são apresentados na Tabela 6, anterior. Esses resultados mostram que a melhor distribuição de traçador reativo de para-xileno deste exemplo realmente causa um pequeno aumento na quantidade de meio de reação acima de 1.000 ppm em peso, mas os níveis limiares mais prejudiciais de 2.500 ppm em peso, 10.000 ppm em peso e 25.000 ppm em peso são reduzidos. Essas melhorias são proporcionadas, por exemplo, pelas maiores velocidades de entrada de alimentação, juntamente com melhor posicionamento e espaçamento vertical, radial e azimutal da introdução de para-xileno no meio de reação.

Agora voltando para a qualidade de aeração no meio de reação, o método de 2.000 fatias horizontais de subvolumes iguais é usado para avaliar a quantidade de volume aerado deficientemente no meio de reação dos Exemplos 2-4. Começando na parte inferior do meio de reação, a saber, na base da cabeça elíptica inferior neste exemplo, o meio de reação é dividido em 2.000 subvolumes iguais usando planos horizontais teóricos. Para cada um dos incrementos de tempo do modelo CFD, em cada um dos ditos 2.000 subvolumes iguais, a quantidade de lama e a quantidade de gás são determinadas e usadas para computar a retenção média de gás neles. Para permitir a natureza estocástica do processo, e do seu modelo CFD, a saída do modelo CFD é calculada com média no tempo por meio dos tempos do modelo que duram pelo menos cerca de 100 segundos para obter os valores médios no tempo de retenção de gás em cada um dos 2.000 subvolumes iguais.

Uma vez que seja determinada a retenção de gás média no tempo para cada um dos 2.000 subvolumes iguais, esses valores são

comparados com os valores limiares aqui revelados. Para cada limiar, número total de subvolumes afetado, aqueles que não excedem o valor limiar especificado, é levado em conta. A tabela 7 a seguir mostra o número de 2.000 fatias de volumes iguais horizontais do meio de reação com retenção de gás média no tempo abaixo de 10 por cento em volume, abaixo de 20 por cento em volume e abaixo de 30 por cento em volume tanto para o Exemplo 2 como o Exemplo 4. O Exemplo 4 é melhorado notoriamente, comparado como o Exemplo 2.

TABELA 7

	Exemplo 2	Exemplo 4
Elevação do centróide do elemento anular do aspersor de oxidante a partir da TL inferior do vaso (metros)	+0,11	-0,24
Número de 2.000 fatias horizontais de volumes iguais do meio de reação com a retenção de gás média no tempo		
abaixo de 10 por cento em volume	7	nenhum
abaixo de 20 por cento em volume	21	nenhum
abaixo de 30 por cento em volume	41	nenhum

Comparando-se os Exemplos 2 e 4 de cálculo, é também notável que a alimentação de para-xileno do Exemplo 4 é liberada mais baixo no meio de reação e mais próxima da corrente de oxidante de entrada do que no Exemplo 2.

EXEMPLOS 5 e 6

Os Exemplos 5 e 6 são exemplos operacionais que demonstram em um dispositivo de oxidação de coluna de bolhas comercial a importância de minimizar regiões de pouca aeração, de melhorar a maneira de introduzir a alimentação de para-xileno de pureza comercial de forma a ficar mais dispersa verticalmente, azimutalmente e radialmente, e de reduzir a entrada de alimentação de para-xileno de pureza comercial o mais próximo do ponto de maior disponibilidade de oxigênio molecular, de acordo com as revelações da presente invenção. Adicionalmente, esses exemplos demonstram um benefício no rendimento por dispor-se de uma saída de lama

elevada.

Existe muitos compostos de impurezas tipicamente produzidos pelo acoplamento de anéis aromáticos durante a oxidação parcial de para-xileno. Um desses é 4,4'-dicarboxiestilbeno. Este composto tem uma absorção de luz muito mais alta que do ácido tereftálico, e reduz bastante a transmitância ótica do produto visado. Além do mais, 4,4'-dicarboxiestilbeno é uma impureza conveniente de usar no monitoramento da qualidade de uma oxidação contínua em virtude de dividir seletivamente a fase sólida do meio de reação; portanto, muito pouco 4,4'-dicarboxiestilbeno é tipicamente presente nas correntes de solvente de reciclagem de vasos de reação de coluna de bolha comerciais revelados nos Exemplos 5 e 6. Nos Exemplos 5 e 6, as concentrações de 4,4'- dicarboxiestilbeno foram medidas com um método analítico empregando HPLC-MS calibrado com uma mistura de referência adequada compreendendo solvente e quantidades conhecidas de diversos analitos incluindo especificamente uma quantidade conhecida de 4,4'-dicarboxiestilbeno. O método analítico HPLC-MS está descrito na seção Descrição Detalhada apresentada.

EXEMPLO 5

O reator de coluna de bolhas empregado neste exemplo tem substancialmente a mesma configuração mecânica que o reator dos Exemplos 1 e 2. O reator em condições de processo é equiparável ao do Exemplo 6 e fornece uma base comparativa. O nível operacional foi cerca de 25 metros do meio de reação. A alimentação de para-xileno de pureza comercial foi efetivamente estável a uma taxa de cerca de 81 quilogramas por minuto. Um solvente filtrado foi alimentado a uma taxa efetivamente estável de cerca de 793 quilogramas por minuto. Uma fração não medida deste, estimada a partir dos tamanhos dos condutos e quedas de pressão em cerca de 20 quilogramas por minuto, foi alimentada como um líquido de lavagem no aspensor de oxidante. O equilíbrio do solvente filtrado, cerca de 773 quilogramas por

minuto, foi alimentado intimamente misturado com o para-xileno de pureza comercial. A corrente em fase gasosa combinada de solvente filtrado e para-xileno de pureza comercial assim chegou a cerca de 854 quilogramas por minuto. Este solvente filtrado foi proveniente de um sistema de reciclagem industrial e compreendeu acima de cerca de 97 por cento em peso de ácido acético e água. A concentração de componentes catalíticos no solvente filtrado foi tal que a composição na fase líquida do meio de reação foi cerca de 2.158 ppm em peso de cobalto, cerca de 1.911 ppm em peso de bromo e cerca de 118 ppm em peso de manganês. Uma corrente separada de solvente de refluxo foi alimentada na forma de gotículas na zona de desprendimento de gás acima do nível operacional do meio de reação a uma taxa efetivamente estável de cerca de 546 quilogramas por minuto. Este solvente de refluxo compreendeu acima de cerca de 99 por cento em peso de ácido acético e água; e o solvente de refluxo foi proveniente de um sistema de reciclagem industrial separado que não teve níveis expressivos de componentes catalíticos. O teor de água combinado da alimentação do solvente filtrado e da alimentação do solvente de refluxo foi tal que a concentração de água na fase líquida do meio de reação foi cerca de 5,8 por cento em peso. O oxidante foi alimentado com ar comprimido a uma taxa efetivamente estável de cerca de 352 quilogramas por minuto. A pressão manométrica operacional no gás de topo do vaso de reação foi estavelmente cerca de 0,42 megapascal. O vaso de reação foi operado de uma maneira substancialmente adiabática para que o calor de reação elevasse a temperatura das alimentações de entrada e evaporasse a maior parte do solvente de entrada. Medida próxima à elevação média do meio de reação, a temperatura operacional foi cerca de 154,6 °C. Uma lama de saída compreendendo ácido tereftálico bruto (CTA) foi removida de perto da base da cabeça elíptica inferior do vaso de reação a uma taxa efetivamente estável de cerca de 428 quilogramas por minuto.

Neste exemplo, a razão da taxa de produção indesejável de

4,4'-dicarboxiestilbeno para a taxa de produção de ácido tereftálico desejado foi medida por HPLC-MS em três amostras separadas de produto lama em cerca de 8,6, 9,1 e 9,2 ppm em peso, dando assim uma média de cerca de 9,0 ppm em peso. A concentração de para-xileno na fase líquida da lama de saída foi medida por GC calibrado em três amostras separadas de produto lama em cerca de 777, 539 e 618 ppm em peso, dando assim uma média de cerca de 645 ppm em peso. A concentração de para-tolualdeído na fase líquida da lama de saída foi medida por GC calibrado nas ditas amostras separadas de produto lama em cerca de 1.055, 961 e 977 ppm em peso, dando assim uma média de cerca de 998 ppm em peso.

EXEMPLO 6

O reator de coluna de bolhas deste exemplo corresponde à configuração mecânica desenvolvida no Exemplo 4 de cálculo. O reator deste exemplo compreende melhorias na elevação, velocidade, número e espaçamento das entradas de alimentação de para-xileno, dando assim uma melhor distribuição de alimentação de para-xileno e melhor estagiamento contra oxigênio molecular. Ele compreende adicionalmente melhorias na qualidade de aeração no meio de reação, usando um aspensor de oxidante melhorado, e na elevação e método para remover e desaerar a lama que sai do meio de reação. Comparado com o do Exemplo 5, importantes melhorias são observadas para o rendimento de para-xileno, e importantes reduções são observadas para a produção de impurezas.

O reator deste exemplo teve a melhor configuração mecânica descrita no modelo CFD do Exemplo 4. O nível operacional foi cerca de 25 metros do meio de reação. A alimentação de para-xileno de pureza comercial foi efetivamente estável a uma taxa de cerca de 81 quilogramas por minuto. Um solvente filtrado foi alimentado intimamente misturado com o para-xileno de pureza comercial a uma taxa efetivamente estável de cerca de 744 quilogramas por minuto. A corrente combinada da alimentação de solvente

filtrado e para-xileno de pureza comercial assim chegou a cerca de 825 quilogramas por minuto. Este solvente filtrado foi proveniente do mesmo sistema de reciclagem industrial e substancialmente com a mesma composição do Exemplo 5. A concentração de componentes catalíticos no solvente filtrado foi tal que a composição na fase líquida do meio de reação foi cerca de 1.996 ppm em peso de cobalto, cerca de 1.693 ppm em peso de bromo e cerca de 108 ppm em peso de manganês. Uma corrente separada de solvente de refluxo foi alimentada na forma de gotículas na zona de desprendimento de gás acima do nível operacional do meio de reação a uma taxa efetivamente estável de cerca de 573 quilogramas por minuto. Este solvente de refluxo compreendeu acima de cerca de 99 por cento em peso de ácido acético e água; e o solvente de refluxo foi proveniente de um sistema de reciclagem industrial separado que não teve níveis expressivos de componentes catalíticos. O teor de água combinado da alimentação do solvente filtrado e da alimentação do solvente de refluxo foi tal que a concentração de água na fase líquida do meio de reação foi cerca de 5,7 por cento em peso. O oxidante foi alimentado com ar comprimido a uma taxa efetivamente estável de cerca de 329 quilogramas por minuto. A pressão manométrica operacional no gás de topo do vaso de reação foi estavelmente cerca de 0,41 megapascal. O vaso de reação foi operado de uma maneira substancialmente adiabática para que o calor de reação elevasse a temperatura das alimentações de entrada e evaporasse a maior parte do solvente de entrada. Medida próximo à elevação média do meio de reação, a temperatura operacional foi cerca de 153,3 °C.

O meio de reação foi extraído pelo lado do vaso de reação a uma elevação de cerca de 14 metros por meio de um furo da parede que teve um diâmetro interno circular de cerca de 0,076 metro. O meio de reação extraído foi transferido por um conduto substancialmente horizontal feito de componentes de tubulação Schedule 10S de 3 polegadas (76,2 milímetros)

nominais para o lado de um vaso de desaeração externa substancialmente vertical. O vaso de desaeração externa teve um diâmetro interno circular de cerca de 0,315 metro, sendo construído basicamente de tubo Schedule 10S de 12 polegadas (304,9 milímetros) nominais. A área seccional transversal horizontal interna do vaso de desaeração externa foi assim cerca de 0,0779 metro quadrado. Isto equipara-se à área seccional transversal horizontal interna do vaso de reação de cerca de 4,67 metros quadrados para a elevação onde o meio de reação foi extraído. Assim, a razão da área seccional transversal horizontal menor para a maior foi cerca de 0,017.

O vaso de desaeração externa estende-se para baixo da elevação do meio de reação que entra em cerca de 1,52 metros antes de reduzir o diâmetro de forma a casar com um conduto de saída de fluxo da base. Uma vazão efetivamente estável de cerca de 433 quilogramas por minuto de lama substancialmente desaerada compreendendo ácido tereftálico bruto saiu pela base do vaso de desaeração externa. Assim, a lama substancialmente desaerada nas elevações inferiores do vaso de desaeração de 12 polegadas (304,9 milímetros) nominais teve uma velocidade superficial descendente que foi cerca de 0,093 metro por segundo; e não houve um aprisionamento deletério de oxidante nesta lama de saída. A lama de saída foi transferida para frente por um conduto de fluxo feito de componentes de tubulação Schedule 10S de 3 polegadas (76,2 milímetros) nominais para conectar no equipamento de processamento à jusante. Neste exemplo, o mecanismo para controlar a vazão do meio de reação extraído foi localizado no fluxo que sai da base do vaso de desaeração, embora outras localizações de controle sejam possíveis e usadas.

O vaso de desaeração externa estendeu-se acima da elevação na qual o meio de reação entrou cerca de 14 metros antes de reduzir o tamanho da tubulação de 12 polegadas (304,8 milímetros) nominal de diâmetro para casar com o conduto de fluxo de saída superior feito de

componentes de tubulação Schedule 10S de 2 polegadas (50,8 milímetros) nominais. O gás de processo separado do vaso de desaeração externa foi transferido por este conduto de 2 polegadas (50,8 milímetros) nominais para ligar ao fluxo de gás de processo que deixa o topo do vaso de reação.

5 Neste exemplo, a razão da taxa de produção de 4,4'-dicarboxiestilbeno indesejável para a taxa de produção de ácido tereftálico desejável foi medida por HPLC-MS em três amostras separadas de produto lama em cerca de 2,3, 2,7 e 3,2 ppm em peso dando uma média de 2,7 ppm em peso. Isto é expressivamente menos, comparado com o Exemplo 5. A
10 concentração de para-xileno na fase líquida da lama que sai pela saída lateral elevada foi medida por GC calibrado em três amostras separadas de produto lama em cerca de 86, 87 e 91 ppm em peso dando uma média de 88 ppm em peso. A concentração de para-tolualdeído na fase líquida da lama de saída foi medida por GC calibrado nas ditas amostras separadas de produto lama em
15 cerca de 467, 442 e 423 ppm em peso dando uma média de 444 ppm em peso. Isto é uma melhoria na conversão e rendimento no fluxo de lama extraída comparado com o Exemplo 5.

EXEMPLOS 7-10

Exemplos 7-10 são exemplos calculados que dizem respeito
20 particularmente à dispersão inicial de para-xileno no meio de reação, mas também que demonstra outros aspectos da presente invenção.

EXEMPLO 7

Este exemplo diz respeito à alimentação de para-xileno vaporizado. Neste exemplo calculado, a alimentação de para-xileno é
25 aquecida e vaporizada antes da admissão no meio de reação. Isto ajuda na dispersão inicial do para-xileno. Ela proporciona maiores volumes de entrada e favorece o aumento de velocidade. Além disso, retarda a transferência do para-xileno de entrada na fase líquida massiva e faz com que a alimentação de para-xileno mova-se em direção à fase líquida reativa com mais harmonia

com a alimentação gasosa de oxigênio molecular.

Neste exemplo, um vaso do equipamento de oxidação de coluna de bolhas tem um corpo cilíndrico vertical com um diâmetro interno de 2,44 metros. A altura do vaso do equipamento de oxidação da coluna de bolhas é 32 metros da linha tangente inferior (TL) até a TL superior. O vaso é equipado com cabeças elípticas 2:1 no topo e base do cilindro. O nível operacional é cerca de 25 metros do meio de reação acima da TL inferior. A alimentação de solvente filtrado, que é separada do para-xileno, entra a uma taxa de 18,4 quilogramas por segundo por um furo de entrada de 0,076 metro de diâmetro circular através da parede do vaso de reação a uma elevação de 4,35 metros acima da TL inferior. A taxa de alimentação de solvente de refluxo é cerca de 14,3 quilogramas por segundo na zona de desprendimento de gás acima do nível operacional do meio de reação. A taxa de alimentação de ar comprimido é cerca de 9 quilogramas por segundo por meio de um aspersor de oxidante essencialmente o mesmo dos Exemplos 4 e 6. A lama contendo cerca de 31 por cento em peso de sólidos é extraída do meio de reação por uma perna de extração lateral essencialmente a mesma dos Exemplos 4 e 6. A pressão manométrica no topo livre acima do meio de reação é cerca de 0,50 megapascal. Os teores de água e de cobalto, bromo e manganês na parte líquida do meio de reação são essencialmente os mesmos do Exemplo 4.

A taxa de alimentação de para-xileno é 1,84 quilogramas por segundo. Antes da liberação no meio de reação, a corrente de alimentação de para-xileno da fase líquida é pressurizada e em seguida evaporada a uma pressão manométrica de cerca de 0,69 megapascal pelo aquecimento a partir de uma temperatura de armazenamento de cerca de 40 °C até uma temperatura de cerca de 233 °C. Isto requer cerca de 1,3 megajoules por segundo de entrada de calor na corrente de alimentação de para-xileno. Um trocador de calor que utiliza vapor a 4 megapascal é empregado para esta tarefa, mas

qualquer outra fonte de energia de temperatura suficiente será igualmente aplicável, incluindo o calor perdido de fluidos de processo. Esta entrada de calor representa cerca de 5 por cento do calor de reação para conversão de para-xileno em ácido tereftálico. A remoção desta carga de calor adicional faz com que a temperatura do meio de reação suba um pouco à pressão constante, em comparação com a alimentação de para-xileno líquido. (Ver Exemplo 8). A temperatura é cerca de 162 °C medida próxima à elevação média do meio de reação. Opcionalmente, a pressão poderia ser abaixada para reduzir a temperatura de reação a 160 °C medida próxima à elevação média do meio de reação.

O fluxo volumétrico de para-xileno vaporizado é cerca de 0,084 metro cúbico por segundo. Este fluxo é admitido no vaso de reação a uma elevação de 0,1 metro acima da TL inferior do vaso através de 3 condutos conectados em paralelo. Adjacente ao vaso de reação, cada conduto é feito de componentes de tubulação de 1,5 polegada (38,1 milímetros) nominal, e conecta a um furo circular de mesmo diâmetro na parede do vaso. Os 3 furos da parede ficam situados com um espaçamento azimutal horizontal de 120 graus uns dos outros. A velocidade superficial de cada corrente de para-xileno de entrada é aproximadamente 21 metros por segundo, e o para-xileno de entrada é disperso no meio de reação ao mesmo tempo que dissolve-se na fase líquida reativa, onde as espécies catalíticas basicamente residem.

EXEMPLO 8

Este exemplo diz respeito à alimentação de para-xileno parcialmente vaporizado. Neste exemplo calculado, a alimentação de para-xileno é parcialmente vaporizada misturando com o suprimento de oxidante antes da admissão no meio de reação. Isto ajuda na dispersão inicial do para-xileno. Ela permite a entrada de maiores volumes e favorece maiores velocidades; e dilui a concentração de para-xileno. Além disso, retarda a transferência do para-xileno de entrada para a fase líquida massiva e faz com

que a alimentação de para-xileno mova-se em direção à fase líquida reativa com mais harmonia com a alimentação gasosa de oxigênio molecular.

Neste exemplo, um vaso do equipamento de oxidação de coluna de bolhas tem um corpo cilíndrico vertical com um diâmetro interno de 2,44 metros. A altura do vaso do equipamento de oxidação de coluna de bolhas é 32 metros da linha tangente inferior (TL) até a TL superior. O vaso é equipado com cabeças elípticas 2:1 no topo e base do cilindro. O nível operacional fica cerca de 25 metros do meio de reação acima da TL inferior. A alimentação de solvente filtrado, que é separada de para-xileno, entra a uma taxa de 18,4 quilogramas por segundo por um furo de entrada de diâmetro circular de 0,076 metro pela parede do vaso de reação a uma elevação de 4,35 metros acima da TL inferior. A taxa de alimentação de solvente de refluxo na zona de desprendimento de gás acima do nível operacional do meio de reação é cerca de 12,8 quilogramas por segundo. A taxa de alimentação de ar comprimido é cerca de 9 quilogramas por segundo por meio de um aspensor de oxidante similar a um dos Exemplos 4 e 6, mas modificado da maneira notada a seguir. Lama contendo cerca de 31 por cento em peso de sólidos é extraída do meio de reação através de uma perna de extração lateral essencialmente a mesma dos Exemplos 4 e 6. A pressão manométrica no topo livre acima do meio de reação é cerca de 0,50 megapascal. Os teores de água e de cobalto, bromo e manganês na parte líquida do meio de reação são essencialmente os mesmos do Exemplo 4.

A taxa de alimentação de para-xileno é novamente 1,84 quilograma por segundo. Este escoar como um líquido pelos condutos para o interior do aspensor de oxidante onde o líquido é liberado para o ar comprimido em 4 posições usando bicos de aspersão de líquido, conhecidos na técnica. Opcionalmente, condutos de líquido ou bicos de aspersão de líquido-gás abertos na extremidade podem ser empregados no ponto onde líquido é admitido no aspensor de oxidante. Como um recurso de segurança, 4

sensores de temperatura são colocados no aspersor de oxidante. Esses sensores de temperatura são conectados em alarmes e travamentos para cortar o suprimento de oxidante e para-xileno se forem detectadas altas temperaturas. Com o suprimento de ar comprimido a cerca de 80 °C, por causa do calor de compressão sem um refrigerador posterior no estágio de compressão final, e com o para-xileno de alimentação a cerca de 40 °C, aproximadamente 17 por cento em peso do para-xileno são vaporizados na pressão prevalecente dentro do aspersor de oxidante. O para-xileno líquido remanescente é levado para o meio de reação com o gás em fluxo bifásico misturado com o gás a velocidades que aproximam-se daquelas do fluxo de gás. Além do mais, o dito líquido remanescente ajuda lavar do aspersor de oxidante qualquer sólido que tenha penetrado, de acordo com aspectos da invenção.

A temperatura é cerca de 160 °C medida próxima à elevação média do meio de reação. Uma vez que não foi adicionada nenhuma energia extra a nenhuma corrente de alimentação, esta é aproximadamente a mesma dos Exemplos 4 e 6.

Opcionalmente, tanto a alimentação de ar comprimido como a alimentação de para-xileno podem ser pré-aquecidas antes da mistura no aspersor de oxidante a fim de aumentar a fração de para-xileno que entra no meio de reação como vapor. Por exemplo, uma entrada de calor de 300 quilojoules por segundo no para-xileno aumenta sua temperatura para cerca de 124 °C e aumenta a fração de para-xileno lampejado em cerca de 33 por cento. Por exemplo, uma entrada de calor de 600 quilojoules por segundo no ar comprimido aumenta sua temperatura para cerca de 146 °C e aumenta a fração de para-xileno lampejado para cerca de 54 por cento. Em ambos os casos, energia de menor grau é exigida para o aquecimento do que no Exemplo 7. De fato, o calor perdido do gás de processo do meio de reação pode ser usado como todo ou parte da fonte de calor. Entretanto, quando uma

quantidade de energia é adicionada às alimentações, a temperatura do meio de reação aumentará ligeiramente, estabelecendo, na pressão estabelecida, fluxos e composições de fase, entre 160 °C e 162 °C medida próxima à elevação intermediária. Opcionalmente, a pressão pode ser ajustada de forma a ajustar a temperatura. Além do mais, quando uma quantidade de energia é adicionada às alimentações, a quantidade de solvente alimentada no vaso de reação é ajustada quando se deseja manter a fração de sólidos aproximadamente constante. Por exemplo, o fluxo de solvente de refluxo varia entre cerca de 12,8 e cerca de 14,3 quilogramas por segundo nos Exemplos 7 e 8, dependendo da quantidade de energia adicionada, a fim de manter sólidos aproximadamente constante próximo a 31 por cento em peso.

EXEMPLO 9

Este exemplo diz respeito à alimentação de para-xileno fora da parede do vaso de reação usando um edutor de líquido. Neste exemplo calculado, a dispersão inicial de alimentação de para-xileno líquido é melhorada usando um edutor que emprega fluxo de líquido como a força motriz. O reator deste exemplo tem a mesma configuração mecânica e condições de contorno do processo do Exemplo 4 com as exceções descritas a seguir. O corrente em fase gasosa de para-xileno mais solvente filtrado misturados entra pela parede do vaso de reação na mesma elevação pelo mesmo conduto de fluxo de 3 polegadas (76,2 milímetros) nominais. Entretanto, em vez do sistema de distribuição de alimentação em fase líquida interno do Exemplo 4, a alimentação em fase líquida misturada é liberada no meio de reação como o fluido motriz no edutor de fluxo conhecido na técnica e mostrado no diagrama da figura 26. O edutor é projetado para uma diferença de pressão de 0,1 megapascal no fluido motriz. O edutor fica localizado e orientado com a névoa do fluxo saindo verticalmente para cima ao longo da linha de centro axial do vaso de reação a uma elevação cerca de 4,5 metros acima da TL inferior. O volume do meio de reação extraído e misturado com

o líquido motriz varia com o tempo dependendo dos eventos de agrupamento estocástico de bolhas na coluna de bolhas na entrada de extrato. Entretanto, o fluxo extraído médio no tempo é maior que o fluxo de fluido motriz, provendo assim uma diluição mais rápida de para-xileno de entrada. A mistura e reação química subsequentes ocorrem de acordo com os eventos estocásticos usuais na coluna de bolhas.

EXEMPLO 10

Este exemplo diz respeito à alimentação de para-xileno da parede do vaso de reação usando um edutor de gás e líquido. Neste exemplo calculado, a dispersão inicial de alimentação de para-xileno é melhorada usando um edutor que emprega fluxo de gás como a força motriz. O reator deste exemplo tem a mesma configuração mecânica e condições de contorno do processo do Exemplo 4, com as exceções descritas a seguir. O aspensor octogonal de oxidante e o sistema de distribuição de alimentação em fase líquida são ambos removidos. Em vez disso, a corrente de oxidante de entrada e a alimentação misturado em fase líquida de para-xileno mais solvente filtrado são transferidos por meio de condutos separados para o interior do vaso de reação. Aí, ambas as correntes são combinadas como fluidos motrizes na entrada de um edutor de fluxo conhecido na técnica e mostrado no diagrama da figura 27. O edutor é alinhado verticalmente ao longo da linha de centro axial do vaso de reação. Ele fica posicionado com a saída voltada para baixo localizado 0,2 metro abaixo da linha tangente inferior do vaso de reação. O edutor é projetado para uma diferença de pressão de 0,1 megapascal nos fluidos motrizes. Dois sensores de temperatura são localizados próximos onde as alimentações de ar comprimido e para-xilenos primeiramente se combinam. Esses sensores de temperatura são conectados a alarmes e travamentos para cortar o suprimento de oxidante e para-xileno se forem detectadas altas temperaturas.

O volume do meio de reação extraído é aumentado,

comparado com o Exemplo 9, e a diluição inicial de para-xileno de entrada é melhorada ainda mais. Além do mais, a parte da fase líquida do meio de reação com as mais altas concentrações localizadas de para-xileno é ainda mais estagiada diretamente contra a parte da fase gasosa com a mais alta concentração de oxigênio molecular. Mistura e reação química subsequente ocorrem de acordo com os eventos estocásticos usuais na coluna de bolhas.

EXEMPLOS 11-13

Os Exemplos 11-13 são exemplos calculados que dizem respeito particularmente ao uso de fluxos de líquido do meio de reação em condutos para auxiliar na dispersão inicial de para-xileno para o meio de reação, mas também demonstrando outros aspectos da presente invenção.

EXEMPLO 11

Este exemplo diz respeito ao uso de um conduto de fluxo no vaso de reação para transportar líquido para auxiliar na dispersão inicial de para-xileno. O reator deste exemplo tem a mesma configuração mecânica e condições de contorno do processo do Exemplo 4, com as exceções descritas a seguir. É feita referência ao diagrama da figura 24. A corrente em fase gasosa de para-xileno mais solvente filtrado misturada entra pela parede do vaso de reação por um conduto de fluxo de 3 polegadas (76,2 milímetros) nominais similar ao Exemplo 4. Entretanto, o sistema de distribuição de alimentação em fase líquida interno do Exemplo 4 é removido e o dito fluxo de fluido misturado é em vez disso liberado em um conduto de fluxo. O conduto de fluxo tem um diâmetro interno circular de cerca de 0,15 metro na maior parte de seu comprimento, incluindo sua terminação inferior, que fica 1 metro acima da TL inferior do vaso. O conduto de fluxo sobe verticalmente até uma altura total de 21 metros acima da TL inferior do vaso. A uma altura de 20 metros acima da TL inferior do vaso, o conduto de fluxo expande-se de forma a ter uma área seccional transversal interna de 0,5 metro quadrado enquanto sobe de altura mais 1 metro. Esta seção superior de maior diâmetro

do dito conduto de fluxo pode ser concebida como um vaso de desaeração interna, e é realmente formada em parte usando a parede do vaso de reação. A totalidade do conduto de fluxo fica localizada no vaso de reação. Na entrada de topo do conduto de fluxo, o meio de reação é bastante esgotado de para-xileno e para-tolualdeído, embora existam importantes concentrações de ácido para-tolúico e 4-carboxibenzaldeído. O meio de reação que entra no topo do dito conduto de fluxo desaera substancialmente, criando um meio mais denso dentro do dito conduto de fluxo do que no resto do vaso de reação. A lama dentro do conduto de fluxo move-se para baixo a uma taxa estimada em cerca de 150 quilogramas por segundo, em cujo ponto a queda de pressão de escoamento, integrada em todo o comprimento do dito conduto de fluxo, entra em equilíbrio com a diferença de densidade entre o lado de dentro e o lado de fora, integrada em todo o comprimento do dito conduto de fluxo. Deste fluxo descendente de lama, cerca de 104 quilogramas por segundo são líquido, chegando a cerca de 69 por cento em peso. O fluxo de alimentação de para-xileno e solvente filtrado intimamente misturados, totalizando cerca de 20,2 quilogramas por segundo, é admitido no dito conduto de fluxo cerca de 5 metros acima da TL inferior. Esta mistura então desloca para baixo no conduto de fluxo por mais 4 metros, cerca de 27 diâmetros do conduto, em menos de 1 segundo e torna-se perceptivelmente misturada. A concentração de para-xileno é assim reduzida proveitosamente para cerca de 15.000 ppm em peso antes de ser liberada no corpo principal do meio de reação na coluna de bolhas. A mistura e reação química subseqüentes ocorrem de acordo com os eventos estocásticos usuais na coluna de bolhas.

EXEMPLO 12

Este exemplo diz respeito ao uso de um conduto de fluxo externo ao vaso de reação para transportar líquido para auxiliar na dispersão inicial de para-xileno de entrada. O reator deste exemplo tem a mesma configuração mecânica e condições de contorno do processo do Exemplo 11

com as exceções descritas a seguir e com referência ao diagrama da figura 25. O conduto de fluxo interno é removido e substituído por um conduto de fluxo externo. A seção do conduto que conecta o vaso de reação na seção de desareação externa tem um diâmetro interno circular de 0,30 metro e fica localizada 20 metros acima da TL inferior. O diâmetro circular interno da seção de desaeração externa é 1 metro e sua altura é 2 metros. O diâmetro circular interno de o conduto de fluxo abaixo da seção de desaeração é 0,20 metro, permitindo maiores fluxos usando aproximadamente a mesma cabeça de elevação disponível. Um sensor de fluxo e uma válvula de controle de fluxo são incluídas no conduto de fluxo a fim de controlar a vazão na faixa do projeto. Por exemplo, o controle de fluxo é estabelecido de forma a permitir 150 quilogramas por segundo de transporte de lama, o mesmo que é previsto ocorrer por meio do conduto de fluxo interno do Exemplo 11. A corrente em fase gasosa de para-xileno e solvente filtrado misturada é admitida no conduto de fluxo externo cerca de 5 metros acima da TL inferior do vaso de reação. A saída do conduto de fluxo externo é conectada na cabeça inferior do vaso de reação. Assim, a concentração de para-xileno é novamente reduzida de forma expressiva a cerca de 15.000 ppm em peso antes de ser liberada no corpo principal do meio de reação na coluna de bolhas. A mistura e reação química subsequentes ocorrem de acordo com os eventos estocásticos usuais na coluna de bolhas. A extração da lama produto para processamento posterior é por meio de uma derivação do dito conduto de fluxo abaixo da seção de desaeração e acima da adição da corrente em fase gasosa de para-xileno e solvente filtrado, evitando-se assim a necessidade de um sistema separado para remover e desaerar a lama.

EXEMPLO 13

Este exemplo diz respeito ao uso de um conduto de fluxo composto de seções tanto externa como interna no vaso de reação para transportar líquido para auxiliar na dispersão inicial de para-xileno de entrada.

Este exemplo calculado é idêntico ao Exemplo 12, exceto que uma segunda derivação no conduto de fluxo externo fica localizada cerca de 3 metros acima da TL inferior do vaso de reação, que fica abaixo do ponto de adição da corrente em fase gasosa de para-xileno e solvente filtrado misturados. O segundo conduto de fluxo de derivação também tem um diâmetro circular interno de 0,20 metro. Uma válvula de controle de fluxo separada é colocada no segundo conduto de fluxo de derivação, novamente para regular o fluxo. O conduto de fluxo de derivação penetra na parede lateral do vaso do reator 3 metros acima da TL inferior, e o conduto de fluxo de derivação estende-se ao interior da parede do vaso de reação 0,4 metro. Assim, o conduto de derivação compreende seções tanto externa como interna ao vaso de reação. O fluxo pode ser admitido no vaso de reação tanto pela saída do conduto da cabeça inferior como da saída do conduto da parede lateral, como de ambas, e em qualquer razão.

15 A invenção foi descrita com detalhes com referência particular a suas modalidades preferidas, mas deve-se entender que variações e modificação podem ser feitas de acordo com o espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de oxidação em fase líquida, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) introduzir uma corrente de oxidante compreendendo
5 oxigênio molecular em uma zona de reação de um reator de coluna de bolhas;

(b) introduzir uma corrente de alimentação compreendendo para-xileno na dita zona de reação, em que a dita zona de reação tem um diâmetro máximo (D), em que pelo menos 30 por cento em peso do dito para-xileno entram na dita zona de reação 1,5D da localização mais baixa dentre as
10 partes, onde o dito oxigênio molecular entra na dita zona de reação, em que pelo menos 75 por cento em peso de dito para-xileno é introduzido na dita zona de reação em 5D da localização mais baixa onde dito oxigênio molecular entra na dita zona de reação; e

(c) oxidar o dito para-xileno em uma fase líquida de um meio
15 de reação multifásico compreendendo uma fase líquida e uma fase gasosa, ou uma fase sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa contido na dita zona de reação, na presença de um catalisador, para formar assim ácido tereftálico bruto, em que dita oxidação promove a formação de sólidos de pelo menos 50 por cento em peso de dito para-xileno em dito meio de reação;

20 em que a dita corrente de alimentação é introduzida na dita zona de reação por meio de duas ou mais aberturas de alimentação, em que pelo menos duas das ditas aberturas de alimentação são espaçadas verticalmente uma da outra em pelo menos 0,5D; e

em que dito meio de reação tem uma altura máxima (H), uma
25 largura máxima (W) e uma razão H:W de pelo menos 3:1, em que a maior parte do dito oxigênio molecular entra na dita zona de reação em 0,25 W do fundo da dita zona de reação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 50 por cento em peso do dito para-xileno são

introduzidos na dita zona de reação em 2,5D da localização mais baixa onde o dito oxigênio molecular entra na dita zona de reação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos duas das ditas aberturas de alimentação são
5 espaçadas verticalmente uma da outra em pelo menos 1,5D.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita corrente de alimentação é introduzida na dita zona de reação de uma maneira tal que, quando a dita zona de reação é dividida teoricamente em 4 quadrantes verticais de volumes iguais por um par de
10 planos verticais que se interceptam, não mais do que 80 por cento em peso do dito para-xileno entram na dita zona de reação em um único dos ditos quadrantes verticais.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que toda ou uma parte da dita zona de reação é definida por uma
15 ou mais paredes laterais verticais do dito reator, em que pelo menos 25 por cento em peso do dito para-xileno entram na dita zona de reação em uma ou mais localizações espaçadas para dentro pelo menos 0,05D das ditas paredes laterais verticais.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que a dita razão H:W é na faixa de 8:1 a 20:1.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação promove a formação de sólidos de pelo menos 10 por cento em peso do dito para-xileno no dito meio de reação.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
25 pelo fato de que a dita oxidação é realizada na presença de um catalizador compreendendo cobalto, bromo, e manganês.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação é realizada de uma maneira tal que, quando a dita zona de reação é dividida teoricamente em 30 fatias horizontais de

volumes iguais, uma fatia horizontal para-xileno-max tem a máxima concentração de para-xileno de todas as ditas 30 fatias horizontais, e a fatia horizontal para-xileno-min tem a mínima concentração de para-xileno de todas as fatias horizontais localizadas acima da dita fatia horizontal para-xileno-max, em que a dita concentração de para-xileno é medida em uma fase líquida do dito meio de reação com base, em peso, no tempo médio e no volume médio, em que a razão da concentração de para-xileno da dita fatia horizontal para-xileno-max para a concentração de para-xileno da dita fatia horizontal para-xileno-min é pelo menos 5:1.

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação é realizada de uma maneira tal que, quando a dita zona de reação é dividida teoricamente em 30 fatias horizontais de volumes iguais, uma fatia horizontal O₂-max tem a máxima concentração de oxigênio de todas as ditas 30 fatias horizontais e uma fatia horizontal O₂-min
15 tem a mínima concentração de oxigênio de todas as fatias horizontais localizadas acima da dita fatia horizontal O₂-max, em que a dita concentração de oxigênio é medida em uma fase gasosa do dito meio de reação com base úmida molar no tempo médio e no volume médio, em que a razão da concentração de oxigênio da dita fatia horizontal O₂-max para a concentração
20 de oxigênio da dita fatia horizontal O₂-min é pelo menos 2:1.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito processo compreende adicionalmente submeter todo ou uma parte do dito ácido tereftálico bruto a oxidação em um reator de oxidação secundária.

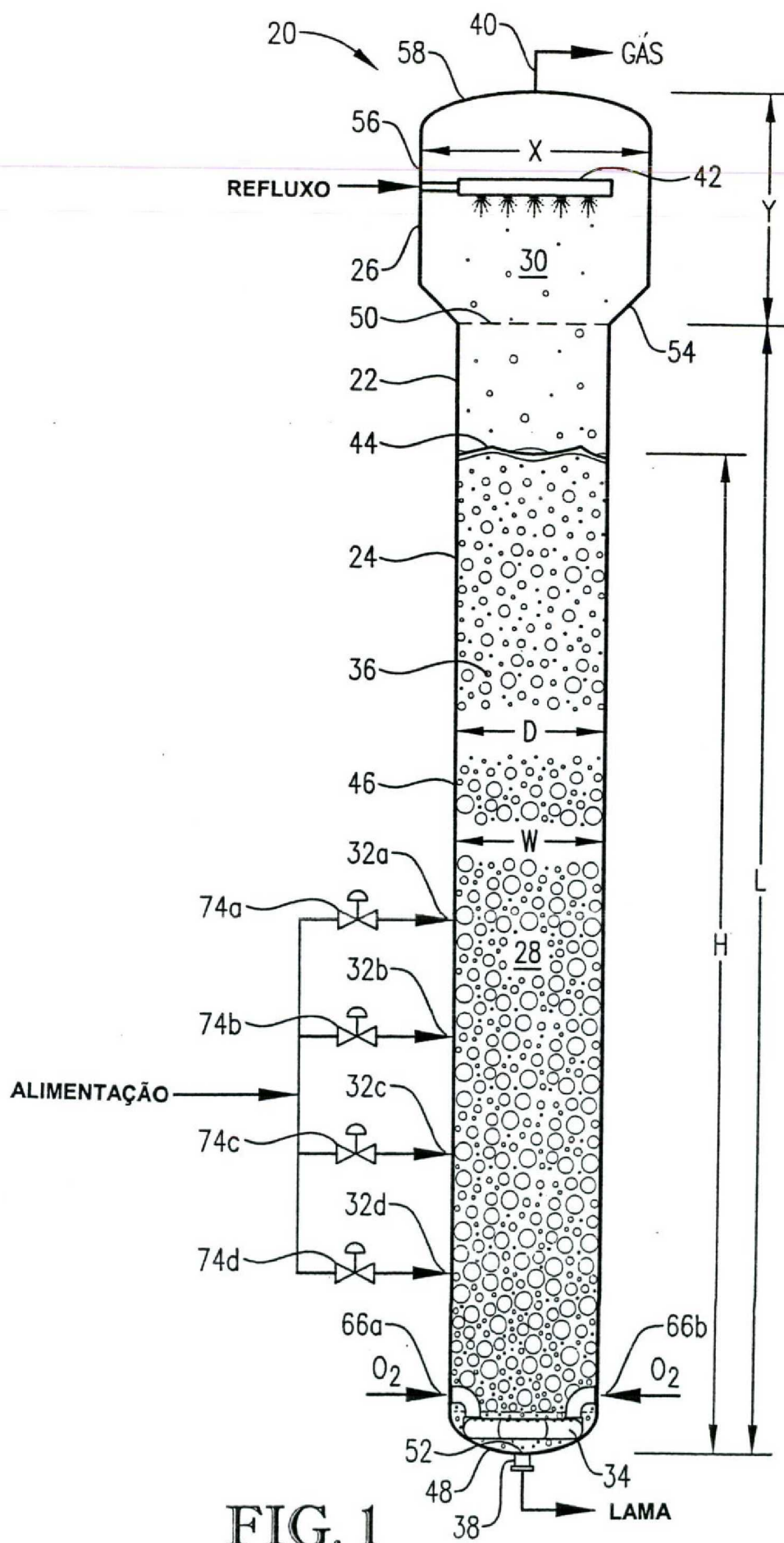
25 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação no dito reator de oxidação secundária é realizada em uma temperatura média pelo menos 10 °C acima da dita temperatura de oxidação no dito reator de coluna de bolhas.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado

pelo fato de que a dita oxidação no dito reator de oxidação secundária é realizada a uma temperatura média na faixa de 20 a 80 °C acima da temperatura média da dita coluna de bolhas, em que a dita oxidação no dito reator de coluna de bolhas é realizada a uma temperatura média na faixa de 140 a 180 °C, em que a dita oxidação no dito reator de oxidação secundária é realizada a uma temperatura média na faixa de 180 a 220 °C.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita oxidação promove a formação de partículas sólidas do dito ácido tereftálico bruto no dito meio de reação, em que uma amostra representativa das ditas partículas de ácido tereftálico bruto tem uma ou mais das seguintes características:

- (i) contém menos que 12 ppm em peso de 4,4-dicarboxiestilbeno (4,4-DCS),
- (ii) contém menos que 800 ppm em peso de ácido isoftálico (IPA),
- (iii) contém menos que 100 ppm em peso de 2,6-dicarboxifluorenona (2,6- DCF),
- (iv) tem uma transmitância percentual a 340 nanômetros ($\%T_{340}$) maior que 25.



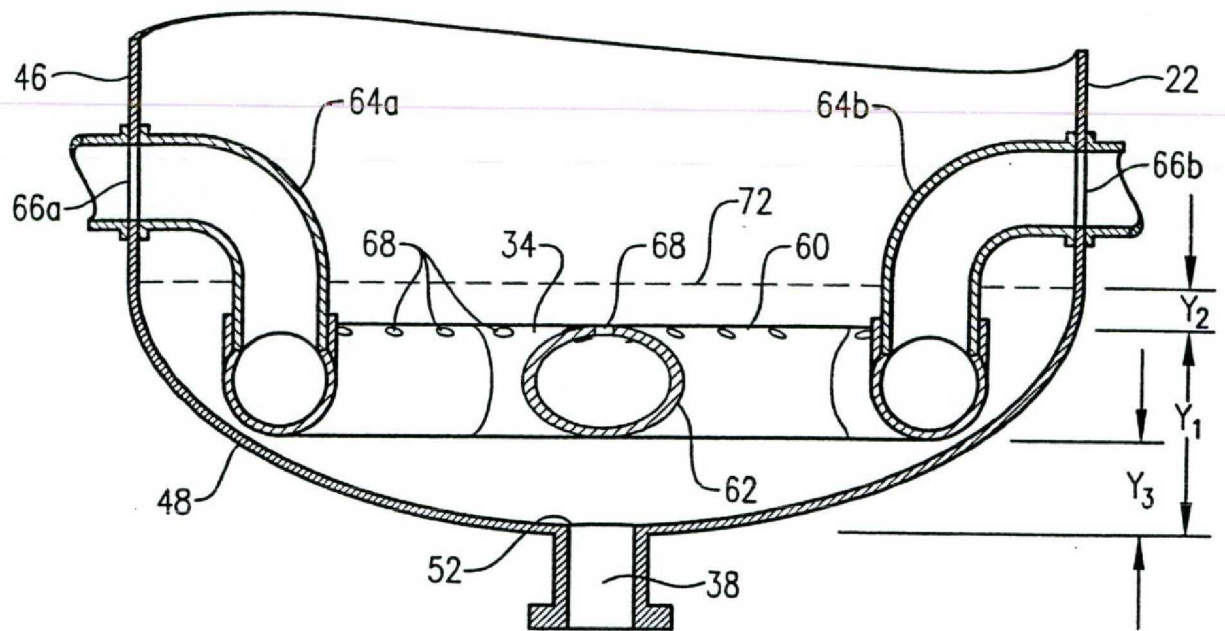


FIG. 2

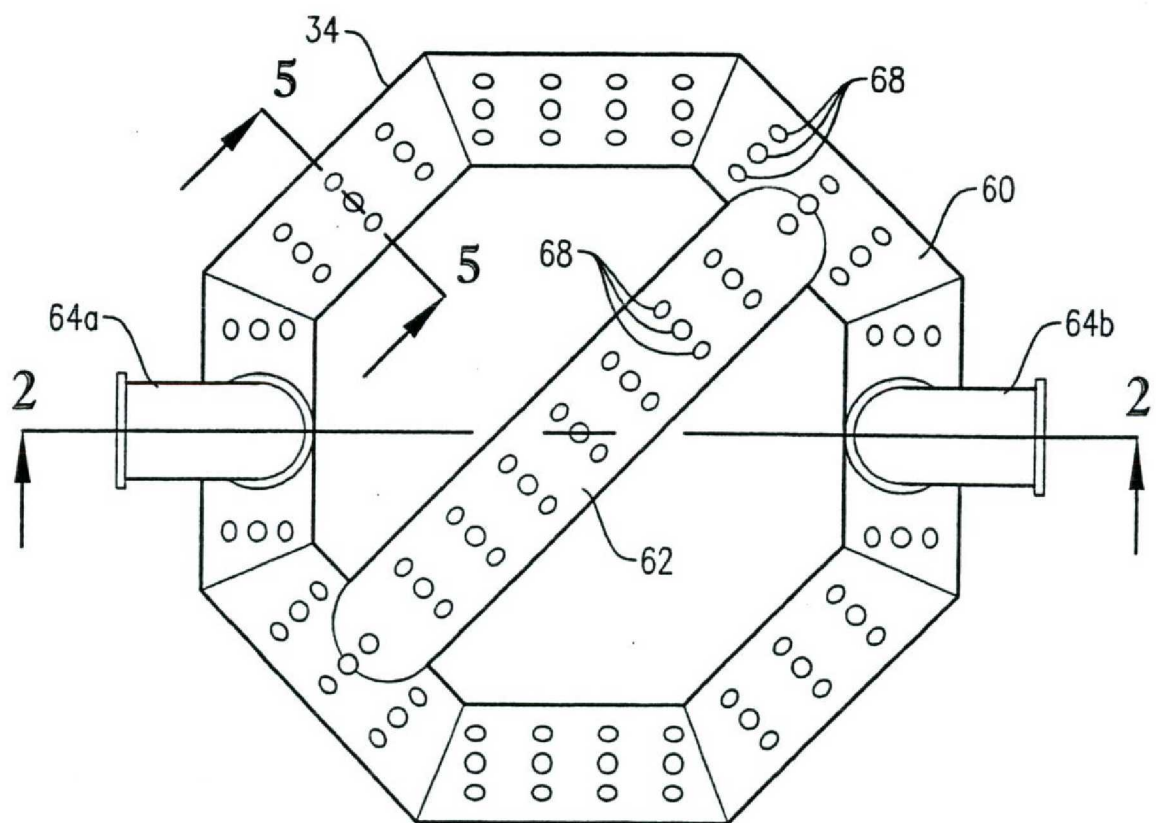


FIG. 3

3/22

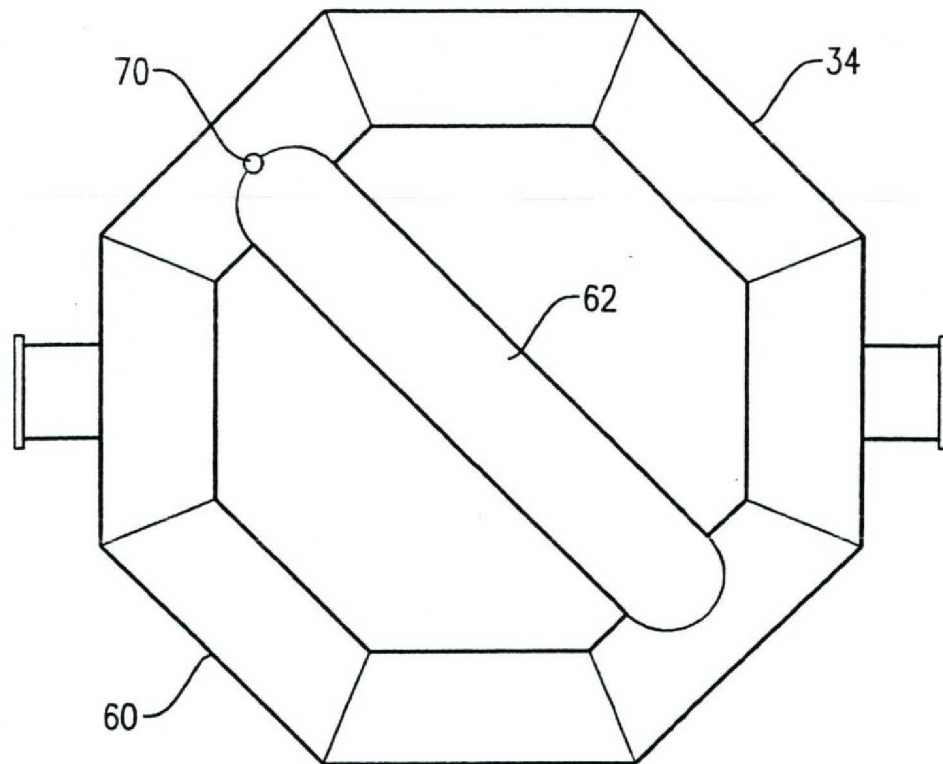


FIG. 4

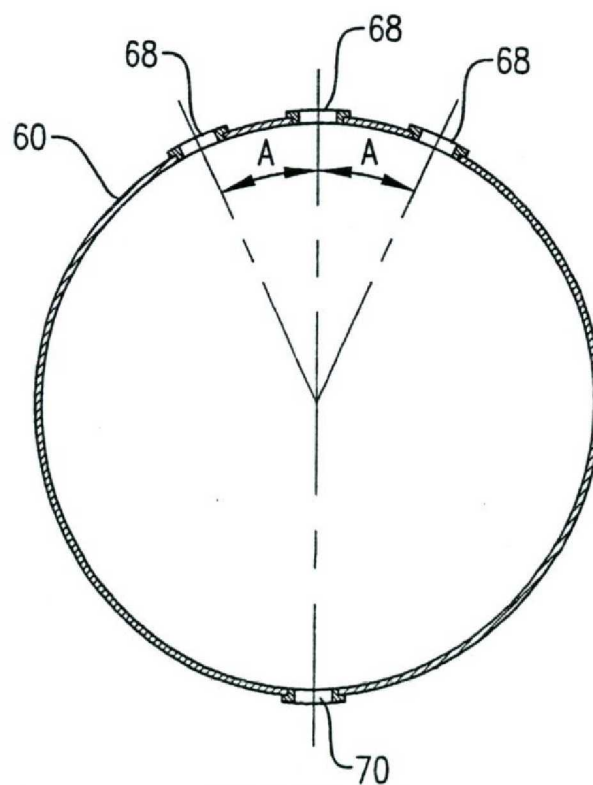


FIG. 5

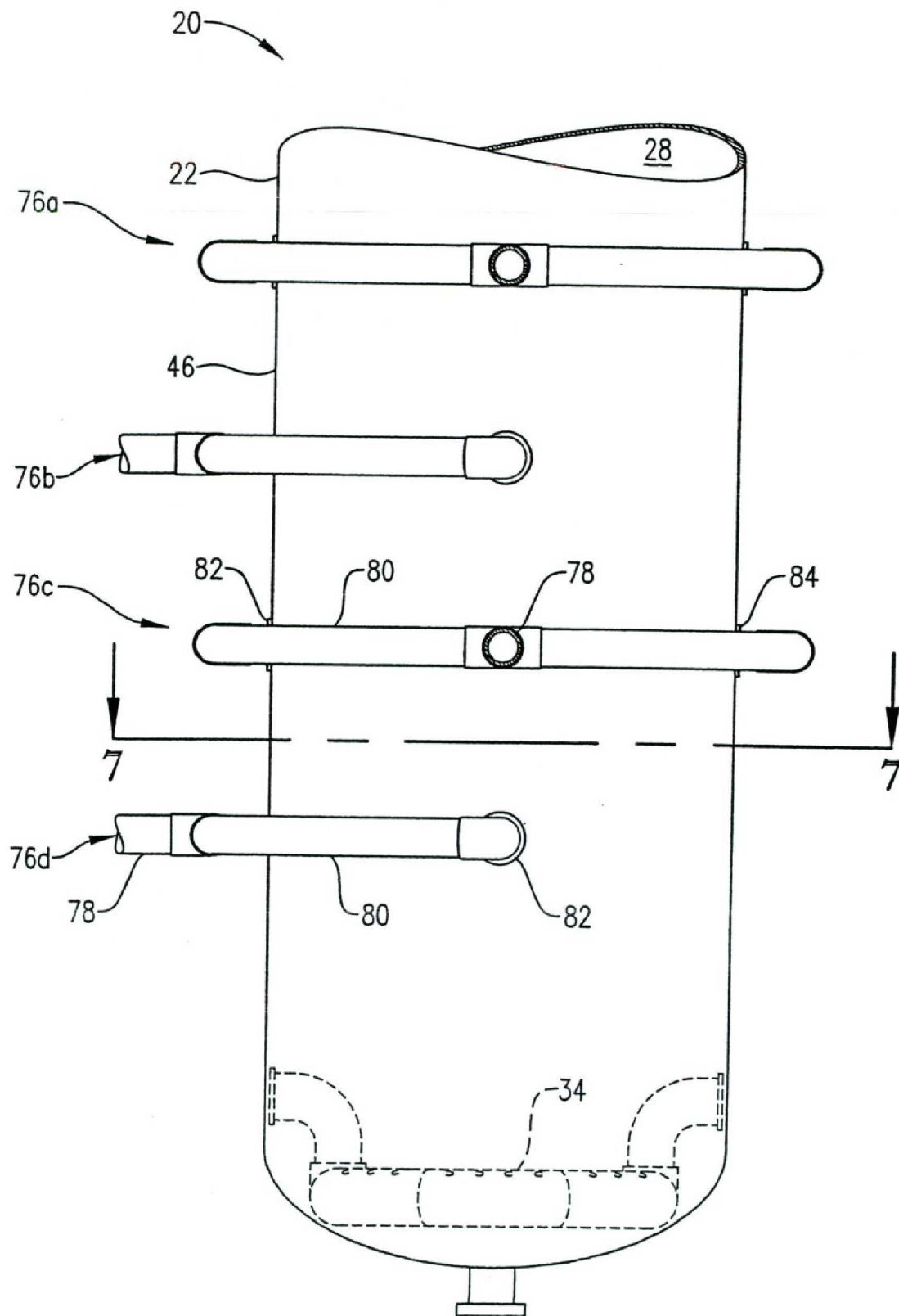


FIG. 6

5/22

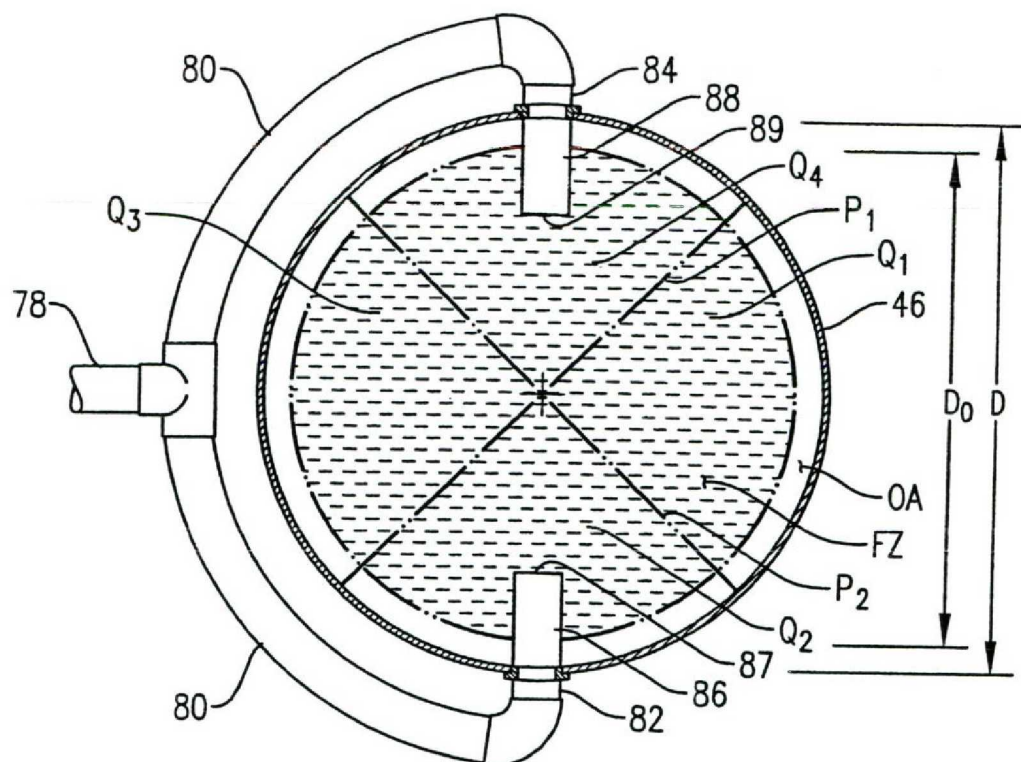


FIG. 7

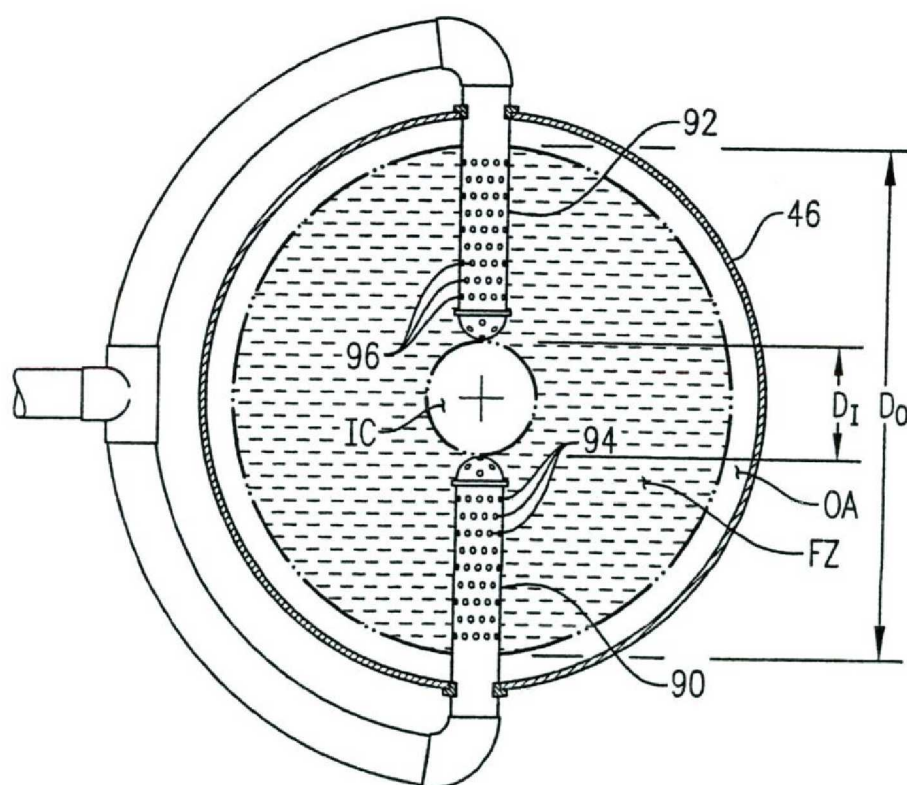


FIG. 8

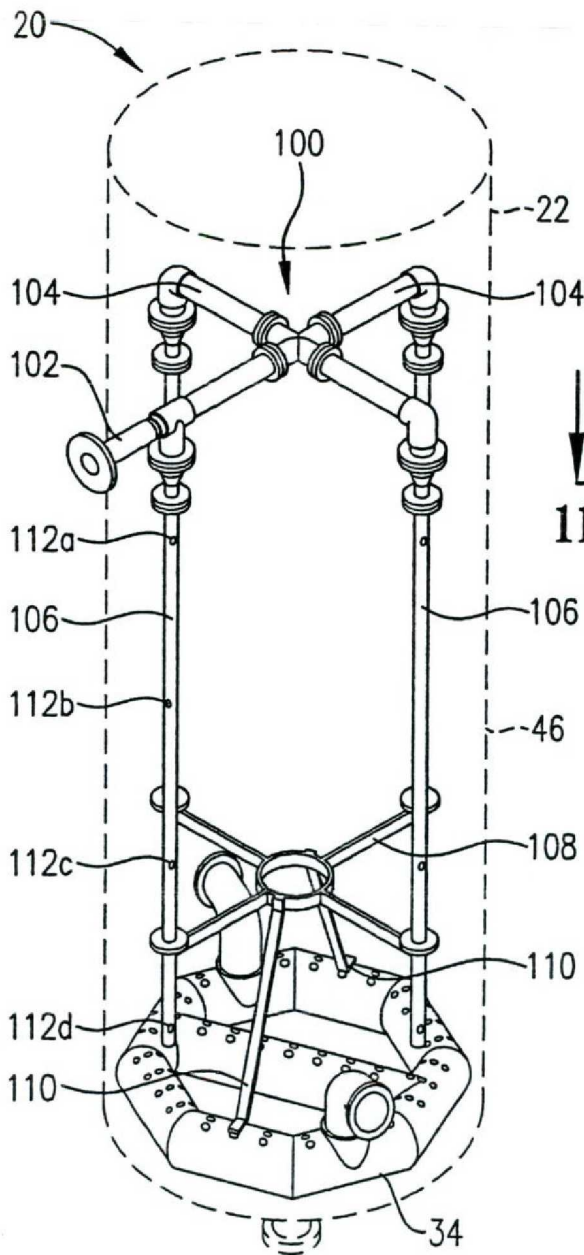


FIG. 9

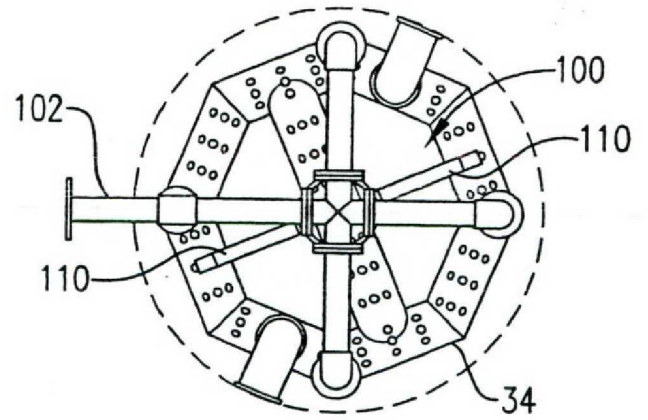


FIG. 11

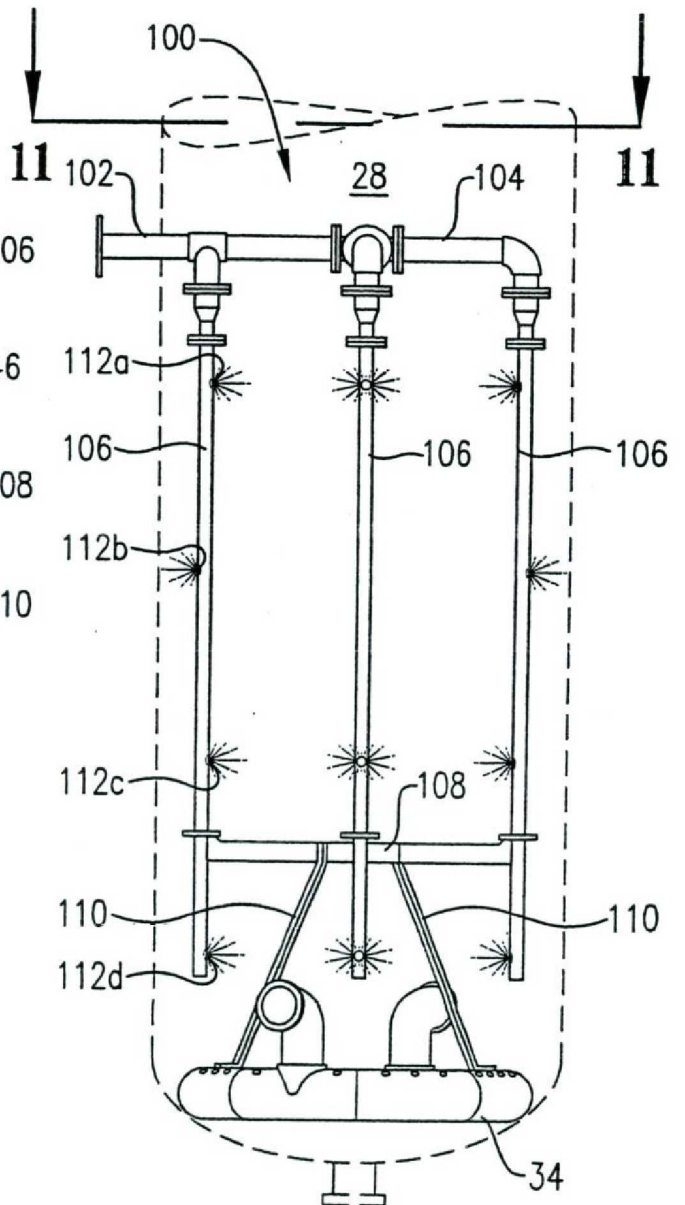


FIG. 10

7/22

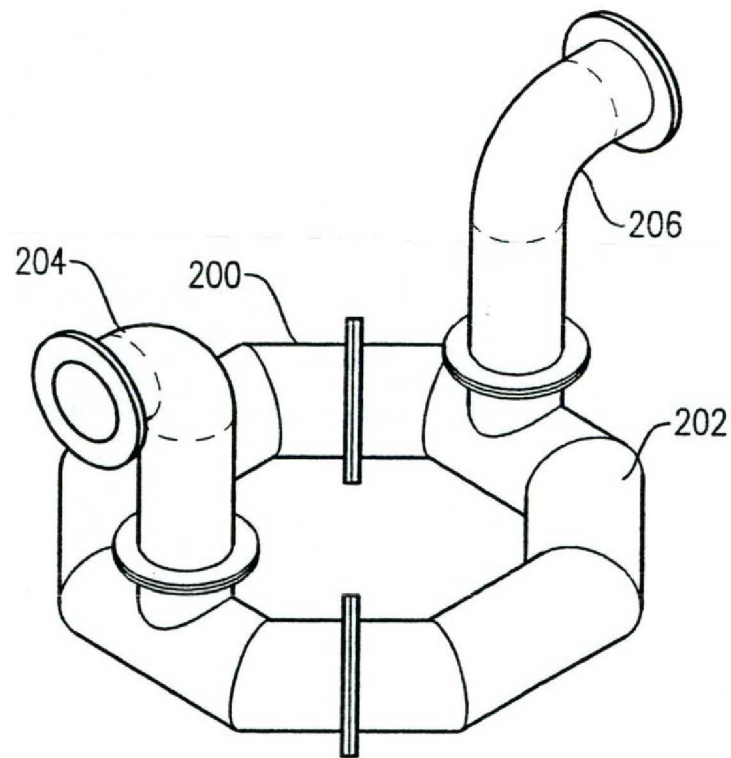


FIG. 12

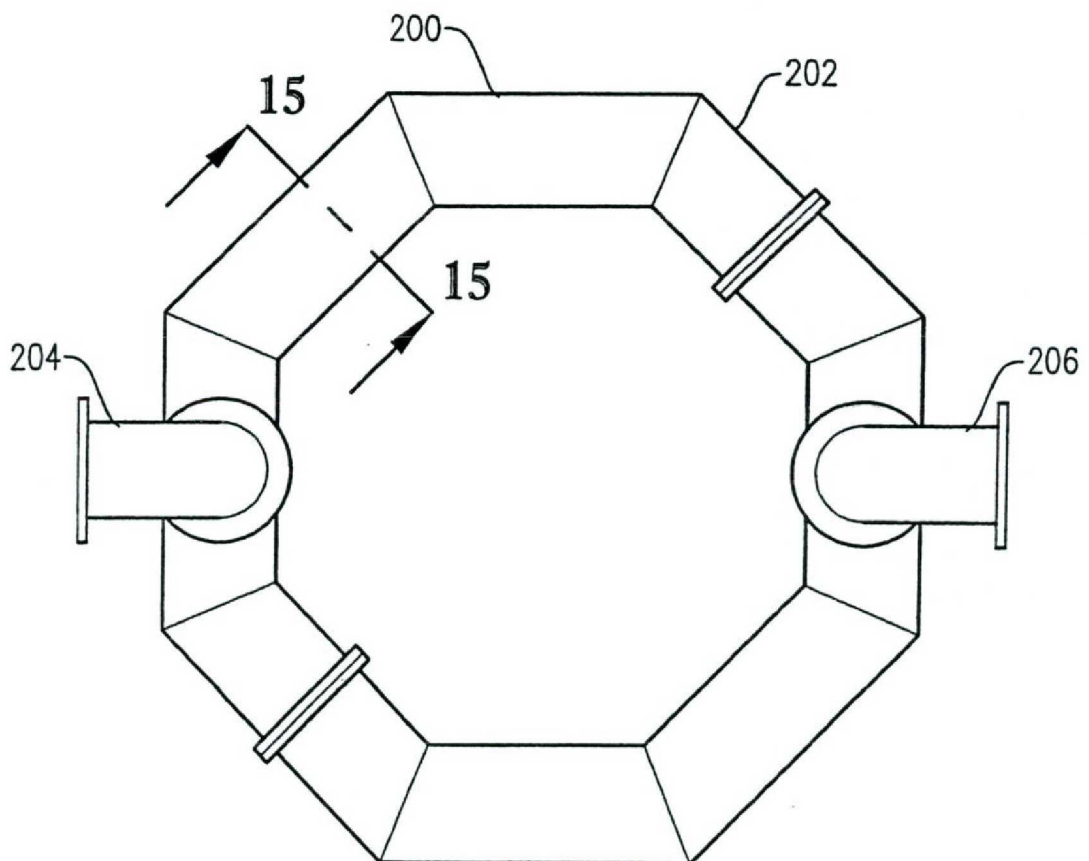


FIG. 13

8/22

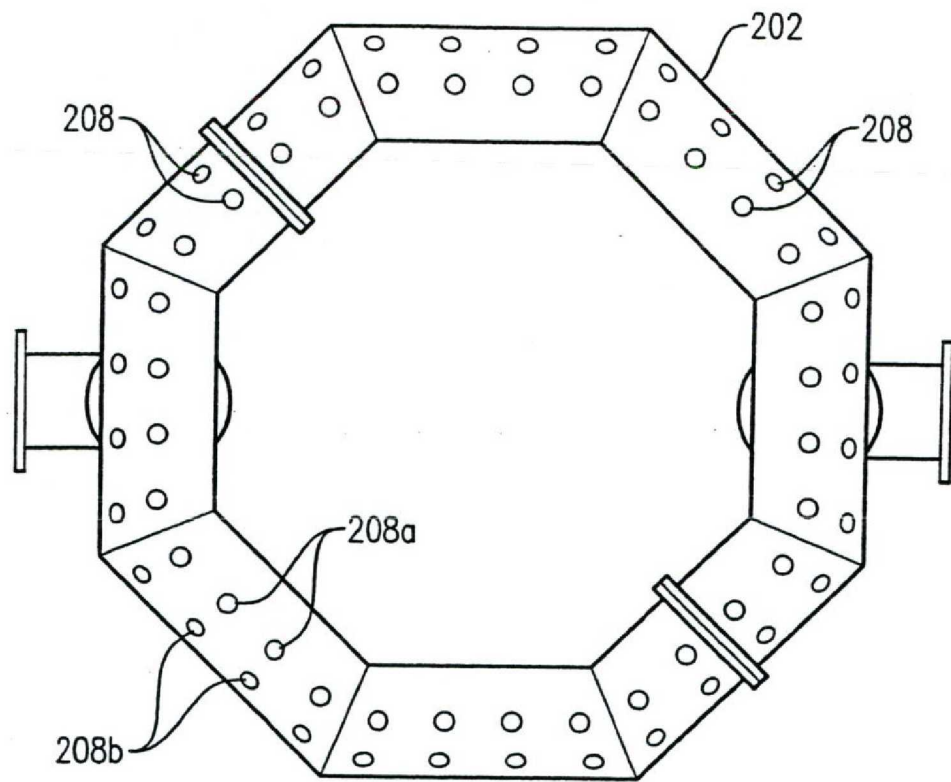


FIG. 14

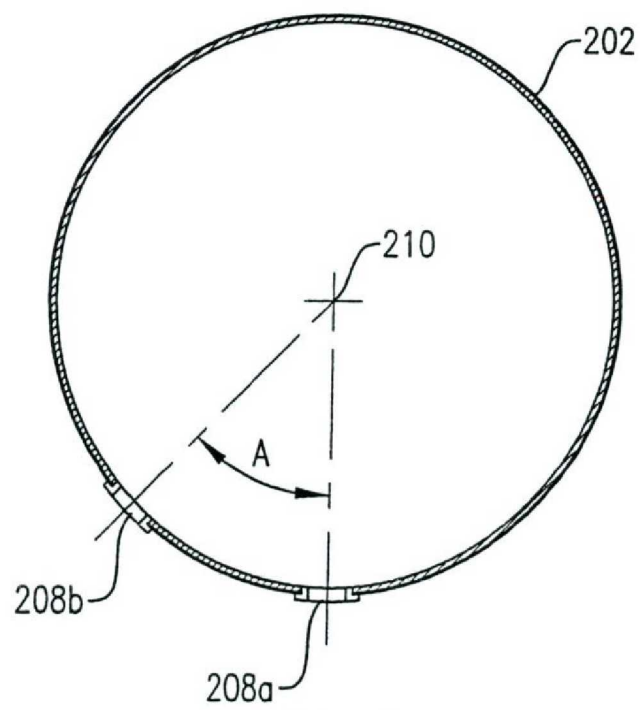


FIG. 15

9/22

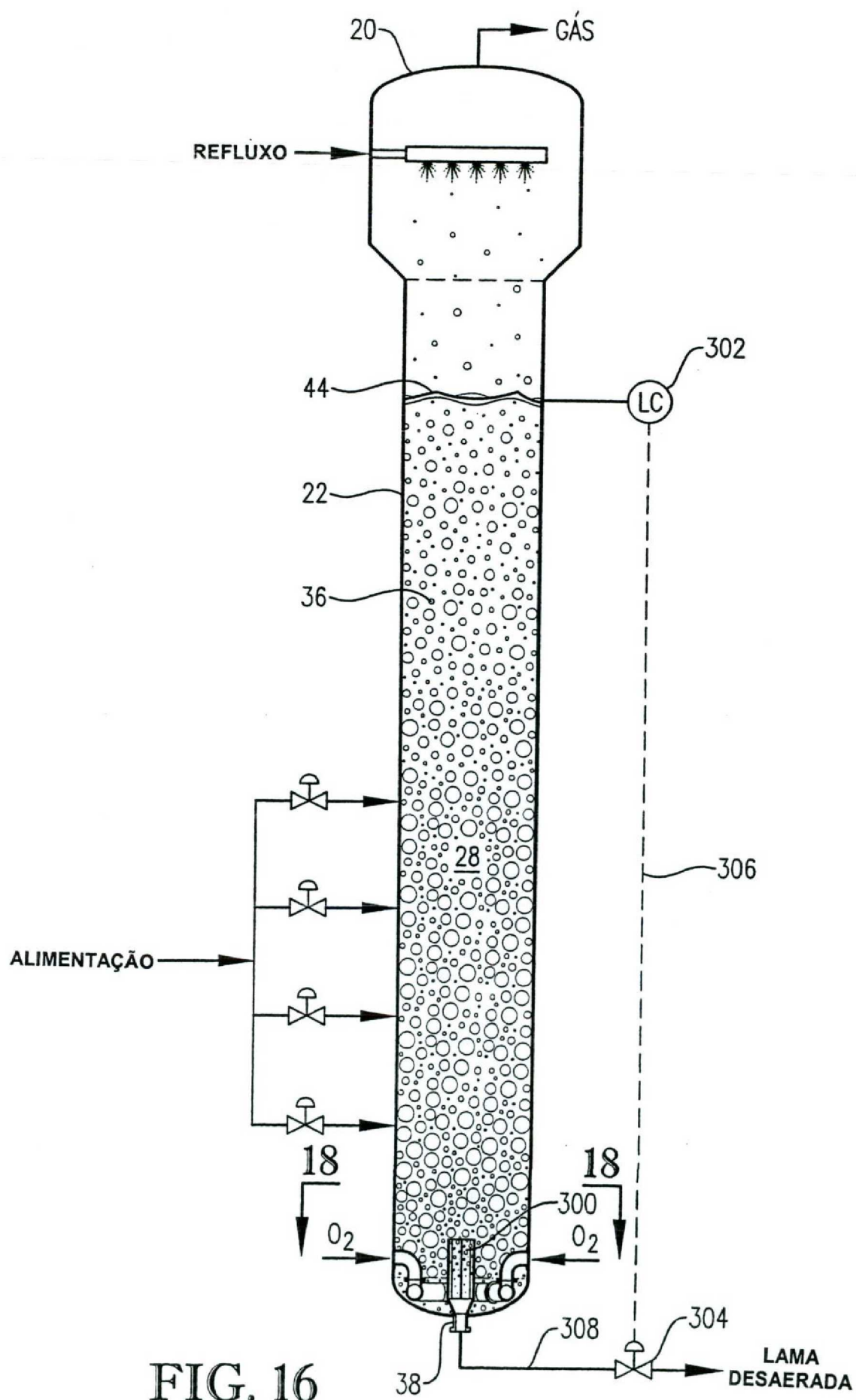


FIG. 16

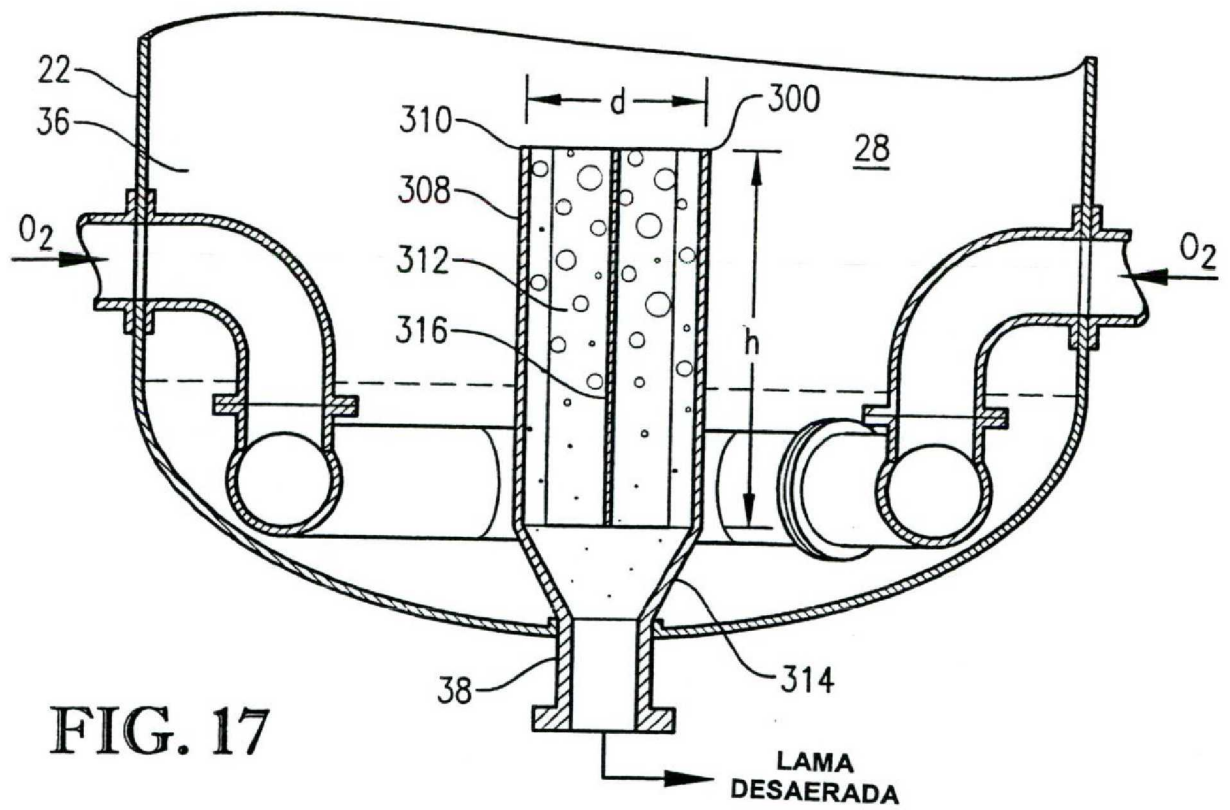


FIG. 17

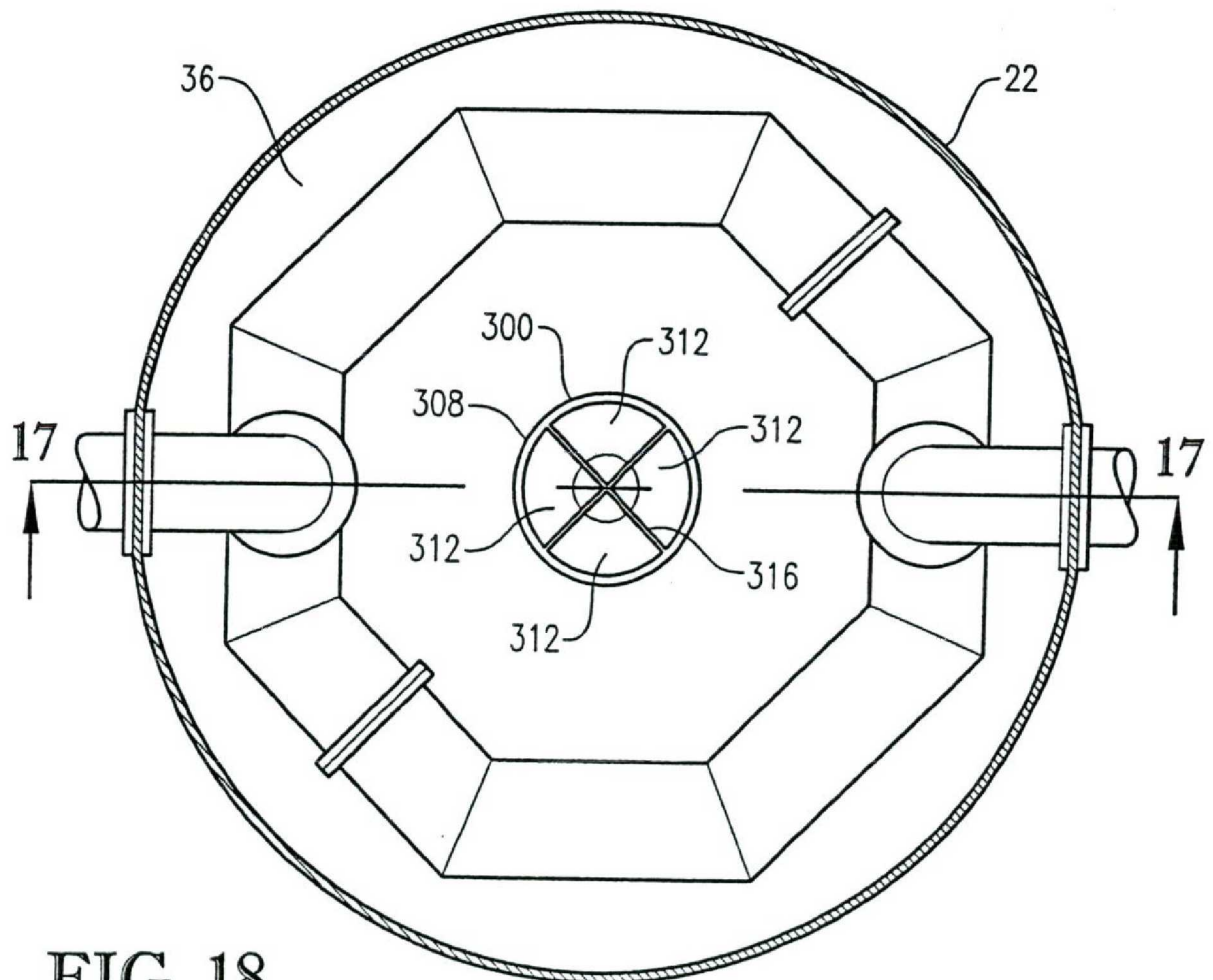
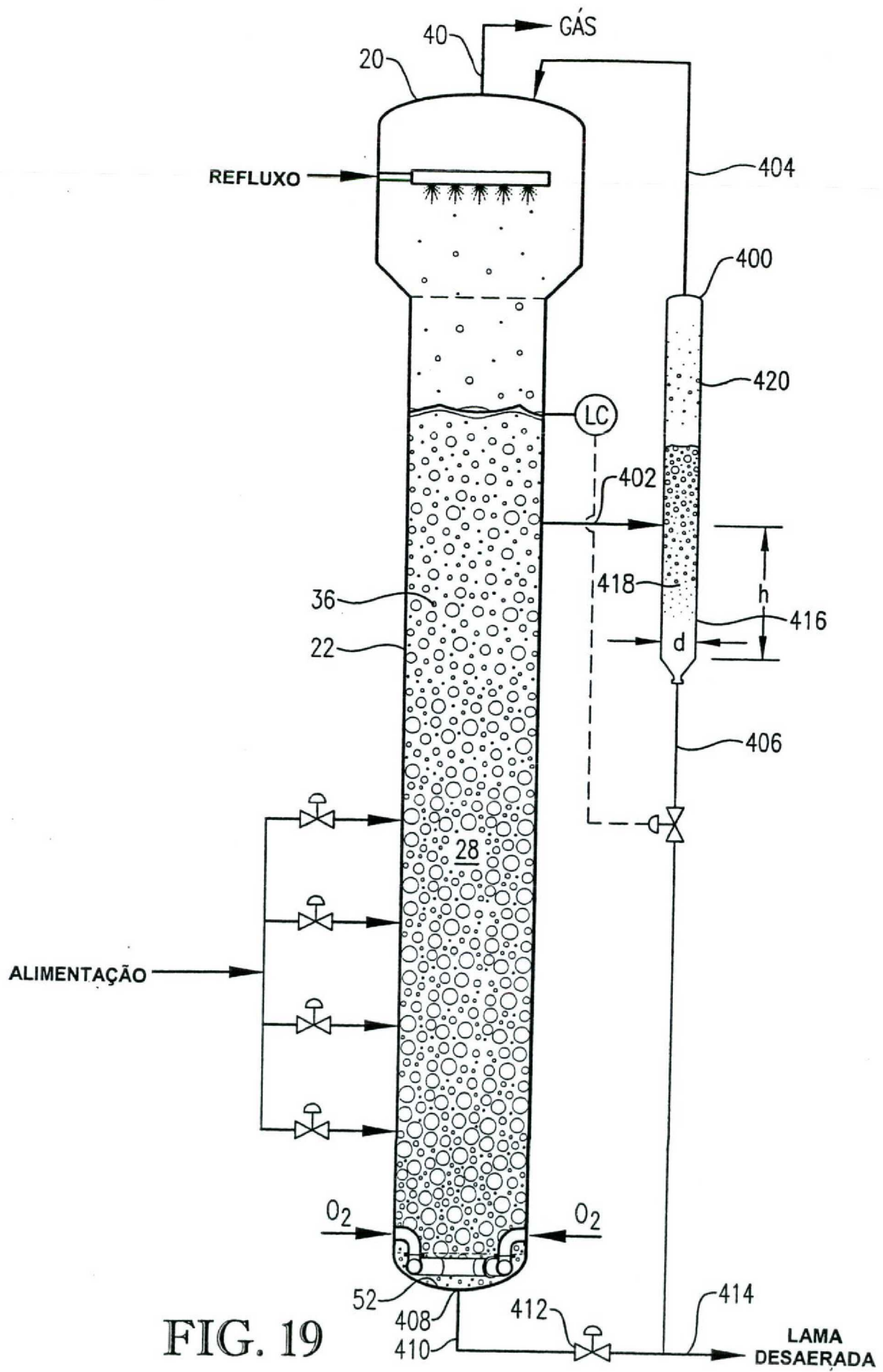


FIG. 18



12/22

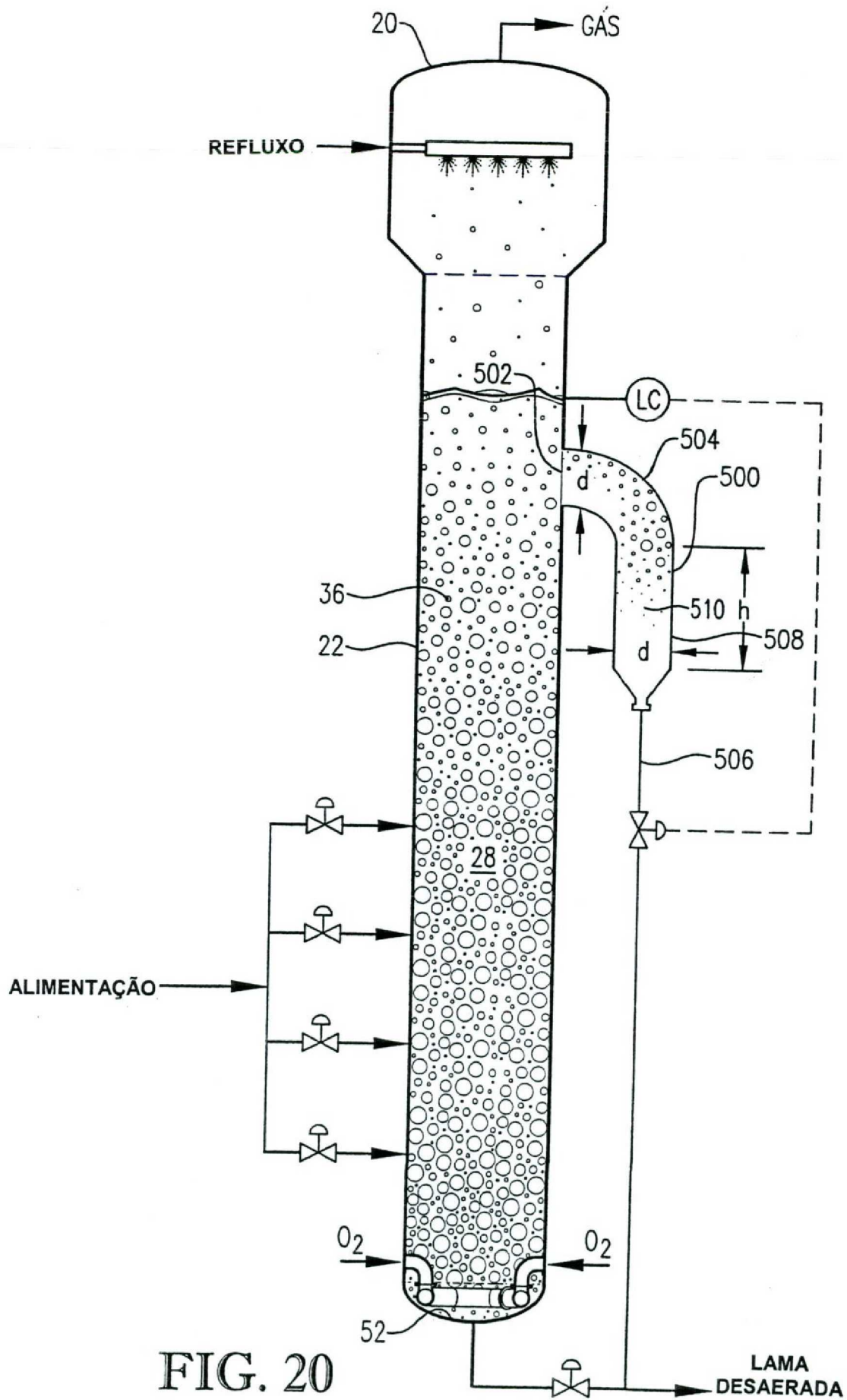


FIG. 20

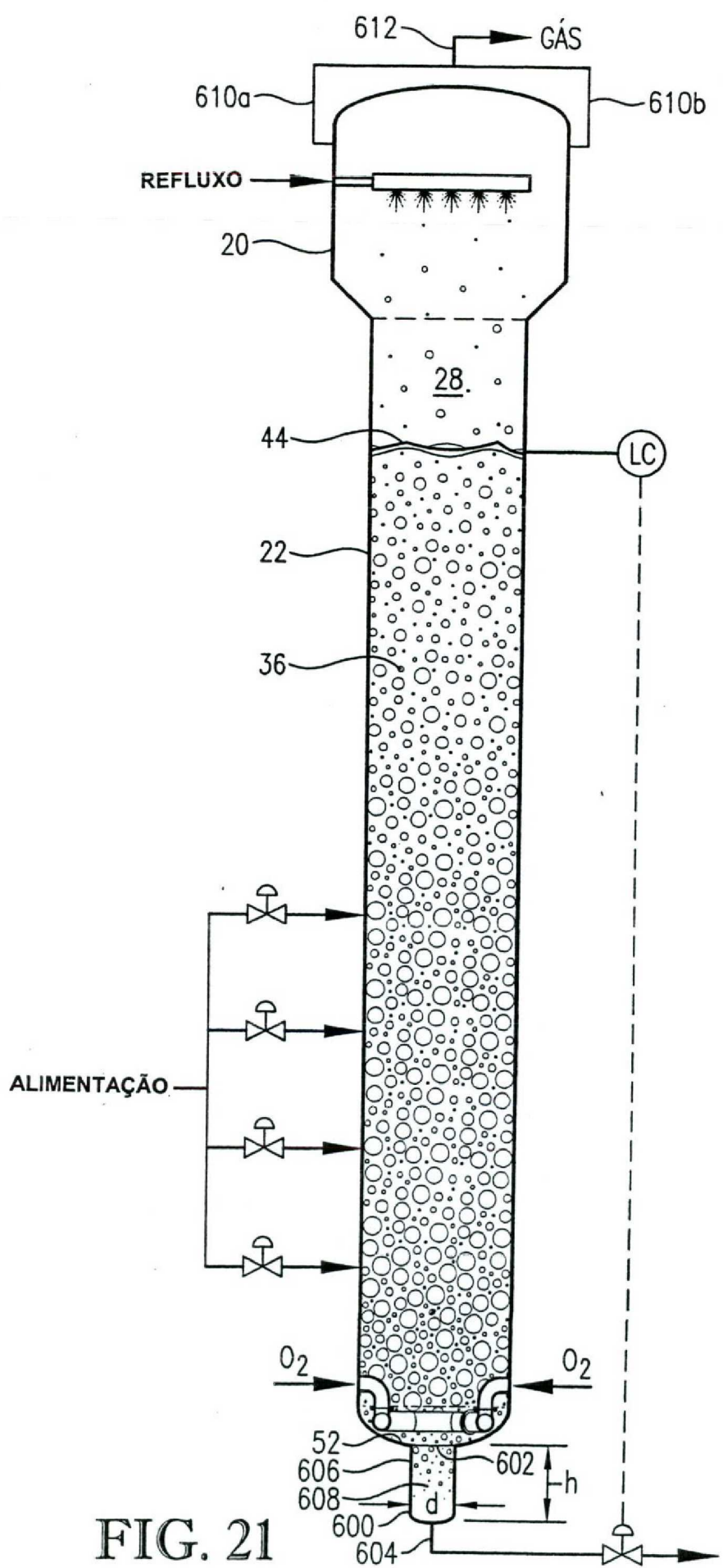


FIG. 21

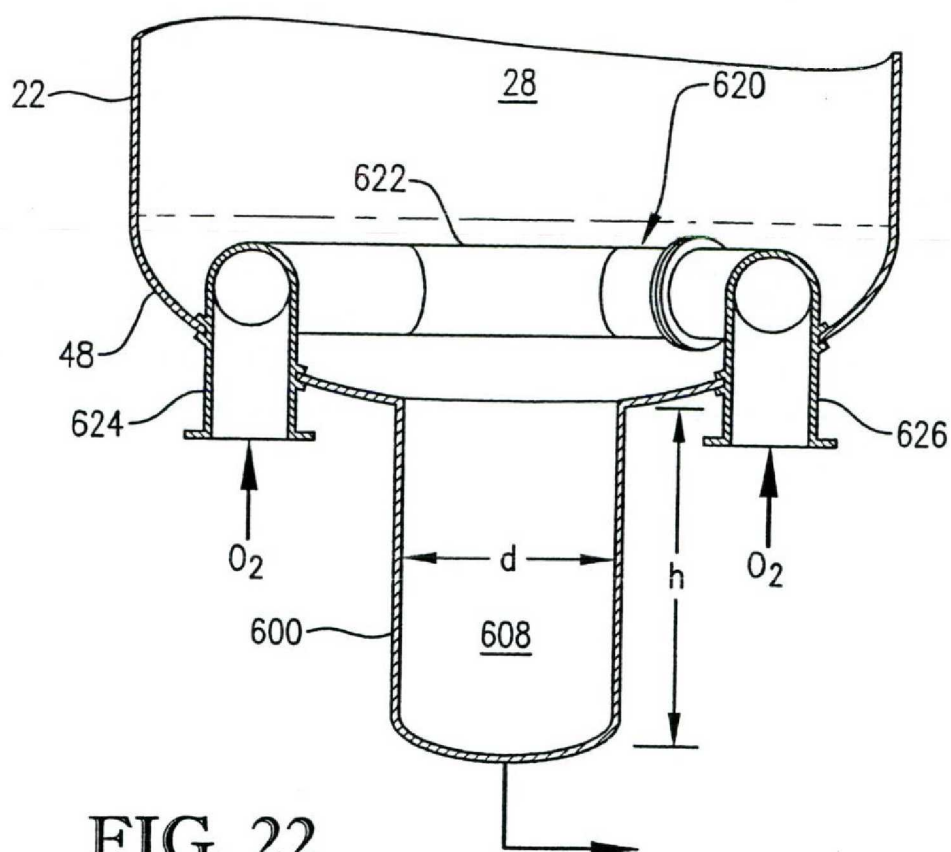


FIG. 22

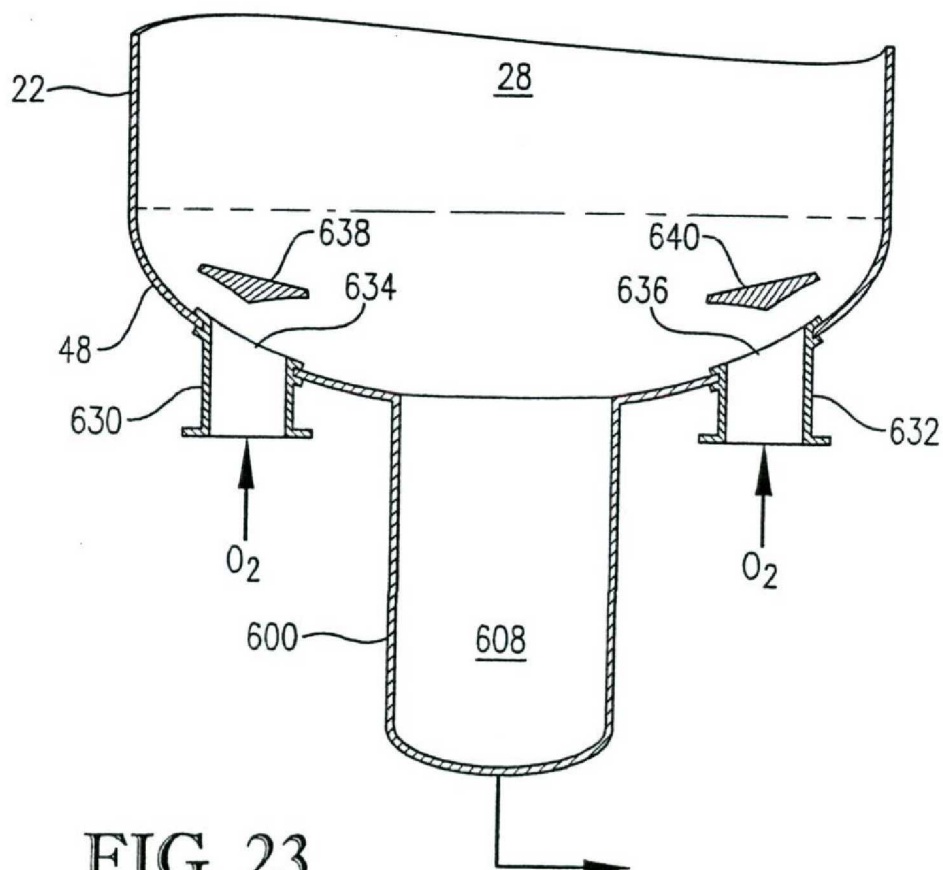


FIG. 23

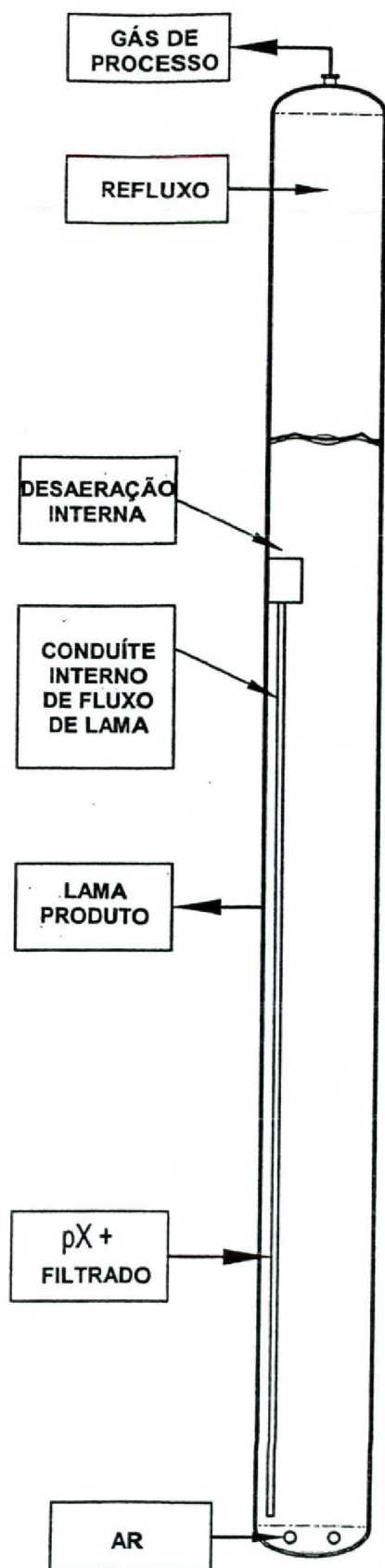


FIG. 24

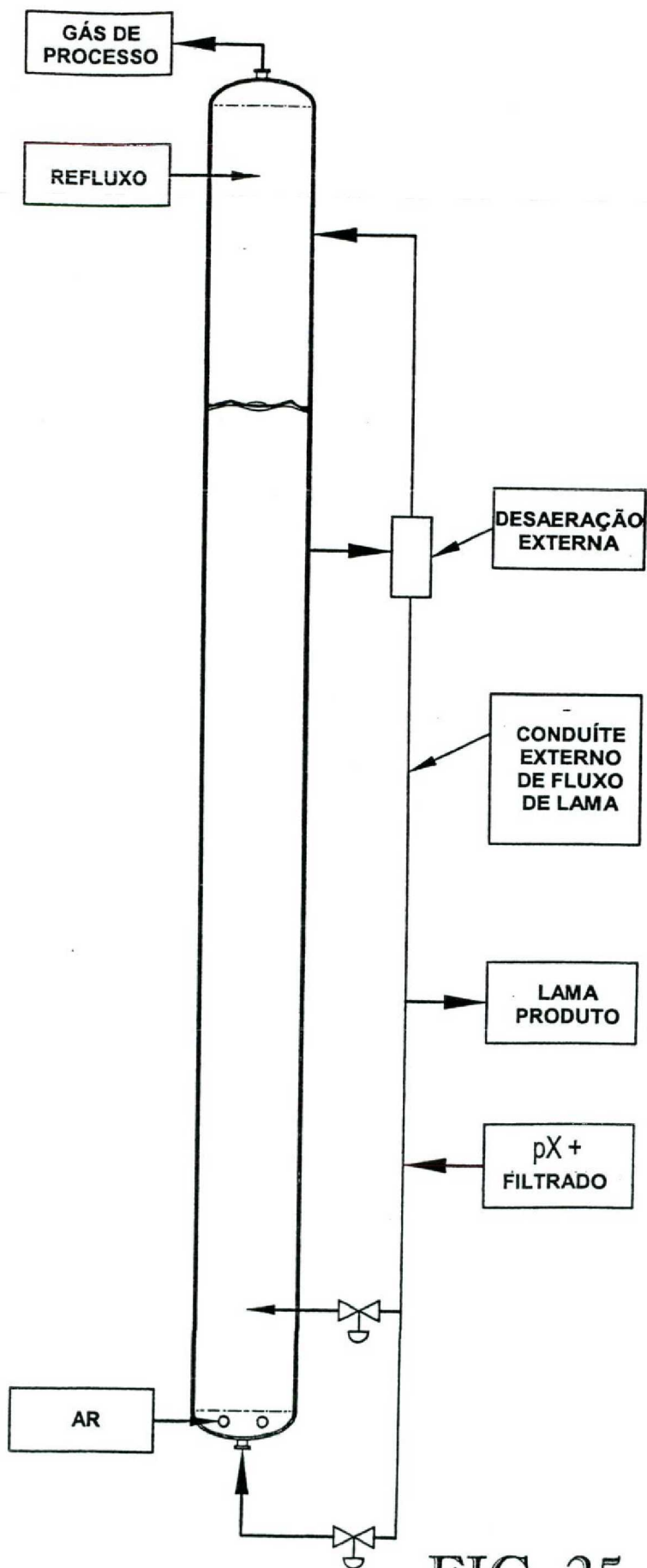


FIG. 25

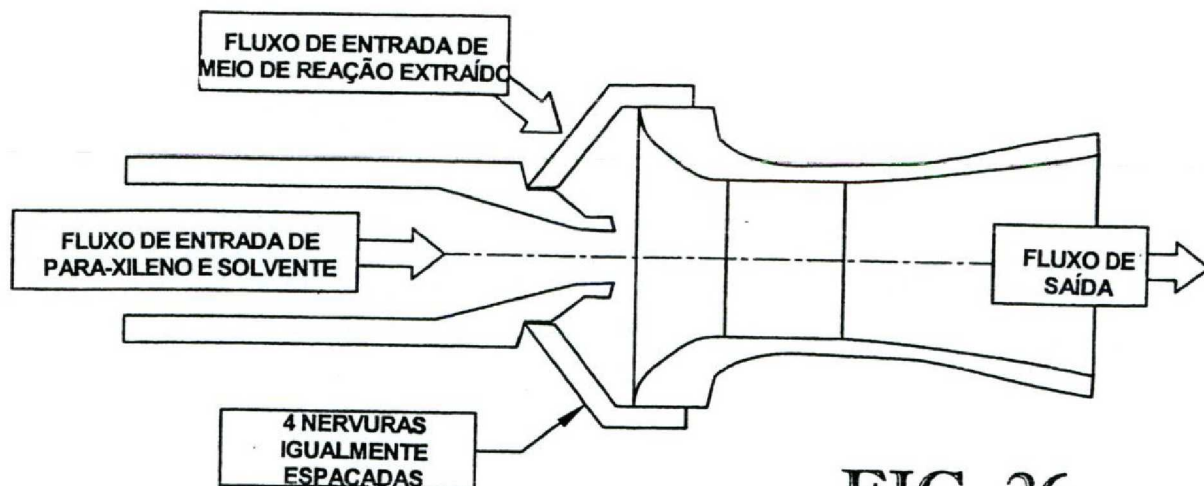


FIG. 26

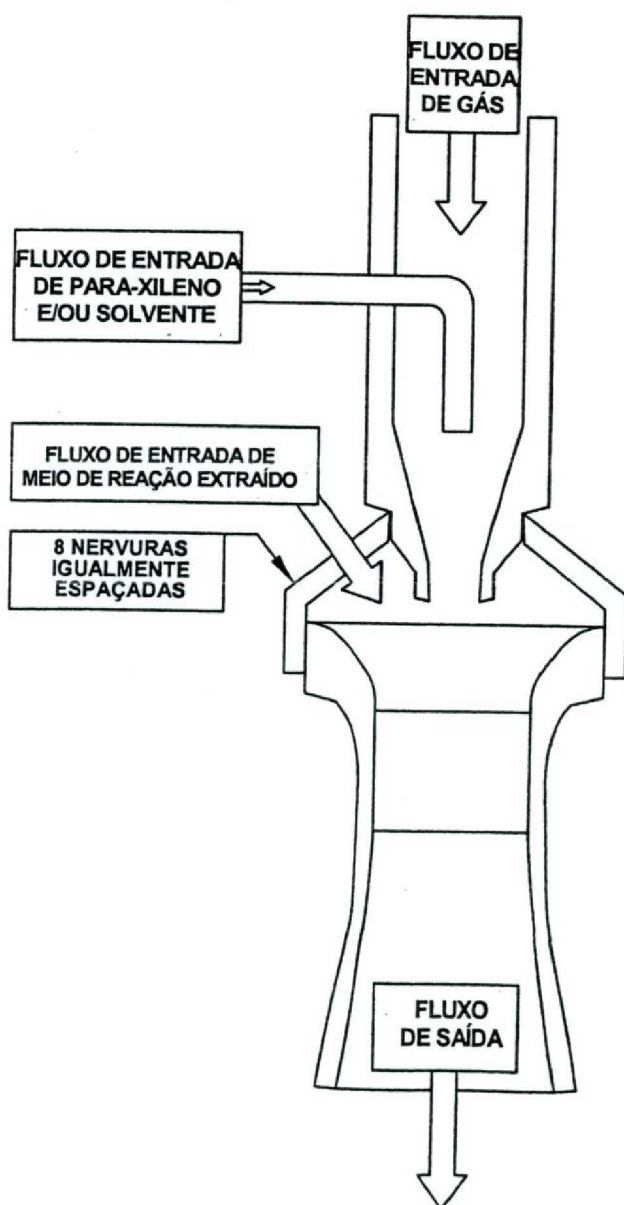


FIG. 27

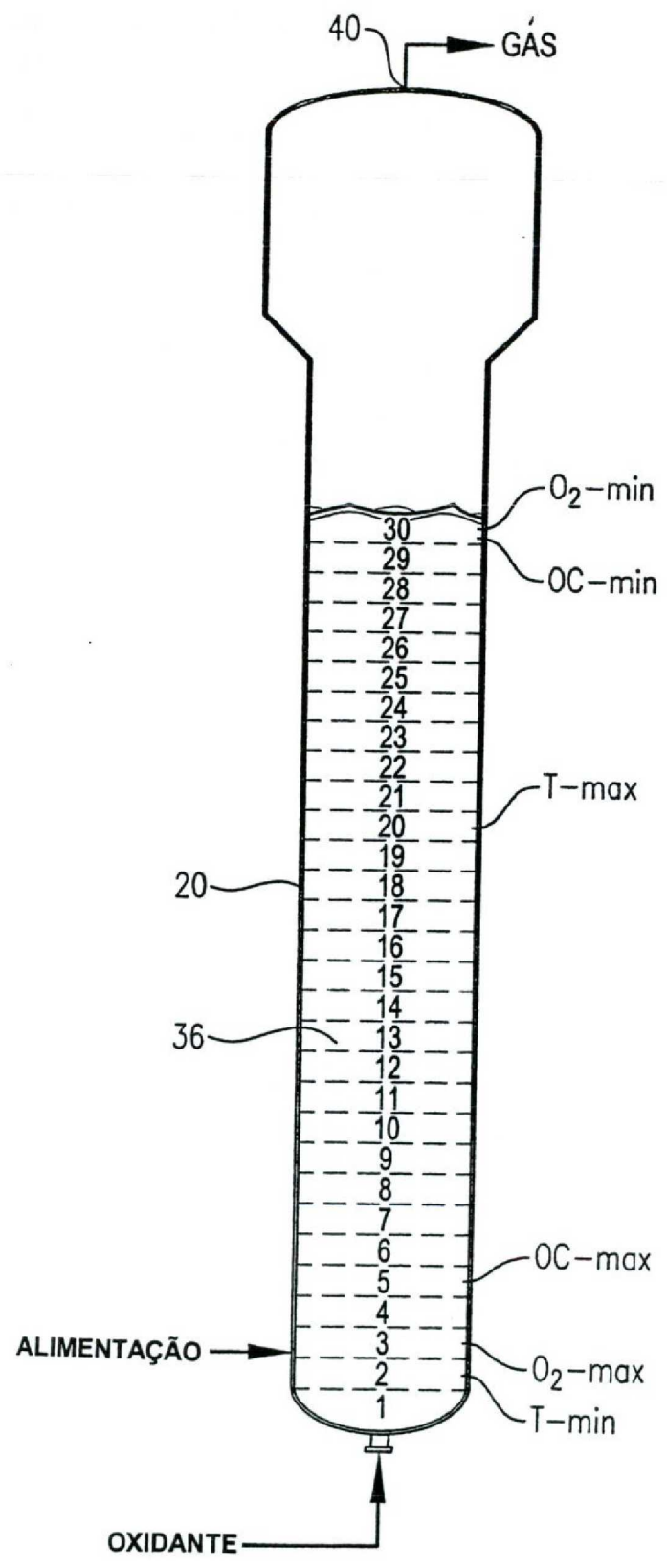


FIG. 28

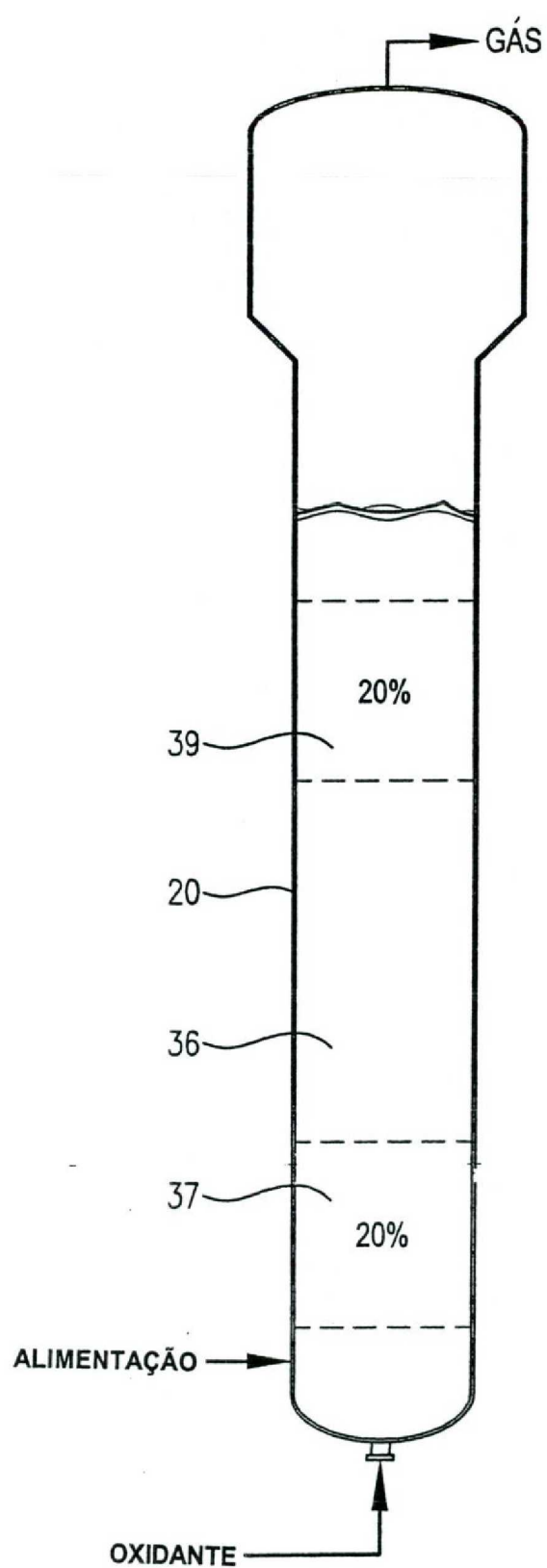


FIG. 29

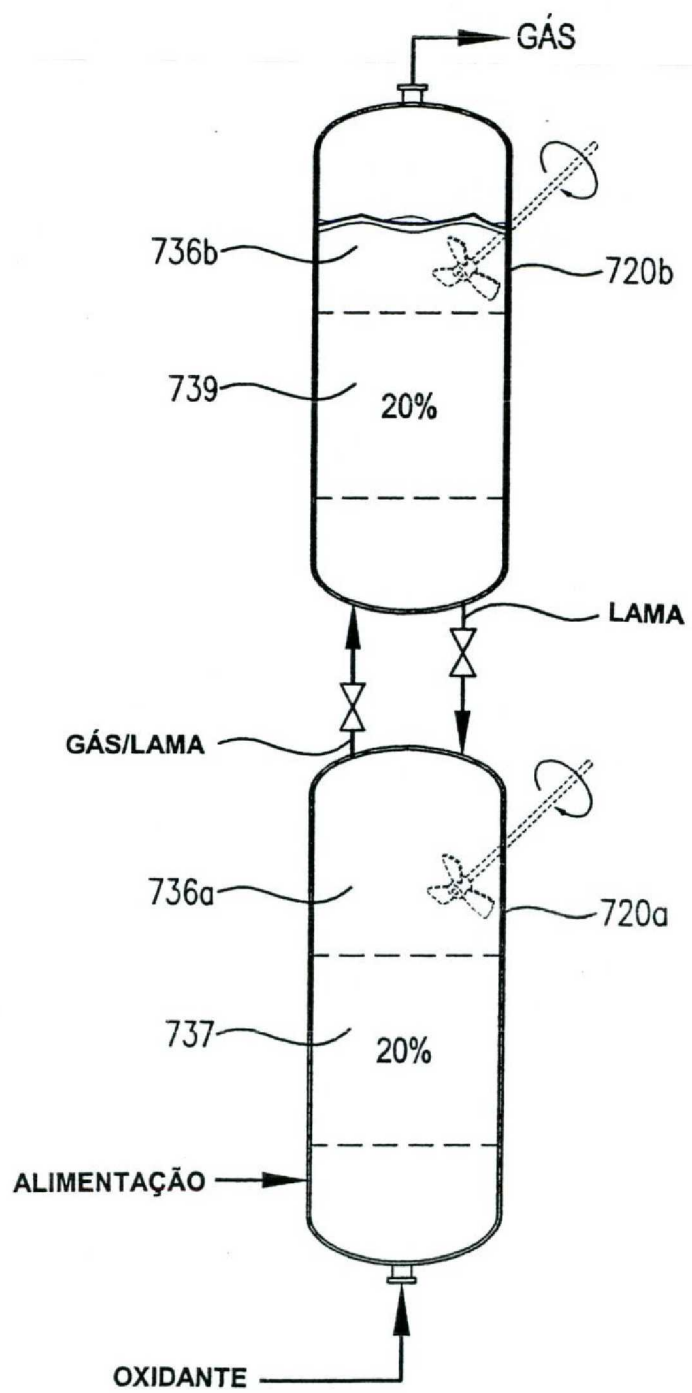


FIG. 30

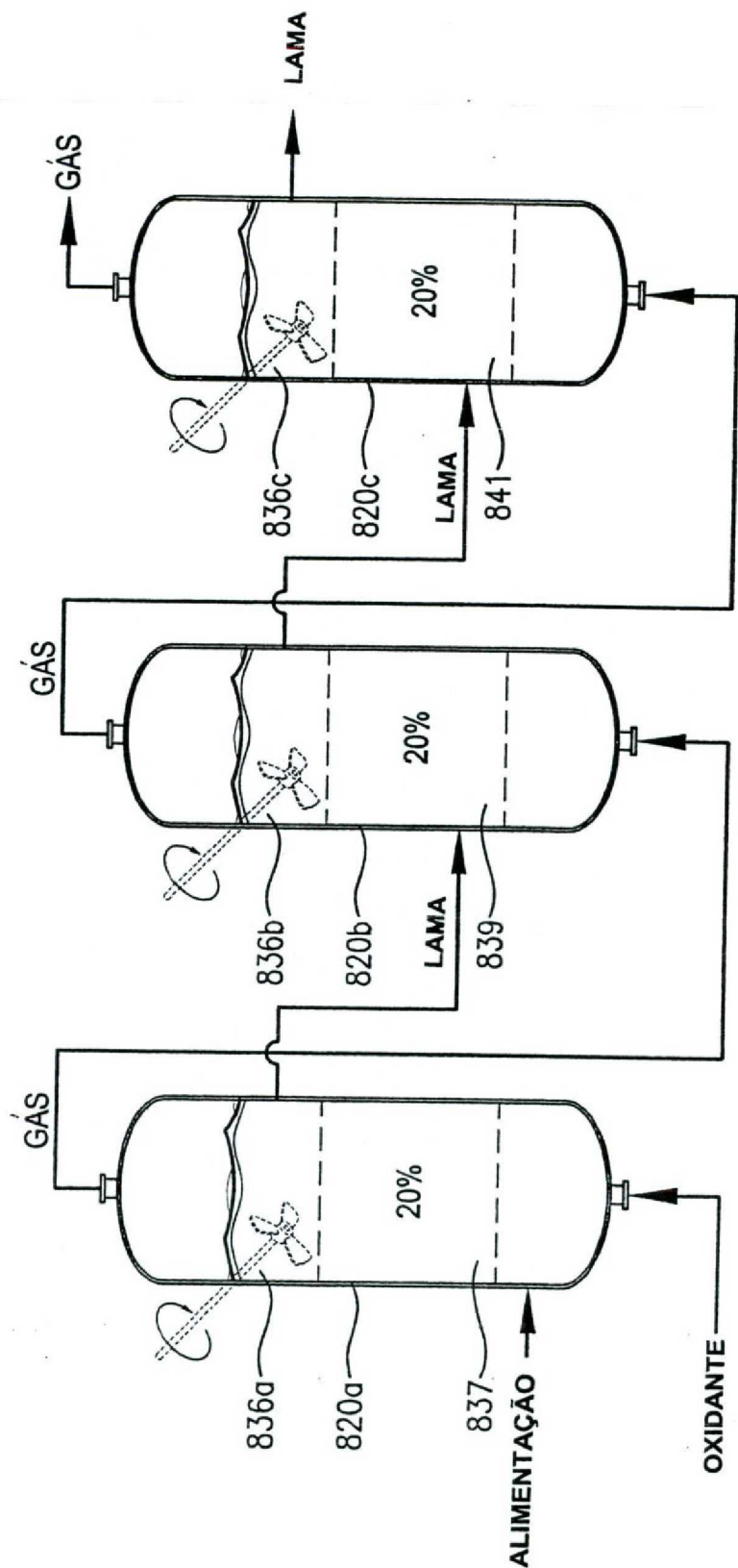


FIG. 31

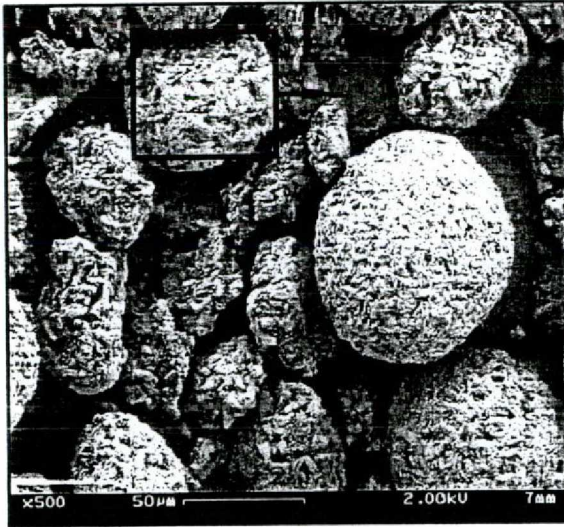


FIG. 32A



FIG. 32B

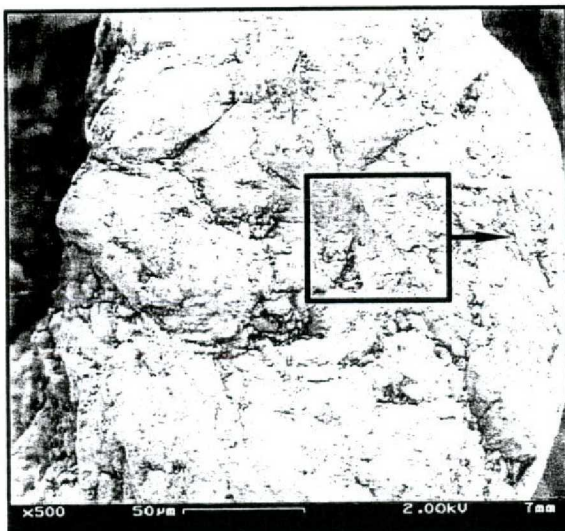
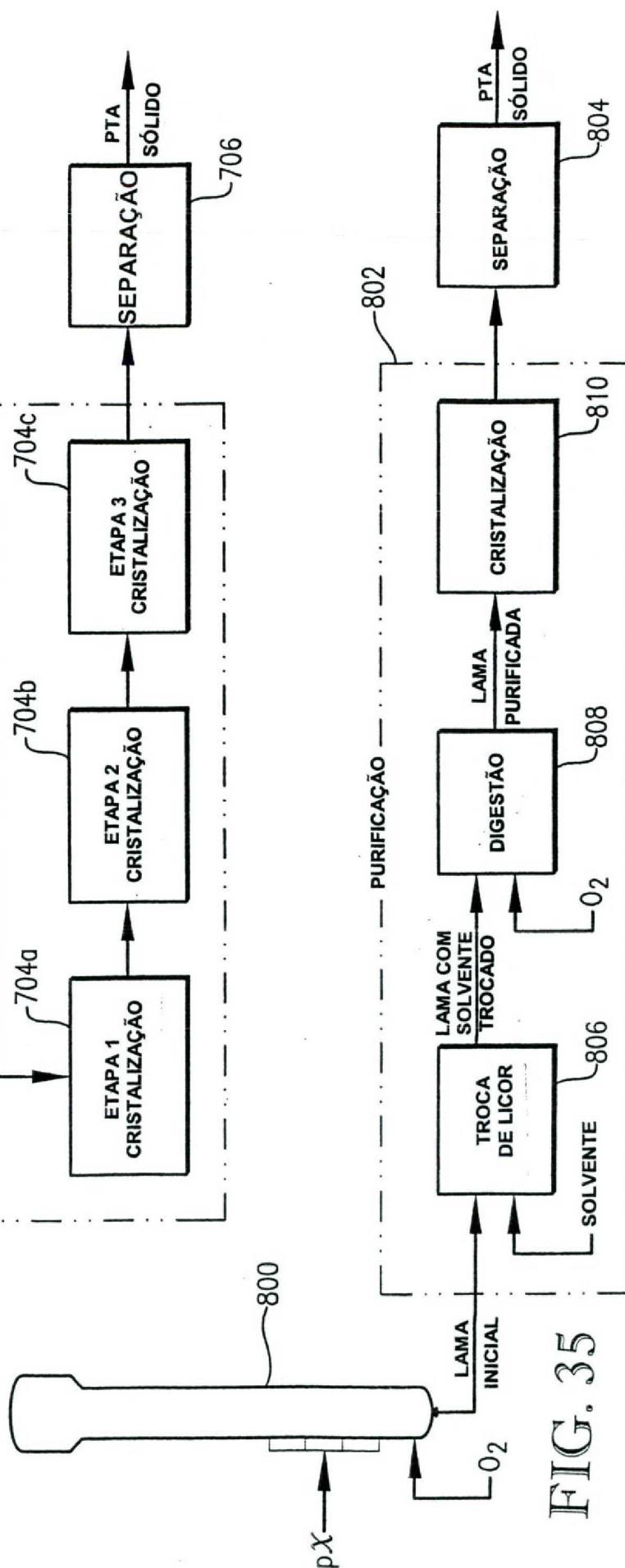
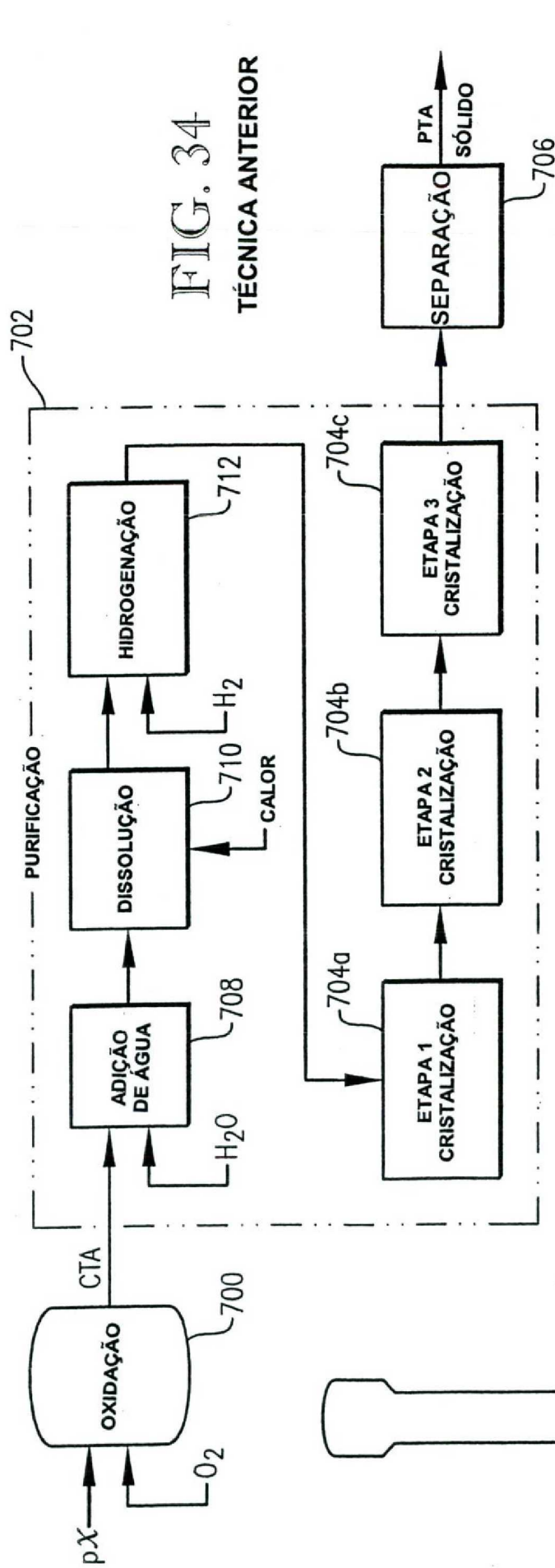


FIG. 33A



FIG. 33B



RESUMO**“PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA”**

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