



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 328 402**

(51) Int. Cl.:

C07C 51/265 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

C07C 63/15 (2006.01)

C07C 63/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06748436 .0**

(96) Fecha de presentación : **20.03.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1861349**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

(54) Título: **Recuperación mejorada de energía durante la producción de ácidos carboxílicos aromáticos.**

(30) Prioridad: **21.03.2005 US 663792 P**

(73) Titular/es: **BP Corporation North America Inc.**
4101 Winfield Road
Warrenville, Illinois 60555, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2009

(72) Inventor/es: **Bartos, Thomas, M.**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2009

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Recuperación mejorada de energía durante la producción de ácidos carboxílicos aromáticos.

5 Antecedentes de la invención

Ácidos carboxílicos aromáticos tales como el benzólico, ftálico, tereftálico, isoftálico, trimelítico, piromelítico, trimésico y ácidos naftaleno dicarboxílicos son intermediarios importantes para muchos productos químicos y poliméricos. Los ácidos carboxílicos aromáticos pueden ser producidos por oxidación en fase líquida de una materia prima apropiada de un hidrocarburo aromático. Por ejemplo, la Patente Estadounidense No. 2.833.816, divulga la oxidación en fase líquida de isómeros de xileno en los correspondientes ácidos benceno dicarboxílicos en presencia de bromo utilizando un catalizador que tiene a los componentes cobalto y manganeso. Como ejemplo adicional, la Patente Estadounidense No. 5.103.933, divulga que la oxidación en fase líquida de dimetilnaftalenos hasta ácidos naftaleno dicarboxílicos se puede lograr también en presencia de bromo y de un catalizador que tiene componentes de cobalto y manganeso. Típicamente, los ácidos carboxílicos aromáticos se purifican en un proceso posterior que involucra el contacto de ácido carboxílico aromático crudo con un catalizador e hidrógeno en un ambiente reductor como se describe, por ejemplo, en la Patente Estadounidense No. 3.584.039, en la Patente Estadounidense No. 4.892.972, y en la Patente Estadounidense No. 5.362.908.

La oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos hasta ácido carboxílico aromático se realiza utilizando una mezcla de reacción que contiene hidrocarburos aromáticos y un solvente. Típicamente, el solvente contiene un ácido monocarboxílico C₁-C₈, por ejemplo ácido acético o ácido benzólico, o mezclas de los mismos con agua. Como se lo utiliza aquí, "hidrocarburo aromático" significa una molécula compuesta de átomos de carbono y de átomos de hidrógeno, y que tiene uno o más anillos aromáticos, por ejemplo un anillo de benceno o de naftaleno. Para los propósitos de esta solicitud, "hidrocarburo aromático" incluye a moléculas tales que tienen uno o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno o de nitrógeno. Los hidrocarburos aromáticos adecuados para oxidación en fase líquida para producir ácido carboxílico aromático generalmente incluyen un hidrocarburo aromático que tiene al menos un grupo sustituyente que puede ser oxidado hasta un grupo de ácido carboxílico por ejemplo hidrocarburos alquil aromáticos tales como dimetil bencenos y dimetil naftalenos. Como se lo utiliza aquí, "ácido carboxílico aromático" significa un hidrocarburo aromático con al menos un grupo carboxílico ácido.

También está presente un catalizador en la mezcla de reacción de oxidación. Típicamente, el catalizador incluye un promotor, por ejemplo bromo, y al menos un componente adecuado de metal pesado. Los metales pesados adecuados incluyen metales pesados con peso atómico en el rango aproximadamente desde 23 hasta aproximadamente 178. Los ejemplos incluyen cobalto, manganeso, vanadio, molibdeno, cromo, hierro, níquel, zirconio, cerio o un metal lantánido tal como hafnio. Las formas adecuadas de estos metales incluyen por ejemplo, acetales, hidróxidos, y carbonato.

Se introduce también en el reactor una fuente de oxígeno molecular. Típicamente, se utiliza gas oxígeno como fuente de oxígeno molecular y es burbujeado o bien mezclado dentro de la mezcla de reacción en fase líquida. Se utiliza generalmente aire para el suministro de oxígeno.

El proceso posterior de purificación típicamente incluye poner en contacto una solución del producto crudo de ácido carboxílico aromático de la oxidación con hidrógeno y un catalizador bajo condiciones reductoras. El catalizador usado para tal purificación típicamente contiene uno o más metales activos para hidrogenación tales como rutenio, rodio, paladio, o platino, sobre un soporte adecuado, por ejemplo, carbono o titanio.

Se han hecho muchas modificaciones y mejoras al proceso de oxidación en fase líquida, por ejemplo: la Patente Estadounidense No. 6.194.607 de Jhung y colaboradores, describe la adición de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo a la mezcla de reacción en la oxidación de isómeros de xileno hasta ácidos benceno dicarboxílicos; la Patente Estadounidense No. 5.112.992 de Belmonte y colaboradores describe la adición de hafnio como catalizadores de oxidación; la Patente Estadounidense No. 5.081.290 de Partenheimer y colaboradores describe la manipulación de una concentración de acetato para controlar la velocidad de la oxidación.

La reacción de oxidación en la oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos es una reacción exotérmica. El calor de la reacción a menudo se remueve por ebullición de la mezcla de reacción. Como resultado se forma una fase de vapor por encima del cuerpo del líquido dentro del recipiente de reacción. Tal fase de vapor típicamente contiene una cantidad significativa de solvente de reacción. Los gases que se encuentran encima comúnmente se remueven del recipiente de reacción para controlar la reacción exotérmica pero tal remoción representa una pérdida significativa de solvente. Una pérdida significativa de solvente sería indeseable y la recuperación del solvente de la fase de vapor es ventajosa. Los gases removidos de la parte superior pueden ser al menos parcialmente condensados y reciclados al recipiente de reacción en la forma de condensado o utilizados en otra parte en el proceso, en etapas posteriores del proceso o en operaciones integradas.

Los gases de la parte superior removidos de la reacción de oxidación se encuentran típicamente a alta presión y contienen una cantidad considerable de energía. La recuperación de energía a partir del gas de la parte superior de la reacción de oxidación reduce significativamente la demandada total de energía del proceso de producción de ácido carboxílico aromático. La importancia de tal recuperación de energía continúa aumentando en la medida en que crece la demanda global de energía y que crece la demanda por ácidos carboxílicos aromáticos particulares. Las crecientes

ES 2 328 402 T3

limitaciones ambientales y reguladoras sobre muchos métodos de producción de energía aumenta más la importancia de la recuperación de energía del proceso.

- Se han hecho esfuerzos para recuperar energía a partir de los gases de la parte superior a alta presión por medio de la condensación de tal corriente e intercambiando el calor recuperado para producir vapor a presión moderada. En tales operaciones de condensación, toda o sustancialmente toda el agua en la corriente gaseosa que entra al condensador es condensada hasta la forma líquida. Las Patentes Estadounidenses Nos. 5.723.656 y 5.612.007 de Abrams describen, en parte, un proceso de oxidación en fase líquida en donde el gas de oxidación de la parte superior es llevado a un aparato de separación de alta eficiencia a alta presión para remover al menos el 95% en peso del solvente del gas de oxidación de la parte superior y formar una corriente gaseosa en la parte superior a alta presión que es dirigida hacia un medio para recuperación de energía.

La Patente Estadounidense No. 6.504.051 de Miller y colaboradores describe, en parte, un proceso de oxidación en fase líquida con recuperación de energía a partir de la descarga de gas del reactor como en Abrams en donde el gas de oxidación de la parte superior es dirigido a una columna de remoción de agua a partir de la cual se obtiene una corriente de vapor en la parte superior que consta de una descarga de gas pobre en oxígeno, agua y cantidades menores de solvente y subproductos de la reacción. Miller y colaboradores describen la separación de la corriente de vapor de la parte superior en una primera porción que puede ser dirigida a un dispositivo para recuperación de energía y una segunda porción que es dirigida a un condensador a partir del cual los componentes condensables son retornados a la columna de remoción de agua y el gas restante puede ser dirigido a un dispositivo de recuperación de energía.

Los esquemas de recuperación de energía divulgados por Abrams y por Miller y colaboradores pueden recuperar una porción significativa de la energía disponible en la corriente gaseosa a alta presión en la parte superior. Sin embargo, una cantidad significativa de la energía disponible en la corriente gaseosa a alta presión en la parte superior permanece sin explotar. Intentos anteriores por recuperar la energía por medio de condensación de toda o de una porción de la corriente gaseosa a alta presión en la parte superior han empleado condensación completa. Otros intentos se han basado en la expansión de una corriente no condensada o del gas no condensable a partir de una corriente completamente condensada para recuperación de energía. En la medida en que crece la demanda global de energía, crece la demanda por ciertos ácidos carboxílicos aromáticos, y se incrementan las limitaciones ambientales y reguladoras de los métodos de producción de energía, también crece la importancia de la recuperación al menos de una porción de tal energía sin explotar.

Existe la necesidad, por lo tanto, de un proceso mejorado para la recuperación de energía a partir de los gases de la parte superior producidos durante la oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos para producir ácidos carboxílicos aromáticos.

Resumen de la invención

Hemos encontrado que se puede recuperar una cantidad sorprendente de energía a partir de una corriente gaseosa a alta presión en la parte superior formada a partir del vapor de la parte superior de la reacción durante la oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos para producir ácidos carboxílicos aromáticos por medio de la recuperación de energía térmica utilizando condensación parcial seguida por recuperación de la energía en la forma de trabajo, utilizando preferiblemente medios isentrópicos para recuperación de energía, más preferiblemente utilizando un expansor. A diferencia de métodos previos de recuperación de energía que extraen energía térmica por medio de condensación sustancialmente completa, la condensación parcial de la corriente gaseosa a alta presión en la parte superior permite una recuperación significativa de energía térmica dejando aún energía sustancial en la descarga de gas a alta presión que sale del condensador que puede ser recuperada como trabajo. La recuperación de energía por medio de la combinación de extracción de calor y extracción de trabajo emplea en forma conveniente cada método de recuperación de energía hasta un punto en que resulta adecuado.

En una modalidad, esta invención es un proceso para recuperación de energía durante la producción de ácidos carboxílicos aromáticos por medio de oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos en donde la reacción del vapor de la parte superior incluye la reacción del solvente y se forma agua. El proceso comprende las etapas de llevar a cabo una separación de alta eficiencia sobre el vapor de la parte superior de la reacción para formar una corriente gaseosa a alta presión en la parte superior que incluye agua e impurezas orgánicas; la recuperación de energía térmica de la corriente gaseosa a alta presión en la parte superior por medio de intercambio de calor con un material disipador de calor adecuado de tal manera que se forme un condensado que contiene aproximadamente desde 20% en peso hasta 60% en peso del agua presente en la corriente gaseosa a alta presión en la parte superior y se forma una descarga de gas a alta presión; y la recuperación de energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión. Opcionalmente, el proceso puede comprender además la etapa de oxidar al menos una porción de las impurezas orgánicas sometiendo la descarga de gas a alta presión a oxidación térmica antes de la recuperación de energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión. Preferiblemente, la etapa de recuperación de energía en la forma de trabajo incluye dirigir al menos una porción de la descarga de gas a alta presión a un expansor. Preferiblemente la etapa de recuperación de energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión se lleva a cabo utilizando medios isentrópicos para recuperación de energía, preferiblemente un expansor.

En otra modalidad, esta invención proporciona un proceso para la producción de ácido carboxílico aromático. El proceso comprende las etapas de oxidar, en una zona de reacción que contiene al menos un recipiente de reacción,

ES 2 328 402 T3

hidrocarburo aromático con un gas oxidante para formar ácido carboxílico aromático en un solvente de reacción que contiene un ácido monocarboxílico C₁-C₈ en presencia de un catalizador que contiene al menos un metal pesado con peso atómico en el rango aproximadamente de 23 hasta aproximadamente 178 y un promotor de halógeno bajo condiciones de fase líquida a temperaturas en el rango aproximadamente desde 120°C hasta aproximadamente 250°C

- 5 para formar un producto de ácido carboxílico aromático y un vapor de la parte superior de la reacción que contiene vapores de agua y de solvente; llevar a cabo una separación de alta eficiencia sobre el vapor de la parte superior de la reacción para formar una corriente de fondos líquidos que contiene al menos 95% en peso del solvente a partir del vapor de la parte superior de la reacción y una corriente gaseosa en la parte superior a alta presión que contiene al menos 50% en peso del agua del vapor de la parte superior de la reacción; recuperar energía en la forma de calor por 10 intercambio del mismo desde la corriente gaseosa en la parte superior a alta presión con un material disipador de calor adecuado de tal manera que se forme un condensado que contiene aproximadamente desde 20% en peso hasta 60% en peso del agua presente en la corriente gaseosa a alta presión en la parte superior y se forma una descarga de gas a alta presión; y recuperar energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión.

15 Opcionalmente, el proceso puede incluir además la etapa de retornar todo o una porción de la corriente de fondos líquidos a la zona de reacción. Preferiblemente, la etapa de recuperar energía en la forma de trabajo incluye dirigir al menos una porción de la descarga de gas a un expansor. Preferiblemente, la etapa de recuperación de energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión se realiza utilizando medios isentrópicos para recuperación de energía, más preferiblemente un expansor.

20 En otra modalidad, esta invención proporciona un aparato para la eficiente recuperación de energía a partir del vapor de la parte superior de la reacción formado durante la producción de ácido carboxílico aromático por oxidación de la fase líquida de un hidrocarburo aromático. El aparato incluye un recipiente de reacción que tiene un orificio de purga para remover el vapor de la parte superior de la reacción; un aparato de separación de alta eficiencia en comunicación fluida con el recipiente de reacción que tiene al menos una entrada de vapor para recibir el vapor de la parte superior de la reacción del recipiente de reacción, al menos una entrada de líquido para recibir líquido para contacto en contracorriente con el vapor de la parte superior de la reacción, al menos una salida de líquido para remover el líquido y al menos una salida de gas para remover una corriente de gas a alta presión en la parte superior; un condensador en comunicación fluida con el aparato de separación de alta eficiencia, estando adaptado el condensador para extraer 25 energía de la corriente de gas a alta presión en la parte superior condensando parcialmente al menos una porción de la corriente de gas a alta presión en la parte superior e intercambiando calor con un material disipador de calor; y un expansor en comunicación fluida con el condensador que tiene al menos una entrada para recibir la descarga de gas que incluye agua y al menos una salida para expeler el gas de purga a una presión menor que la descarga de gas. El aparato de separación de alta eficiencia pueden ser una o más columnas de destilación de alta eficiencia. Preferiblemente, se 30 adapta el condensador para condensar aproximadamente del 20% en peso hasta aproximadamente 60% en peso del agua presente en la corriente de gas a alta presión en la parte superior. Preferiblemente, el aparato incluye además una unidad de oxidación térmica en comunicación fluida con el condensador y el expansor. Opcionalmente, se puede adaptar además el condensador para retornar el fluido condensado desde el condensador hasta el aparato de separación 35 de alta eficiencia.

40 Descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama de flujo del proceso que representa una modalidad de esta invención. La Fig. 2 representa un esquema existente para recuperar energía en la oxidación en fase fluida de hidrocarburos aromáticos para producir 45 ácidos carboxílicos aromáticos. La Fig. 3 es una carta que representa la recuperación de energía llevada a cabo de acuerdo con 2 esquemas existentes comparada con la recuperación de energía de acuerdo con una modalidad de esta invención.

50 Descripción de la(s) modalidad(es) preferida(s)

Esta invención proporciona procesos y aparatos mejorados para la recuperación de energía a partir del vapor de la parte superior del reactor que se forma durante la producción de ácidos carboxílicos aromáticos por medio de oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos. Se recupera la energía a partir de la corriente de gas a alta presión en la parte superior que resulta de una separación de alta eficiencia llevada a cabo sobre el vapor de la parte superior del reactor. La energía es recuperada en la forma de calor y en la forma de trabajo. La combinación de las dos formas de recuperación de energía resulta en una mayor cantidad total de energía recuperada.

El agua presente en tal corriente de gas a alta presión en la parte superior representa una fuente significativa de energía. Hemos encontrado que la combinación de la extracción de energía del agua en la forma de calor y en la forma de trabajo resulta en una recuperación total de energía significativamente superior que por medio de la extracción de energía principalmente en la forma de calor o principalmente en la forma de trabajo.

La extracción de energía térmica a partir de la corriente de gas a alta presión en la parte superior es más efectiva cuando la corriente está a su temperatura más alta. En la medida en que se enfriá la corriente, la extracción de energía térmica se hace menos efectiva que la extracción de energía en la forma de trabajo. La recuperación de energía por medio de la combinación de la extracción de calor y de la extracción de trabajo emplea convenientemente cada método de recuperación de energía en el momento en que es más adecuado. Sorprendentemente, usando tal combinación, se 65 puede recuperar una cantidad significativamente mayor de energía.

ES 2 328 402 T3

En una modalidad, se recupera energía a partir de tal corriente de gas a alta presión en la parte superior como calor únicamente por medio de condensación de una porción del agua presente y se recupera la energía como trabajo por medio de la expansión de una corriente que incluye a la porción de agua no condensada.

- 5 “Condensación” como se la utiliza aquí, se refiera a la condensación de agua en una corriente junto con otras especies que condensan bajo las tales condiciones. “Condensación completa” como se la utiliza aquí, quiere decir que aproximadamente más del 90% en peso del agua en una corriente se condensa.

La recuperación total de energía es significativamente superior a partir de la combinación de la extracción de 10 energía térmica por medio de condensación parcial de la corriente de gas a alta presión en la parte superior y de extracción de trabajo a partir de la porción no condensada de la corriente de gas a alta presión en la parte superior que la recuperación de energía a partir de modalidades comerciales del estado del arte para recuperación de energía a partir de una corriente de gas a alta presión en la parte superior que incluye agua utilizando expansión sin condensación o recuperación de energía de acuerdo al estado del arte utilizando una combinación de condensación completa y 15 expansión.

A continuación se describe con más detalle la recuperación de energía suministrada por el proceso y el aparato de esta invención.

20 La oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos para producir ácidos carboxílicos aromáticos se puede llevar a cabo como un proceso por lotes, un proceso continuo, o un proceso semicontinuo. La reacción de oxidación se lleva a cabo en una zona de reacción que comprende típicamente uno o más reactores. Se forma una mezcla de reacción por medio de la combinación de componentes que incluyen la alimentación de un hidrocarburo aromático, solvente, y catalizador con un promotor, típicamente bromo. En un proceso continuo o semicontinuo, los componentes 25 de la mezcla de reacción se combinan preferiblemente en un recipiente para mezcla antes de ser introducidos en la zona de reacción, sin embargo, se puede formar la mezcla de reacción en la zona de reacción.

Los ácidos carboxílicos aromáticos para los cuales es adecuada la invención incluyen especies mono y policarboxiladas que tienen uno o más anillos aromáticos y que pueden ser elaborados por reacción de reactivos líquidos y 30 gaseosos en un sistema en fase líquida. Los ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos para los cuales es particularmente útil la invención incluyen ácido tereftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido benzólico y ácidos naftaleno dicarboxílicos.

El suministro adecuado de hidrocarburos aromáticos generalmente incluye un hidrocarburo aromático que tiene al 35 menos un grupo que puede ser oxidado hasta un grupo carboxílico ácido. El sustituyente o sustituyentes que pueden ser oxidados pueden ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, etilo o isopropilo. Puede ser también un grupo que ya contiene oxígeno, tal como un grupo hidroxialquilo, formilo o ceto. Los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. La porción aromática de los compuestos materia prima puede ser un núcleo bencénico o puede ser bicíclico o policíclico, tal como un núcleo de naftaleno. El número de sustituyentes oxidables sobre la porción aromática del 40 compuesto materia prima puede ser igual al número de sitios disponibles sobre la porción aromática, pero generalmente es menor que todos esos sitios, preferiblemente 1 hasta aproximadamente 4 y más preferiblemente 1 a 3. Los ejemplos de compuestos útiles para suministro incluyen tolueno, etilbenceno, orto-xileno, para-xileno, meta-xileno, 1-formil-4-metilbenceno, 1-hidroximetil-4-metilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1-formil-2,4-dimetilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, compuestos de naftaleno alquil-, hidroximetil-, formil- y acil substituidos, tales como 2,6- y 2,7-dimetilnaftalenos, 2-acil-6-metilnaftaleno, 2-formil-6-metilnaftaleno, 2-metil-6-etilnaftaleno y 2,6-dietilnaftaleno, tolualdehídos, bencenos alquil substituidos, naftalenos alquil substituidos, ácidos toluóicos, metilacetofenona, alcoholes de alquil bencílico, intermediarios parcialmente oxidados de cualquiera de los anteriores, y cualquier combinación de 45 los mismos.

50 Para la elaboración de ácidos carboxílicos aromáticos por oxidación de los correspondientes hidrocarburos aromáticos precursores, por ejemplo, la elaboración de ácido tereftálico a partir de bencenos para-disustituidos o de ácidos naftaleno dicarboxílicos a partir de naftalenos disustituidos, se prefiere el suministro de materiales relativamente puros, y más preferiblemente, el suministro de materiales en los cuales el contenido del precursor correspondiente al ácido deseado sea aproximadamente al menos del 95% en peso, y más preferiblemente al menos del 98% en peso o incluso 55 superior. El suministro de un hidrocarburo aromático preferido para uso en la elaboración de ácido tereftálico incluye para-xileno. El tolueno es un material preferido de suministro para la elaboración de ácido benzólico.

Los solventes que contienen un ácido carboxílico acuoso, por ejemplo ácido benzólico, y especialmente un ácido 60 alquil monocarboxílico inferior (por ejemplo, C₁-C₈), por ejemplo ácido acético son los preferidos porque ellos tienden a ser únicamente escasamente propensos a oxidación bajo las condiciones típicas de reacción de oxidación utilizadas para la elaboración de ácidos carboxílicos aromáticos, y pueden reforzar los efectos catalíticos en la oxidación. Los ejemplos específicos de solventes adecuados de ácido carboxílico incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzólico y mezclas de los mismos. Se pueden utilizar también tal cual etanol y otros materiales cosolventes que se oxidan hasta ácidos monocarboxílicos bajo condiciones típicas de reacción de oxidación, o en combinación con 65 ácidos carboxílicos con buenos resultados. Desde luego, para propósitos de eficiencia total en el proceso y de minimizar las separaciones, se prefiere que cuando se utilice un solvente que contiene una mezcla de ácido monocarboxílico y dicho cosolvente, el cosolvente debe ser oxidable hasta el ácido monocarboxílico con el cual se lo utiliza.

ES 2 328 402 T3

Los catalizadores utilizados de acuerdo con la invención incluyen materiales que son efectivos para catalizar la oxidación del suministro de hidrocarburo aromático hasta el ácido carboxílico aromático. Preferiblemente, el catalizador es soluble en la mezcla líquida para la reacción de oxidación para promover el contacto entre el catalizador, el oxígeno y el suministro de líquido; sin embargo, se pueden utilizar también catalizadores homogéneos o componentes del catalizador. Típicamente, el catalizador incluye un promotor de bromo y al menos un componente adecuado de metal pesado tal como un metal con peso atómico en el rango de aproximadamente 23 hasta aproximadamente 178. Los ejemplos de metales pesados adecuados incluyen cobalto, manganeso, vanadio, molibdeno, cromo, hierro, níquel, circonio, cerio, o un metal lantánido tal como hafnio. Las formas adecuadas de estos metales incluyen por ejemplo, acetatos, hidróxidos, y carbonatos. El catalizador incluye preferiblemente compuestos de cobalto solo o en combinación con uno o más compuestos de manganeso, compuestos de cerio, compuestos de circonio, o compuestos de hafnio.

Típicamente, se utiliza un promotor para promover la actividad de oxidación del metal catalizador, preferiblemente sin la generación de tipos o niveles indeseables de subproductos, y se lo utiliza preferiblemente en una forma que sea soluble en la mezcla líquida de reacción. Los compuestos de halógeno son comúnmente utilizados como promotores, por ejemplo haluros ácidos, haluros de sodio, haluros de potasio, haluros de amonio, hidrocarburos sustituidos por halógeno, ácidos carboxílicos sustituidos por halógeno y otros compuestos halogenados. Preferiblemente, se utilizan compuestos de bromo como promotores. Los promotores adecuados de bromo incluyen bromoantracenos, Br₂, HBr, NaBr, KBr, NH₄Br, bromuro de bencilo, ácido bromo acético, ácido dibromo acético, tetrabromoetano, dibromuro de etileno, bromuro de bromoacetilo o mezclas de los mismos.

La reacción de oxidación se lleva a cabo en una zona de reacción que comprende típicamente uno o más recipientes reactores. Recipientes adecuados del reactor de oxidación son aquellos construidos para resistir condiciones de alta presión y temperatura y líquido corrosivo y contenidos utilizados en fase de vapor y presentes en la zona de reacción, que permiten la adición y mezcla de catalizador, reactivos líquidos y gaseosos y solvente, la remoción del producto de ácido carboxílico aromático o de un líquido que contiene a tal producto para recuperación y remoción del vapor generado a alta presión por la reacción de oxidación en fase líquida para controlar el calor de la reacción. Los tipos de reactores que pueden ser utilizados incluyen, pero no se limitan a, reactores de tanque con agitación continua y reactores de flujo tipo pistón. Comúnmente, los reactores de oxidación incluyen un recipiente de columna, normalmente con un eje central que se extiende verticalmente cuando se posiciona el recipiente para uso en proceso, teniendo una o más características de mezcla para distribuir oxígeno dentro de una mezcla de reacción en ebullición en fase líquida. Típicamente, las características de la mezcla incluyen uno o más propulsores montados sobre un eje de rotación o móvil. Por ejemplo, los propulsores pueden extenderse desde un eje vertical central de rotación. Los reactores pueden ser construidos de materiales diseñados para resistir las temperaturas, presiones y compuestos de reacción particulares utilizados. Generalmente, los reactores de oxidación adecuados se construyen utilizando materiales inertes resistentes a la corrosión tales como titanio o pueden ser estar forrados con materiales tales como titanio o vidrio para mejorar la resistencia a la corrosión y otros efectos nocivos. Por ejemplo, se utilizan para los reactores titanio y vidrio, u otros materiales adecuados resistentes a la corrosión y algunos otros equipos para proceso para la producción de ácido teftálico a partir de para-xileno utilizando un solvente que contiene ácido acético y un sistema catalizador que incluye un promotor de bromo bajo las condiciones típicas de reacción debidas a la acción corrosiva del solvente ácido y a ciertos productos de reacción, por ejemplo bromuro de metilo.

Se introduce también una fuente de oxígeno molecular en la zona de reacción. Típicamente, se utiliza un gas oxidante como fuente gaseosa de oxígeno molecular. Se utiliza convenientemente aire como fuente de oxígeno molecular. También son útiles aire enriquecido con oxígeno, oxígeno puro y otras mezclas gaseosas que contienen oxígeno molecular, típicamente al menos aproximadamente 10% en volumen. Como se apreciará, a medida que se incrementa el contenido de oxígeno molecular de la fuente, se reducen los requerimientos del compresor y de manejo de gases inertes en la descarga de gases del reactor. Se puede introducir la fuente de oxígeno molecular en la zona de reacción en una o más posiciones y es introducida típicamente de tal manera que se promueve el contacto entre el oxígeno molecular y los otros compuestos de la reacción. Comúnmente, se introduce un gas oxidante en la porción inferior de un recipiente de reacción de oxidación y se distribuye por medio de características de mezcla tales como uno o más propelentes montados sobre un eje de rotación. El contenido de oxígeno molecular del gas oxidante varía pero típicamente estará en el rango aproximadamente entre 5 y aproximadamente 100% en volumen de oxígeno molecular. Para evitar la formación de mezclas potencialmente explosivas, se añade generalmente gas oxidante de tal manera que el oxígeno no reaccionado en la fase de vapor por encima de la mezcla líquida de reacción en la zona de reacción esté por debajo del límite de inflamación. Mantener el contenido de oxígeno de tal fase de vapor por debajo del límite de inflamación depende de la forma y de la velocidad de introducción del oxígeno, de la velocidad de reacción (que es afectada por las condiciones de reacción) y del retiro de la descarga de gas. Típicamente, se suministra el gas oxidante en una cantidad que guarda relación con tales parámetros de operación de tal manera que la fase de vapor por encima de la mezcla de reacción contiene aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 8% en volumen de oxígeno (medido en una base libre de solvente).

Las proporciones del suministro, catalizador, oxígeno y solvente no son críticas para la invención y varían no solamente con la escogencia de los materiales de suministro y el producto pretendido sino también con la escogencia del equipo para el proceso y de los factores de operación. Las proporciones en peso entre el solvente y el suministro se encuentran en el rango aproximadamente entre 1:1 y aproximadamente 30:1. Se utiliza típicamente el gas oxidante al menos en una cantidad estequiométrica con base en el suministro pero no tan grande para que el oxígeno no reaccionando en la fase de vapor por encima del líquido de la reacción excediera el límite de inflamación. Se utilizan catalizadores

ES 2 328 402 T3

adequados en concentraciones de metal catalizador, con base en el peso del suministro de hidrocarburo aromático y de solvente, aproximadamente superiores a 100 ppm en peso, preferiblemente aproximadamente superiores a 500 ppm en peso, y aproximadamente menores a 10.000 ppm en peso, preferiblemente aproximadamente menores a 6.000 ppm en peso, más preferiblemente aproximadamente menores a 3.000 ppm en peso. Preferiblemente está presente un promotor de halógeno, más preferiblemente bromo, en una cantidad tal que la proporción de átomos de halógeno con respecto al metal catalizador es adecuadamente aproximadamente superior a 0,1:1, preferiblemente aproximadamente superior a 0,2:1 y adecuadamente es aproximadamente menor a 4:1, preferiblemente aproximadamente menor a 3:1. La proporción de átomos de halógeno con respecto al metal catalizador está más preferiblemente en el rango aproximadamente entre 0,25:1 y aproximadamente 2:1.

La oxidación de materiales de suministro de hidrocarburos aromáticos hasta un producto que contenga ácido carboxílico aromático se lleva a cabo bajo condiciones de reacción de oxidación. La reacción es operada a temperaturas suficientes para dirigir la reacción de oxidación y suministrar la pureza deseable mientras limita la quema del solvente. Se disipa el calor generado por la oxidación para mantener las condiciones de reacción. Típicamente, se disipa el calor de reacción por ebullición de la mezcla de reacción y la remoción de los vapores resultantes de la ebullición de la zona de reacción. Generalmente, las temperaturas adecuadas están en un exceso aproximadamente de 120°C, preferiblemente en un exceso de 140°C, y aproximadamente menor a 250°C, preferiblemente aproximadamente menor a 230°C. Temperaturas de reacción aproximadamente entre 145°C y aproximadamente 230°C son típicas en la producción de diferentes ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido benzoico y ácido naftaleno dicarboxílico. A temperaturas aproximadamente menores a 120°C la reacción de oxidación puede proceder lentamente resultando en una pureza insuficiente del producto y en una conversión indeseablemente baja. Por ejemplo, la oxidación de paraxileno para producir ácido tereftálico a una temperatura aproximadamente menor a 120°C puede tomar más de 24 horas para proceder sustancialmente hasta el final. El producto resultante de ácido tereftálico puede requerir de un procesamiento adicional significativo debido a su alto nivel de impurezas. A temperaturas por encima de 250°C, puede presentarse una pérdida significativa de solvente debido a la quema del solvente.

La reacción de oxidación se lleva cabo a una presión al menos lo suficientemente alta para mantener una fase sustancialmente líquida que contiene al suministro y al solvente en el recipiente. Generalmente, son adecuadas presiones manométricas desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 kg/cm², con presiones preferidas para procesos particulares que varían con la composición del suministro y del solvente, temperaturas y otros factores pero típicamente aproximadamente entre 10 y aproximadamente 30 kg/cm². Se pueden variar los tiempos de residencia en la zona de reacción según sea conveniente para rendimientos y condiciones dadas, siendo generalmente adecuado con aproximadamente 20 hasta aproximadamente 150 minutos para un rango de procesos. Para procesos en los cuales el producto aromático ácido es sustancialmente soluble en el solvente de reacción, tal como en la elaboración del ácido trimelítico por oxidación de pseudocumeno en ácido acético como solvente, las concentraciones de sólido en el seno del líquido son despreciables. En otros procesos, tales como oxidación de xilenos hasta ácidos tereftálico o isoftálico utilizando ácido acético y agua como solvente para la mezcla de reacción, el contenido de sólidos puede ser tan alto aproximadamente como 50% en peso del cuerpo líquido de la reacción, siendo más típico con niveles de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 35% en peso. Como lo notarán aquellos capacitados en la fabricación de ácidos aromáticos, las condiciones preferidas y los parámetros de operación varían con los diferentes productos y procesos y pueden variar dentro o incluso más allá de los rangos especificados anteriormente.

El producto de reacción de ácido carboxílico aromático en suspensión o disuelto en una porción de la mezcla líquida de reacción de la oxidación en fase líquida puede ser tratado utilizando técnicas convencionales para recuperar al producto de reacción de ácido carboxílico aromático contenido allí. Típicamente, el producto de ácido carboxílico aromático y los subproductos del material alimentador en suspensión, disueltos o en suspensión y disueltos en la mezcla líquida de reacción son removidos de la zona de reacción y recuperados por medio de técnicas adecuadas. Por lo tanto, la oxidación en fase líquida puede incluir, además de la etapa de la reacción de oxidación, una etapa que incluye la recuperación a partir de una mezcla de reacción de oxidación en fase líquida, un producto que contiene ácido carboxílico aromático e impurezas que incluyen subproductos de reacción. Se recupera preferiblemente el producto como un producto sólido.

El producto soluble disuelto en el líquido puede ser recuperado por cristalización, lo cual usualmente se logra por enfriamiento y liberación de la presión sobre una suspensión líquida o solución de la zona de la reacción de oxidación. El producto sólido en suspensión en el líquido y los sólidos cristalizados a partir del líquido de la reacción o a partir de los solventes de cristalización son separados convenientemente de los líquidos por medio de centrifugación, filtración o combinación de los mismos. Los productos sólidos recuperados del líquido de la reacción por medio de tales técnicas incluyen ácido carboxílico aromático e impurezas que incluyen subproductos del material alimentador aromático. El líquido que queda después de la recuperación del producto sólido a partir de la mezcla líquida de reacción, también denominado como licor madre de oxidación, incluye al ácido monocarboxílico solvente, agua, catalizador y promotor, subproductos solubles de la oxidación en fase líquida e impurezas que pueden estar presentes tal como a partir de corrientes de reciclado. El licor madre de oxidación normalmente también contiene cantidades menores de ácido carboxílico aromático y productos parciales o intermedios de oxidación del material alimentador aromático que permanece no recuperado del líquido. El licor madre es preferiblemente retornado al menos en parte a la zona de reacción de al menos una oxidación en fase líquida a fin de que los componentes de la misma que sean útiles en la reacción en fase líquida, tales como catalizador, promotor, solvente y subproductos convertibles en el ácido carboxílico aromático deseado sean reutilizados.

ES 2 328 402 T3

En modalidades preferidas de la invención, se recupera del líquido una mezcla de productos de la reacción de oxidación en fase líquida que contiene ácido carboxílico aromático y subproductos de una reacción de oxidación en fase líquida por medio de cristalización en etapas, tal como en una serie de recipientes de cristalización, con reducciones secuenciales en temperatura y presión desde las primeras etapas hasta las últimas para incrementar la

- 5 recuperación de producto. La cristalización entre dos y cuatro etapas, por ejemplo a partir de una temperatura de reacción de oxidación en el rango aproximadamente entre 140 y aproximadamente 250°C, y presión manométrica en el rango aproximadamente entre 5 y aproximadamente 40 kg/cm² hasta una temperatura final de cristalización en el rango aproximadamente entre 110 y aproximadamente 150°C y una presión desde ambiente hasta aproximadamente 10 3 kg/cm², proporciona una cristalización sustancial de producto sólido de ácido carboxílico aromático. El licor madre de oxidación, separado del producto sólido por medio de cristalización, puede ser retorna a la zona de reacción como se describió anteriormente. Se remueve el calor de los recipientes utilizados para cristalización por medio de la remoción de una fase gaseosa formada como resultado de la disminución de la presión en forma oscilante o de otro tipo, de la mezcla de productos de la reacción, con una fase de vapor removida de una o más etapas preferiblemente condensada y, directa o indirectamente a través de una o más etapas adicionales de recuperación, como se discute más 15 adelante, retornada al menos en parte a la zona de reacción para uso en la oxidación en fase líquida.

El producto sólido recuperado de la oxidación en fase líquida, que típicamente contiene ácido carboxílico aromático e impurezas que contienen subproductos de oxidación tal como los productos intermedios de oxidación del material aromático de alimentación, puede ser separado del licor madre de oxidación del líquido resultante de la recuperación

- 20 del producto sólido por medio de cualquier técnica adecuada. Los ejemplos incluyen centrifugación, filtración al vacío, filtración a presión y filtración utilizando filtros de banda. Preferiblemente se lava el producto sólido resultante después de la separación con un líquido que contiene agua tal como agua pura o un líquido de lavado que contiene cantidades menores de ácido monocarboxílico solvente, catalizador, materia prima aromática, subproductos de oxidación 25 o combinaciones de los mismos que pueden ser reciclados en forma beneficiosa para oxidación, ya sea directamente o combinados con otros líquidos tales como reciclado de licor madre de oxidación u otros líquidos retornados a la zona de reacción. La separación de ácido carboxílico aromático impuro sólido recuperado de un licor madre de oxidación y el lavado del producto sólido a partir de un licor madre de oxidación se pueden lograr convenientemente por filtración con intercambio de solvente bajo presión utilizando filtros de presión tal como se describe en la patente estadounidense No. 5.679.846 y en la patente estadounidense No. 5.200.557. Un dispositivo de filtración preferido para tales 30 separaciones es un filtro BHS Fest como se describe más detalladamente en la patente estadounidense No. 5.200.557.

El licor madre de oxidación y los líquidos de lavado removidos de la torta del filtrado pueden ser transferidos directa o indirectamente a la oxidación en fase líquida. La filtración y el lavado del producto sólido en múltiple etapas y con líquidos de lavado crecientemente puros, por ejemplo líquidos removidos de la torta del filtro en etapas

- 35 corriente abajo como líquido de lavado en etapas previas, pueden proporcionar un beneficio adicional por medio de la concentración del ácido monocarboxílico solvente desplazado de los sólidos filtrados para retornar a la oxidación. En una modalidad más específica, la torta del filtrado humedecida con líquido de lavado resultante de tal filtración por desplazamiento positivo es dirigida desde una etapa final de lavado a una etapa de secado en donde es opcionalmente 40 puesta en contacto con gas inerte, típicamente bajo presión desde ligera hasta moderada, para remoción sustancial de líquido residual de la torta. Después del lavado y la remoción sustancial del líquido de lavado del producto sólido que contiene ácido carboxílico aromático y subproductos, se puede secar el sólido resultante y llevarlo a almacenamiento o a otras etapas, que pueden incluir la preparación de una solución de reacción para purificación del producto sólido. Preferiblemente, los niveles de ácido carboxílico solvente residual en el producto sólido dirigido a purificación son 45 aproximadamente de 5000 partes por millón en peso ("ppmp") o menores. El producto sólido puede ser secado con una corriente de flujo de nitrógeno o de otro gas inerte para reducir los niveles de solvente residual.

La fase de vapor por encima de la mezcla líquida de reacción en la zona de reacción (también denominada como vapor de la parte superior de la reacción o fase de vapor de la reacción) contiene solvente y agua. El vapor de la parte superior también puede contener gas oxidante no reaccionado, subproductos gaseosos de la reacción, tal como óxidos 50 de carbono, subproductos vaporizados de la reacción tales como bromuro de metilo, catalizador, o una combinación de los mismos. Si se utiliza aire como el gas oxidante, entonces el vapor de la parte superior de la reacción contiene típicamente solvente, agua, oxígeno en exceso (si acaso), óxidos de carbono, gas nitrógeno y subproductos de reacción.

Una porción de la fase de vapor de la reacción es transferida de la zona de reacción hasta una zona de separación 55 en la cual se lleva a cabo una separación de alta eficiencia del solvente del agua en el vapor de la parte superior de la reacción. Como se lo utiliza aquí, "separación de alta eficiencia" significa separación de componentes constituidos principalmente por el solvente de reacción del vapor de la parte superior de la reacción de tal manera que se remueve al menos aproximadamente 95% en peso del solvente de la reacción presente en el vapor de la parte superior del reactor.

- 60 Preferiblemente, se lleva a cabo la separación de alta eficiencia de tal manera que el contenido de solvente de la reacción de una corriente de gas a alta presión en la parte superior formada por la separación de alta eficiencia no es aproximadamente más del 5% en peso, más preferiblemente aproximadamente no más del 2% en peso, lo más preferible aproximadamente no más del 1% en peso del solvente de la reacción presente en el vapor de la parte superior de la reacción. La separación de alta eficiencia ayuda a reducir la pérdida de solvente y ayuda a reducir la cantidad de solvente recuperado utilizado en la reacción. La separación de alta eficiencia también permite una retención sustancial 65 de agua en fase gaseosa útil para la recuperación de energía. Tal separación de alta eficiencia trae como resultado una corriente líquida de fondos, toda o una parte de la cual es retornada típicamente a la zona de reacción para suministrar solvente recuperado, y una corriente de gas a alta presión en la parte superior. La corriente líquida de fondos está compuesta predominantemente de solvente. La corriente líquida de fondos puede contener también algunas impurezas

ES 2 328 402 T3

pesadas, subproductos, catalizador, agua o una combinación de los mismos. Preferiblemente, la corriente líquida de fondos contiene menos de 35% en peso de agua, más preferiblemente menos del 25% en peso de agua. Tal separación de alta eficiencia es llevada a cabo a una presión de tal manera que la corriente de gas a alta presión en la parte superior tenga una presión aproximadamente al menos del 80%, preferiblemente aproximadamente al menos del 90%,

- 5 más preferiblemente aproximadamente al menos del 95%, de la presión de la reacción. Las personas capacitadas en el arte apreciarán que la separación de alta eficiencia podría ser llevada a cabo a una presión superior a la presión de la reacción pero que, como cuestión práctica, tal separación de alta eficiencia se lleva a cabo preferiblemente a una presión de tal manera que la corriente de gas a alta presión en la parte superior tenga una presión a lo sumo aproximadamente del 100% de la presión de la reacción. La presión nominal del equipo de la zona de separación
10 es aproximadamente al menos del 80%, más preferiblemente aproximadamente del 90% hasta aproximadamente el 110%, de la presión nominal del recipiente o la zona de la reacción de oxidación de la etapa de oxidación del proceso inventado a partir del cual la fase de vapor es dirigida a la separación.

La fase de vapor de la reacción de la reacción puede ser transferida desde la zona de reacción de una oxidación en
15 fase líquida directamente a la zona de separación, como cuando un dispositivo de separación está montado directamente o en cercana relación con un recipiente para la reacción de oxidación u otra zona de reacción, o indirectamente, por ejemplo por medio de conductos adecuados, válvulas, bombas y similares para efectuar la transferencia. Una porción menor de la fase de vapor de la reacción a alta temperatura y alta presión de la oxidación en fase líquida puede ser destinada a otros usos, tales como la generación de vapor a alta presión o fluido para intercambio de calor. Preferiblemente, la fase de vapor transferida al dispositivo de separación permanece a una temperatura y presión suficientemente altas para que el contenido de energía de la fase de vapor de la reacción que entra a la zona de separación es al menos sustancialmente retenida y la fase de vapor de la reacción suministra suficiente calor para la separación en contacto con líquido de reflujo suministrado a la zona de separación. Más preferiblemente, la transferencia de la fase de vapor de la reacción a la zona de separación se logra por el paso directamente desde la zona de reacción o a través de la
20 presión nominal adecuada de la tubería de tal manera que la temperatura de la fase de vapor que entra a la zona de separación no está aproximadamente menos de 10° más fría que la temperatura de la reacción en la oxidación en fase líquida y la presión de la fase de vapor de la reacción que entra a la zona de separación no es aproximadamente menos de 3 kg/cm² menor que la presión en la oxidación en fase líquida.

La zona de separación para el tratamiento de la reacción en fase de vapor de acuerdo con la invención puede incluir cualquier dispositivo adecuado para separar sustancialmente el ácido monocarboxílico solvente del agua en la fase de vapor de la reacción a alta presión y temperatura removido de la oxidación en fase líquida y presente en el dispositivo a alta temperatura y presión para obtener una corriente de fondos líquidos rica en ácido monocarboxílico solvente y una corriente de gas a alta presión en la parte superior que contiene agua, como se describió anteriormente.
30 Los dispositivos preferidos de separación son diferentes columnas o torres, a menudo denominadas como columna de destilación y torres, torres de deshidratación, columnas de rectificación, columnas para remoción de agua y dispositivos de alta eficiencia para separación, que son diseñados para contacto entre las fases líquida y gaseosa que fluyen a través suyo para transferencia de masa entre las fases en una pluralidad de etapas teóricas de equilibrio, algunas veces denominadas como "platos teóricos" de tal manera que la fase gaseosa se separe o se reparta en fracciones
35 con diferentes rangos de ebullición de tal manera que una fase líquida rica en al menos un componente de más alto punto de ebullición, tal como el ácido monocarboxílico solvente en el proceso inventado, se condense desde la fase de vapor dejando un gas sustancialmente agotado en tal componente de punto de ebullición más alto y que contenga una o más especies de menor punto de ebullición, tal como el agua de la fase de vapor de la reacción de oxidación en el proceso inventado. La temperatura de la fase de vapor a alta presión removida de la oxidación normalmente
40 es lo suficientemente alta para que no exista la necesidad de una nueva capacidad de ebullición, más allá de aquella suministrada por la reacción de oxidación en fase líquida. El flujo de gas y de las fases líquidas en contracorriente, por ejemplo por medio de la introducción de una fase gaseosa en una porción inferior del dispositivo y de líquido a reflujo en una porción superior, es la preferida para promover el contacto entre las fases líquida y gaseosa en el dispositivo de separación. También se promueve el contacto por medio de la estructura interna que provee la superficie
45 para el contacto líquido - gas. Por ejemplo, en una modalidad preferida, la zona de separación incluye una columna de destilación que contiene un empaquetamiento de alta eficiencia, o tamiz, válvula o se utilizan bandejas de tapa tipo burbuja. Un ejemplo de un empaquetamiento comercialmente disponible de alta eficiencia que puede ser utilizado en una columna de destilación de alta eficiencia es Koch FLEXIPACC, suministrada por KGGP LLC. Preferiblemente tal columna de destilación tiene aproximadamente al menos 30 platos teóricos, más preferiblemente aproximadamente al
50 menos 50 platos teóricos. El reflujo para tales columnas de destilación puede incluir un licor madre de otros procesos compatibles, por ejemplo el licor madre de procesos para la purificación de ácido carboxílico aromático.

Se pone en contacto al líquido de reflujo que contiene agua con la fase de vapor de la reacción a alta presión en la zona de separación. Se puede utilizar cualquier fuente adecuada de líquido que contenga agua y sustancialmente libre de impurezas nocivas para la separación. Las fuentes preferidas del líquido de reflujo incluyen a los líquidos condensados de los gases a alta presión removidos de las zonas de separación y/o de condensación de acuerdo con el proceso inventado. En una modalidad más preferida descrita más completamente aquí, se envía a separación un licor madre para purificación obtenido a partir de la recuperación de un producto purificado de ácido carboxílico aromático de una mezcla líquida de reacción para purificación de tal manera que el líquido de reflujo suministrado a la zona de separación incluya al licor madre para purificación. El líquido de reflujo es suministrado preferiblemente a una velocidad y una temperatura efectivas para apagar el calor de la reacción de oxidación en fase líquida transferida a la zona de separación en la fase de vapor de la reacción de la oxidación. Cuando se acopla la zona de separación a un recipiente de reacción de la oxidación en fase líquida para la transferencia sustancialmente directa de la fase de

ES 2 328 402 T3

vapor de la reacción desde la oxidación hasta la separación, el recipiente de reacción actúa como una caldera. En tales modalidades, la velocidad a la cual se suministra el reflujo líquido ala zona de separación se expresa convenientemente como el peso de líquido suministrado a la zona con relación al peso del material de alimentación de hidrocarburo aromático introducido a la oxidación en fase líquida. Preferiblemente, el líquido de reflujo suministrado a la zona

5 de separación de acuerdo con el proceso inventado está a una temperatura en el rango aproximadamente entre 120 y aproximadamente 170°C y más preferiblemente aproximadamente entre 130 y aproximadamente 160°C. A tales temperaturas, se suministra preferiblemente el líquido para separación a una velocidad aproximadamente de 4 hasta aproximadamente 5 veces el peso del líquido por peso del precursor del hidrocarburo aromático introducido a la oxidación en fase líquida.

10 La zona de separación de acuerdo con la invención puede incluir un solo dispositivo o múltiples dispositivos, tal como torres, columnas u otras estructuras, en serie. Cuando se utilizan dos o más dispositivos en serie, se los configura, y se comunican sus respectivas entradas y salidas de tal manera que la fase de vapor de la reacción a alta presión removida del recipiente de reacción de oxidación fluya dentro y a través de la serie con separación allí dentro del agua 15 del ácido monocarboxílico C₁₋₈ en la fase de vapor de la reacción a alta presión e invierta los flujos de líquido, incluido el líquido enriquecido en ácido monocarboxílico solvente y el reflujo separados de la fase de vapor de la reacción a alta presión, dentro o entre dispositivos de tal manera que el líquido rico en ácido monocarboxílico solvente pero pobre en agua pueda ser retirado, preferiblemente de un primer dispositivo en la serie y pueda ser removida una corriente de gas a alta presión en la parte superior de la separación que contiene vapor de agua y sustancialmente libre del solvente 20 de bajo peso molecular de ácido monocarboxílico, preferiblemente del último dispositivo en la serie.

Se extrae una corriente de gas a alta presión en la parte superior de la zona de separación. Opcionalmente se pueden extraer otras corrientes de la zona de separación o de la corriente de gas a alta presión en la parte superior. Esas otras corrientes pueden ser utilizadas en otra parte en el proceso, por ejemplo pueden ser dirigidas a la parte 25 superior o a la parte inferior del equipo, o pueden ser utilizadas en otros procesos, por ejemplo, para suministrar vapor a alta presión o para extraer calor. Típicamente, la corriente de gas a alta presión en la parte superior sale de la zona de separación a una temperatura aproximadamente superior a 100°C, preferiblemente aproximadamente superior a 120°C, y aproximadamente inferior a 250°C, preferiblemente aproximadamente inferior a 230°C, y a una presión en el rango manométrico aproximadamente desde 4 hasta aproximadamente 40 kg/cm². Generalmente, la temperatura a 30 35 la cual la corriente de gas a alta presión en la parte superior sale de la zona de separación es aproximadamente de 0°C hasta aproximadamente 20°C menor que la temperatura del reactor de oxidación, preferiblemente aproximadamente desde 5°C hasta aproximadamente 15°C menor que la temperatura del reactor de oxidación. Generalmente, la presión manométrica a la cual la corriente de gas a alta presión en la parte superior sale de la zona de separación es aproximadamente de 0 hasta aproximadamente 1 kg/cm² menor que la presión del reactor de oxidación.

La corriente de gas a alta presión en la parte superior incluye una porción principal de agua, típicamente aproximadamente superior al 35% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso del agua presente en el vapor de la parte superior de la reacción. Preferiblemente, La corriente de gas a alta presión en la parte superior incluye aproximadamente al menos 60% en volumen de agua, preferiblemente aproximadamente 40 45 al menos 65% en volumen de agua. Típicamente, la corriente de gas a alta presión en la parte superior puede contener también óxidos de carbono, gas nitrógeno, oxígeno molecular no consumido y subproductos de la reacción de oxidación tales como bromuros de alquilo.

La corriente de gas a alta presión en la parte superior obtenida a partir de la zona de separación es dirigida a una 50 zona de condensación donde se extrae la energía térmica de la corriente de gas a alta presión en la parte superior. La zona de condensación puede incluir cualquier medio efectivo para condensación de agua sustancialmente libre de impurezas orgánicas del gas a alta presión introducido a la zona de condensación que también permite la extracción de energía térmica, preferiblemente sin reducir sustancialmente la presión para reducir la pérdida de energía. Preferiblemente, la zona de condensación incluye uno o más condensadores o medios intercambiadores de calor efectivos 55 para suministrar una transferencia indirecta de calor entre la corriente de gas a alta presión en la parte superior y un material disipador de calor adecuado, y preferiblemente un fluido para intercambio de calor. Se puede emplear un solo dispositivo o una pluralidad de dispositivos en serie. Los intercambiadores de calor tubulares y de revestimiento y los condensadores tipo caldera son ejemplos de dispositivos preferidos. Preferiblemente, toda o sustancialmente toda la corriente de gas a alta presión en la parte superior de la separación es dirigida a la zona de condensación para permitir una recuperación sustancial tanto de energía como de materiales de allí. El enfriamiento se lleva a cabo preferiblemente bajo condiciones de tal manera que permanezca una descarga de gas de la zona de condensación bajo presión no se reduzca en forma sustancial con relación a aquella del gas altamente presurizado introducido a la zona de condensación después de la condensación del condensado líquido y sea extraído de la zona de condensación. La descarga de gas de la zona de condensación incluye agua, componentes que no pueden ser condensados del gas presurizado a alta presión de la zona de separación, subproductos gaseosos de la reacción y cantidades menores de material aromático 60 de alimentación y más preferiblemente está a una temperatura aproximadamente entre 50 y aproximadamente 150°C y bajo una presión que no sea aproximadamente de más de 3 kg/cm² menor que la presión del gas que ingresa a la zona de condensación. Más preferiblemente, la presión diferencial entre un gas removido del dispositivo de separación y la descarga de gas de la zona de condensación después de la condensación del condensado líquido es aproximadamente de 2 kg/cm² o menor y lo más preferible aproximadamente entre 0,5 y aproximadamente 1 kg/cm².

Se extrae energía térmica de una corriente de gas a alta presión en la parte superior en la zona de condensación por medio de intercambio de calor con un material disipador de calor que sirve para calentar al material disipador

ES 2 328 402 T3

de calor. El material disipador de calor es preferiblemente un fluido para disipación de calor, y más preferiblemente agua. Cuando se utiliza agua como el fluido intercambiador de calor, el intercambio de calor con el gas presurizado a alta presión de separación preferiblemente convierte el agua en vapor que puede ser dirigido a otras partes del proceso inventado para calentamiento o para usos por fuera del proceso. En forma similar, se puede extraer calor de la corriente

- 5 de gas a alta presión en la parte superior por medio de intercambio de calor con líquidos de otras etapas del proceso. En una modalidad preferida del proceso inventado, se extrae energía térmica de la corriente de gas a alta presión en la parte superior por intercambio de calor con un fluido para intercambio de calor que contiene agua y se la conduce en una serie de intercambiadores de calor operados a temperaturas sucesivamente más frías de tal manera que se genera vapor a diferentes presiones a partir del agua para intercambio de calor. El vapor a diferentes presiones es dirigido preferiblemente a una o más etapas del proceso en las cuales el vapor bajo la correspondiente presión o presiones es útil para calentamiento, mientras se genera el condensado líquido que contiene agua a temperaturas sucesivamente menores en un serie de intercambiadores de calor.
- 10

La extracción de energía térmica en la zona de condensación puede ser llevada a cabo en una sola etapa. También 15 puede ser llevada a cabo en múltiples etapas en las cuales una corriente de gas que comprende una corriente de gas a alta presión en la parte superior removida de la zona de separación es enfriada hasta una primera temperatura en una primera etapa para producir un líquido condensado en la primera etapa y una porción no condensada del gas que es posteriormente condensada a una temperatura menor en una segunda etapa para proporcionar un líquido condensado en la segunda etapa y una porción no condensada del gas introducida a la segunda etapa, y opcionalmente 20 una o más etapas adicionales en las cuales una porción no condensada de gas de una etapa previa es condensada a una temperatura menor que en la etapa previa para formar un condensado líquido y una porción gaseosa restante no condensada. La energía térmica extraída de la corriente de gas a alta presión en la parte superior por medio de intercambio de calor entre el gas presurizado y las porciones no condensadas del mismo en los condensadores por etapas proporciona un fluido para intercambio de calor a diferentes temperaturas o presiones, por ejemplo vapor a 25 presión baja y moderada, que puede ser utilizado para calentamiento en otras etapas del proceso o por fuera del proceso. En modalidades preferidas de la invención, se producen dos o más niveles de vapor para recuperación de energía, que se logran convenientemente utilizando un condensador u otra turbina de vapor a baja presión. En tales modalidades, el líquido condensado removido a diferentes temperaturas puede ser dirigido a otro proceso que utilice temperaturas que correspondan, evitando así un calentamiento o enfriamiento adicional de las porciones de condensado.

30

El líquido condensado recuperado a temperaturas más altas, por ejemplo en el rango aproximadamente de 130 hasta aproximadamente 160°C, también es muy adecuado para el reflujo de la zona de separación como tal o en combinación con líquidos acuosos de otras etapas del proceso tales como el licor madre que queda después de la recuperación y/o separación del ácido carboxílico aromático purificado en una etapa de purificación. Los condensados 35 a menor temperatura, por ejemplo aquellos en el rango de aproximadamente 60 hasta aproximadamente 90°C, son también adecuados para usos como condensados calientes tal como líquidos de lavado para separaciones de producto y líquidos para sellado de fluidos en oxidación en fase líquida y condensado aún más frío, por ejemplo en el rango aproximadamente de 40 hasta aproximadamente 50°C, para usos de condensado frío tales como lavados depuradores. Algunos usos para el condensado pueden involucrar el tratamiento de la corriente para remover impurezas o bien 40 alterar la composición o condición del condensado.

Se extrae energía térmica en la zona de condensación de tal manera que únicamente una porción del agua en la corriente de gas a alta presión en la parte superior se condense en la zona de condensación. Tal condensación parcial opera de tal manera que se forma un condensado en la zona de condensación de la corriente de gas a alta presión en la parte superior que tiene aproximadamente menos de 60% en peso del agua en la corriente de gas a alta presión en la parte superior, preferiblemente aproximadamente menos de 50% en peso del agua, y aproximadamente más del 20% en peso del agua en la corriente de gas a alta presión en la parte superior, preferiblemente aproximadamente más del 30% en peso. La efectividad del intercambio de calor como un método para recuperación de energía disminuye en la medida en que cada incremento adicional en % en peso de agua se condensa. La condensación parcial en estos rangos 45 permite una mayor recuperación total de energía evitando el rango en el cual la eficacia del intercambio de calor se reduce sustancialmente. La condensación parcial permite la recuperación de energía térmica a partir de la corriente de gas a alta presión en la parte superior mientras que deja suficiente agua no condensada para una recuperación adicional de energía en forma de trabajo. A pesar de que se extrae menos energía a través de la misma etapa de condensación parcial, la porción no condensada de la corriente de gas a alta presión en la parte superior retiene una cantidad significativa de energía que puede ser recuperada como trabajo de tal manera que la energía total recuperada 50 de ambas es mayor que la energía recuperada a partir de los procesos de condensación completa o a partir de los procesos que utilizan únicamente recuperación de energía en la forma de trabajo. El calor extraído puede ser utilizado en otra parte en el proceso o en procesos relacionados.

60 La porción de gas a alta presión en la parte superior no condensada en la zona de condensación, denominada aquí como descarga de gas a alta presión, retiene aproximadamente entre el 40% en peso hasta aproximadamente el 80% en peso del agua de la corriente de gas a alta presión en la parte superior. La descarga de gas a alta presión es enviada, directa o indirectamente, a una zona de expansión donde se recupera energía de la descarga de gas a alta presión en la forma de trabajo. La zona de expansión incluye uno o más dispositivos para recuperación de energía como trabajo, preferiblemente isentrópicamente, más preferiblemente uno o más expansores o aparatos similares. Como se darán cuenta aquellos capacitados en el arte, los dispositivos isentrópicos no son realmente isentrópicos y, en la práctica, ocurre cambio en entropía. Sin embargo, preferiblemente, la recuperación isentrópica de energía empleada tiene aproximadamente menos de un 30% de cambio de entropía, más preferiblemente aproximadamente menos del 65

ES 2 328 402 T3

20% de cambio de entropía. Se extrae trabajo de la descarga de gas a alta presión en la zona de extracción y se forma una corriente de purga de gas a menor presión que la descarga de gas a alta presión.

El trabajo extraído de la descarga de gas a alta presión en la zona de expansión se puede utilizar, por ejemplo,

- 5 para generar electricidad utilizando un generador o para operar equipo que requiere de trabajo mecánico tal como un compresor. Tal energía extraída puede ser utilizada en otra parte del proceso, en otros procesos, puede ser almacenada, o suministrada a una red eléctrica para transmisión a otros sitios.

En algunas modalidades, el aparato de acuerdo a este aspecto de la invención incluye un recipiente de reacción

- 10 apropiado para una primera presión y adecuado para oxidación en fase líquida de un material para alimentación de hidrocarburo aromático con oxígeno gaseoso en una mezcla de reacción en fase líquida que contiene ácido monocarboxílico solvente y agua bajo condiciones efectivas para mantener una mezcla de reacción en fase líquida y generar una fase de vapor a alta presión y que incluye al menos un desfogue para remover vapor a alta presión en la parte superior del recipiente; un aparato de separación de alta eficiencia apropiado para una segunda presión que no sea sustancialmente menor a la primera presión y que incluya al menos una entrada de gas en comunicación fluida con el recipiente de reacción para recibir un vapor a alta presión en la parte superior removido al menos de un desfogue del recipiente de reacción, al menos una entrada de líquido para la introducción del líquido de reflujo al aparato de separación de alta eficiencia, al menos una salida de gas para remover una corriente de gas a alta presión en la parte superior del dispositivo, al menos una salida de líquido para remover una corriente de fondos líquidos del aparato de separación 15 de alta eficiencia y una zona de fraccionamiento dispuesta en posición intermedia, al menos una entrada de gas y al menos una salida de gas y capaz de llevar a cabo una separación de alta eficiencia de ácido monocarboxílico solvente del agua en el vapor de la parte superior del reactor recibido en el dispositivo de tal manera que se forma una corriente de fondos líquidos que contiene menos de 35% en peso de agua, preferiblemente menos el 25% en peso de agua, una corriente de gas a alta presión en la parte superior que contiene agua y no más de un 5% en peso, preferiblemente 20 no más de un 2% en peso, más preferiblemente más de un 1% en peso de ácido monocarboxílico solvente presente en el vapor de la parte superior el reactor; un medio de condensación que contiene al menos una entrada de gas para recibir una corriente de gas a alta presión en la parte superior removida de al menos una salida de gas del dispositivo de separación; un medio para intercambio de calor para transferencia de calor a partir de una corriente de gas a alta presión en la parte superior en el medio de condensación hacia un material adecuado disipador de calor de tal manera 25 que se condense un condensado líquido que contiene aproximadamente desde 20% en peso hasta aproximadamente 60% en peso del agua en la corriente de gas a alta presión en la parte superior a partir de la corriente de gas a alta presión en la parte superior, se forme una descarga de gas a alta presión que contenga aproximadamente desde un 40% en peso hasta aproximadamente 80% en peso del agua en la corriente de gas a alta presión en la parte superior, y se forme un material disipador de calor adecuado a una mayor temperatura o presión; y un medio de expansión para 30 extraer energía en la forma de trabajo que comprende al menos una entrada de gas para recibir la descarga de gas a alta presión directa o indirectamente del medio de condensación y al menos una salida de gas para expeler una corriente de gas de desfogue a una presión menor que la presión de entrada.
- 35

El gas de descarga a alta presión puede ser tratado antes de la extracción de energía en la forma de trabajo. Se

- 40 puede apreciar que los tratamientos pueden afectar la cantidad de energía recuperable a partir de la descarga de gas a alta presión. Preferiblemente, el tratamiento o las combinaciones de tratamientos, si se utilizan, son tales que el agua en la descarga de gas a alta presión es lo suficientemente gaseosa en la zona de extracción antes de la recuperación de energía del trabajo de tal manera que la recuperación de la energía del trabajo no resulta en una condensación significativa de agua. Se pueden utilizar una combinación de tratamientos. Por ejemplo, se puede tratar la descarga de gas 45 a alta presión para remover materiales corrosivos o combustibles. Aunque se puede utilizar cualquier tratamiento para remover materiales corrosivos o combustibles de la descarga de gas a alta presión, preferiblemente sin condensación significativa de agua líquida, preferiblemente se somete la descarga de gas a alta presión a un tratamiento térmico de oxidación, más preferiblemente tratamiento catalítico térmico de oxidación. Tales tratamientos generalmente incluyen el calentamiento de un gas no condensado bajo presión, e incluyen la remoción de un gas de escape bajo presión a 50 partir y la condensación o después de depuración u otro tratamiento, y oxígeno gaseoso en una zona de combustión bajo presión no sustancialmente menor que aquella del gas presurizado y a temperatura elevada efectiva para oxidar componentes orgánicos, combustibles y corrosivos hasta un gas menos corrosivo o ambientalmente más compatible que contiene dióxido de carbono y agua. El calentamiento bajo presión con gas oxígeno preferiblemente se lleva a cabo en presencia de un catalizador adecuado de oxidación dispuesto dentro de la zona de combustión para no interrumpir 55 el flujo del gas presurizado a través suyo. El gas presurizado puede ser sometido adicionalmente a precalentamiento antes de la oxidación. Se puede lograr el precalentamiento a través de cualquier medio adecuado tal como intercambio de calor, inyección directa de vapor u otro medio adecuado. Opcionalmente, el tratamiento de combustión puede incluir también la depuración de un gas presurizado removido de la combustión para retirar materiales inorgánicos ácidos tales como bromo y bromuro de hidrógeno que son generados por oxidación de alquil bromuros presentes en el 60 gas de escape del condensador cuando se utiliza una fuente de bromo para oxidación en fase líquida como se observó anteriormente.

Los catalizadores para oxidación catalítica generalmente contienen al menos un elemento del grupo de transición de la Tabla Periódica (IUPAC). Se prefieren los metales del Grupo VIII, siendo especialmente preferidos platino, paladio y combinaciones de los mismos y con uno o más metales adicionales o adyuvantes. Tales metales catalizadores pueden ser utilizados en formas compuestas tal como óxidos. Típicamente, se disponen los metales catalizadores sobre un soporte o material portador con baja o ninguna actividad catalítica pero con suficiente resistencia y estabilidad para resistir el ambiente oxidante a alta temperatura y presión de la zona de combustión. Los materiales adecuados

ES 2 328 402 T3

para soporte de un catalizador incluyen óxidos metálicos que contienen uno o más metales, cuyos ejemplos incluyen mullita, espinelas, arena, sílice, alúmina sílice alúmina, titania, zirconia. Se pueden utilizar diferentes formas cristalinas de tales materiales, tales como alúminas alfa, gama, delta y eta, rutilo y titanias anatasas. Las cargas de metal catalizador sobre composiciones de soporte son fracciones adecuadas en diferentes porcentajes en peso, siendo preferidas cargas mayores para uso cuando se tratan gases con un contenido significativo de vapor de agua, por ejemplo

- 5 aproximadamente 20% en volumen o más. Se pueden utilizar catalizadores en cualquier configuración conveniente, forma o tamaño. Por ejemplo, el catalizador puede estar en la forma de lentejuelas, gránulos, anillos, esferas y similares y preferiblemente pueden estar formados o dispuestos sobre una configuración estructural celular rígida, de panal, perforada o porosa para promover el contacto con los gases presentes en la zona de combustión sin impedir el flujo de
10 gas a través de la zona. Ejemplos específicos de catalizadores de oxidación catalítica para tratamiento de combustión de gases de escape removidos de la condensación en el tratamiento de la descarga de gas de acuerdo con la invención incluyen aproximadamente desde un medio hasta aproximadamente uno porciento en peso de paladio soportado sobre un soporte monolítico de alúmina.

- 15 La descarga de gas a alta presión o una porción de la misma pueden opcionalmente ser calentada también para garantizar que el agua presente en la descarga de gas a alta presión sea completamente convertida en vapor antes de la recuperación de energía en la forma de trabajo y para evitar condensación del agua en la zona de extracción lo cual puede ser nocivo para el aparato empleado. Tal calentamiento puede tener lugar antes, después o en combinación con cualquier otro de los tratamientos empleados, por ejemplo, oxidación catalítica térmica. En tal modalidad, el
20 20 calentamiento de la descarga de gas se puede lograr por cualquier medio adecuado, tal como un intercambiador de calor, inyección directa de vapor u otros medios conocidos en el arte. El calentamiento hasta aproximadamente 200°C o más es generalmente efectivo para evitar la condensación del agua en la zona de expansión, siendo preferidas temperaturas aproximadamente de 250 hasta aproximadamente 350°C.

- 25 25 El gas de escape, obtenido a partir de la zona de expansión formada cuando se extrae la energía de trabajo de la descarga de gas a alta presión, es sometido preferiblemente a un tratamiento adicional, por ejemplo depuración cáustica, para remover cualquiera de los compuestos por ejemplo bromo u otros compuestos de halógeno, que pueden ser indeseables para liberación a la atmósfera. El agua en el gas de escape puede ser extraída y puede ser reciclada, usada en otros procesos, eliminada, sometida a tratamiento adicional o para otros usos como se conoce en el estado
30 del arte.

- 35 Los intentos anteriores para recuperar energía a partir de corrientes de gas a alta presión en la parte superior formada durante la oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos en la producción de ácidos carboxílicos aromáticos o bien no han empleado un condensador o han empleado condensación completa. Incluso en esquemas anteriores de recuperación de energía que han empleado condensación seguida por expansión, únicamente se empleó condensación completa.

- 40 40 Sorprendentemente hemos encontrado que la recuperación de energía sometiendo una corriente de gas a alta presión en la parte superior a condensación parcial en donde se extrae la energía a través del intercambio de calor con un material disipador de calor apropiado y recuperación de la energía de trabajo a partir de la descarga de gas resultante a alta presión trae como resultado la recuperación de una cantidad significativamente mayor de energía que los métodos que condensan toda o sustancialmente toda el agua en una corriente a alta presión o métodos que recuperan principalmente energía como trabajo. Condensando únicamente parcialmente el agua en la corriente de gas a alta presión en la parte superior, queda suficiente agua en la descarga de gas a alta presión que sale del condensador para permitir una recuperación beneficiosa de energía en la forma de trabajo.

- 50 Los esfuerzos comerciales para extraer energía del vapor de la parte superior del reactor formado durante la producción de ácidos carboxílicos aromáticos a partir de hidrocarburos aromáticos incluyeron la recuperación de energía por medio de una condensación sustancialmente completa seguida por expansión de la descarga de gas pobre en agua, únicamente por extracción de energía de trabajo, o sometiendo porciones de gas a alta presión en la parte superior a cada uno de esos métodos. Aunque algunos de estos métodos pueden ofrecer ventajas significativas, algunas modalidades comercialmente favorables de cada uno de los métodos anteriores no resultan en diferencias significativas en la recuperación total de energía. Tales resultados sugieren que no existiría una ganancia significativa de energía por medio del uso de una condensación parcial seguida por extracción de la energía de trabajo. Tales resultados sugieren que la energía no recuperada a través de la condensación de la corriente de gas a alta presión en la parte superior sería más o menos igual a la energía recuperada a partir de la extracción posterior de la energía de trabajo.

- 60 En una modalidad particular, se utiliza la invención para la oxidación en fase líquida en ebullición de un hidrocarburo aromático alimentado que contiene para-xileno hasta ácido tereftálico. Se introducen continuamente componentes líquidos que contienen al hidrocarburo aromático alimentado y solvente en el recipiente de reacción. El catalizador y el promotor, cada uno de ellos preferiblemente disuelto también en solvente, son introducidos en el recipiente de reacción. El ácido acético o el ácido acético acuoso es un solvente preferido, con un solvente en una proporción preferida de alimentación aproximadamente desde 2:1 hasta aproximadamente 5:1. El catalizador contiene preferiblemente cobalto en combinación con manganeso, cerio, circonio, hafnio o cualquier combinación de los mismos y una fuente de bromo. El catalizador está convenientemente presente en cantidades que proporcionan aproximadamente entre 600 ppm hasta aproximadamente 2500 ppm de metales catalizadores con base en el peso del hidrocarburo aromático y el solvente. El promotor está más preferiblemente presente en una cantidad tal que la proporción de átomos de bromo con respecto al metal catalizador está aproximadamente entre 0,4:1 hasta aproximadamente 1,5:1. El gas oxidante ,

ES 2 328 402 T3

que es más preferiblemente aire, es suministrado al recipiente del reactor en una proporción efectiva para proporcionar aproximadamente al menos 3 hasta aproximadamente 5,6 moles de oxígeno molecular por mol de material alimentador de hidrocarburo aromático de modo que el vapor de la parte superior del reactor contenga aproximadamente entre 0,5 hasta aproximadamente 8% en volumen de oxígeno (medido en forma libre de solvente).

5 En tal modalidad particular, el recipiente de reacción se mantiene preferiblemente aproximadamente entre 150 y aproximadamente 225°C bajo una presión manométrica aproximadamente entre 5 y aproximadamente 40 kg/cm². Bajo tales condiciones, el contacto del oxígeno y el material de alimentación en el seno del líquido dan como resultado la formación de cristales de ácido tereftálico sólido, típicamente en una forma finamente dividida. El contenido de 10 sólidos de la suspensión líquida en ebullición está típicamente en un rango aproximadamente hasta de 40% en peso y preferiblemente aproximadamente entre 20 y aproximadamente 35% en peso, y el contenido de agua está típicamente aproximadamente entre 5 y aproximadamente 20% en peso con base en el peso del solvente. La ebullición del cuerpo del líquido para control de la reacción exotérmica provoca que los componentes volátiles del cuerpo del líquido, incluido el solvente y el agua de reacción, se evaporen dentro del líquido. El oxígeno no reaccionado y los componentes 15 vaporizados del líquido escapan del mismo dentro del espacio del reactor por encima del líquido. Otras especies, por ejemplo nitrógeno y otros gases inertes que están presentes si se utiliza aire como gas oxidante, óxidos de carbono, y subproductos vaporizados, por ejemplo acetato de metilo y bromuro de metilo, pueden estar presentes también en el vapor de la parte superior del reactor.

20 El producto de reacción del ácido carboxílico aromático, en suspensión o disuelto en una porción del cuerpo del líquido, es removido del recipiente. La corriente de producto puede ser tratada utilizando técnicas convencionales para separar sus componentes y para recuperar el ácido carboxílico aromático contenido allí, usualmente por cristalización, separaciones líquido - sólido y secado. Convenientemente, se centrifuga una suspensión del producto sólido en el líquido, se filtra, o ambos, en una o más etapas. Se puede recuperar el producto soluble disuelto en el líquido por medio 25 de cristalización. El líquido que contiene agua, solvente, material de alimentación no reaccionado, y que contiene a menudo también uno o más catalizadores líquidos, promotores e intermediarios de reacción, puede ser retornado al recipiente de reacción.

30 Se puede utilizar o almacenar el producto ácido carboxílico aromático recuperado del líquido como tal, o puede ser sometido a purificación o a otro procesamiento. La purificación es benéfica para remover subproductos e impurezas que pueden estar presentes con el ácido carboxílico aromático que es recuperado. Para ácidos carboxílicos aromáticos tales como los ácidos tereftálico e isoftálico, la purificación involucra preferiblemente hidrogenación del producto de oxidación, típicamente disuelto en agua o en otro solvente acuoso, a levada temperatura y presión en presencia de un catalizador que contiene un metal con actividad catalítica para hidrogenación, tal como rutenio, rodio, platino 35 o paladio, que esta típicamente soportado sobre carbón, titania u otros soportes adecuados químicamente resistentes o portadores para el metal del catalizador. Los procesos de purificación se conocen, por ejemplo, a partir de las patentes estadounidenses Nos 3.584.039, 4.782.181, 4.626.598 y 4.892.972. Si se lleva a cabo la purificación con agua como solvente, se puede llevar a cabo un lavado con agua para remover el solvente residual de la oxidación del ácido carboxílico aromático sólido como una alternativa para el secado. Tal lavado se puede lograr utilizando 40 dispositivos adecuados para intercambio de solvente, tal como filtros, como se describe en las patentes estadounidenses Nos 5.679.846 y 5.175.355. Opcionalmente, todo o una porción del licor madre de los procesos de purificación puede ser enviada, directa o indirectamente, al aparato de separación de alta eficiencia. Por ejemplo, si se utilizan una o más columnas de destilación de alta eficiencia para llevar a cabo la separación de alta eficiencia, se puede utilizar todo o una porción del licor madre para purificación como reflujo para una o más de tales columnas de destilación de alta 45 eficiencia.

Típicamente, se separa el licor madre para oxidación del producto no purificado de ácido carboxílico aromático a través de técnicas de separación conocidas en el arte, por ejemplo, filtración, centrifugación, o combinaciones de métodos conocidos. Es preferible reciclar al menos una porción del licor madre y las operaciones comerciales típicamente 50 reciclan una porción significativa del licor madre. Por ejemplo, tal licor madre, puede ser directa o indirectamente reciclado al reactor de oxidación o al aparato de separación de alta eficiencia. Se puede separar el licor madre del producto purificado de ácido carboxílico aromático a través de técnicas similares y tal licor madre puede ser reciclado para uso en otras etapas de este proceso o en otros procesos.

55 Más detalladamente, una etapa preferida de purificación de acuerdo con la invención incluye disolver en un líquido que contiene agua y producto sólido que contiene ácido carboxílico aromático e impurezas para formar una solución de la reacción de purificación, poniendo en contacto la solución de purificación a elevada temperatura y presión con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para formar una mezcla líquida de reacción de purificación, recuperando de la mezcla líquida de reacción de purificación un producto sólido purificado que contiene ácido carboxílico aromático con niveles reducidos de impurezas y separando un licor madre de purificación del líquido acuoso que contiene subproductos de oxidación, productos de hidrogenación de los mismos y combinaciones de los mismos a partir del producto sólido purificado recuperado. La hidrogenación de ácidos carboxílicos aromáticos impuros para 60 reducir los niveles de impurezas se lleva a cabo con el ácido impuro en solución acuosa.

65 Las concentraciones en el solvente de purificación del ácido carboxílico aromático impuro que es tratado en una etapa de purificación generalmente son lo suficientemente bajas para que el ácido impuro se disuelva sustancialmente y lo suficientemente altas para operaciones prácticas del proceso y uso eficiente y el manejo del líquido utilizado como solvente y que permanece como licor madre de purificación después de la recuperación de una forma pura de ácido

ES 2 328 402 T3

carboxílico aromático con impurezas reducidas a partir de mezclas de reacción de purificación. Adecuadamente, las soluciones que contienen aproximadamente entre 5 y aproximadamente 50 partes en peso de ácido carboxílico aromático impuro por cien partes en peso de solución a temperaturas de proceso proporcionan una solubilidad adecuada para operaciones prácticas. Las soluciones preferidas de reacción de purificación contienen aproximadamente entre 10 y aproximadamente 40% n peso y más preferiblemente aproximadamente entre 20 y aproximadamente 35% en peso, de ácido carboxílico aromático impuro a las temperaturas utilizadas para purificación por medio de hidrogenación catalítica.

Los catalizadores adecuados para uso en la purificación de reacciones de hidrogenación incluyen uno o más metales que tienen actividad catalítica para la hidrogenación de impurezas en productos de ácido carboxílico aromático impuro, tal como los intermediarios de oxidación y subproductos y/o especies aromáticas de carbonilo. El metal catalizador preferiblemente es soportado o transportado sobre un material de soporte que es insoluble en agua y no reactivo con ácidos carboxílicos aromáticos bajo las condiciones del proceso de purificación. Los metales catalizadores adecuados son metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos (versión IUPAC), incluidos paladio, platino, rodio, osmio, rutenio, iridio y combinaciones de los mismos. El paladio o las combinaciones de tales metales que incluyen paladio son los más preferidos. Los carbones y los carbones vegetales con áreas superficiales de varios cientos o miles de m²/g de área superficial y con fuerza suficiente y resistencia al desgaste para uso prolongado bajo condiciones de operación, son los soportes preferidos. Las cargas de metal no son críticas pero en la práctica las cargas preferidas están aproximadamente entre 0,1% en peso hasta aproximadamente 5% en peso con base en el peso total del soporte y del metal o metales del catalizador. Los catalizadores preferidos para conversión de las impurezas presentes en los productos de ácido carboxílico aromático impuro incluyen al ácido tereftálico crudo obtenido por oxidación en fase líquida de un material de alimentación que incluye para-xileno que contiene aproximadamente entre 0,1 y aproximadamente 3% en peso y más preferiblemente aproximadamente entre 0,2 y aproximadamente 1% en peso del metal para hidrogenación. Para tales usos, el metal incluye más preferiblemente paladio.

Para aplicaciones prácticas, se utiliza más preferiblemente el catalizador en forma de partículas, por ejemplo len-tejuelas, extruidos, esferas o gránulos aunque también son adecuadas otras formas sólidas. El tamaño de partícula del catalizador se selecciona de tal manera que un lecho de partículas de catalizador se mantenga fácilmente en un reactor adecuado para purificación pero permita el flujo de la mezcla de reacción para purificación a través del lecho sin una caída indeseable de la presión. Los tamaños promedio preferidos de partícula son tales que las partículas del catalizador pasan a través de un tamiz malla 2 pero son retenidas sobre un tamiz de malla 24 (Serie Americana de Tamices) y, más preferiblemente a través de un tamiz malla 4 pero con retención sobre un tamiz malla 12 y, más preferiblemente un tamiz malla 8.

Poner en contacto la solución acuosa de la reacción de purificación con hidrógeno en presencia de catalizador para purificación se lleva a cabo a elevadas temperaturas y presiones. El rango de temperaturas está aproximadamente entre 200 y aproximadamente 370°C siendo preferible aproximadamente entre 225 y aproximadamente 325°C y siendo lo más preferible aproximadamente entre 240 y aproximadamente 300°C. La presión está a un nivel suficiente para mantener una fase líquida que contiene a la solución acuosa de la reacción. La presión total es al menos igual a, y preferiblemente excede, la suma de las presiones parciales del gas hidrógeno introducido al proceso y al vapor de agua que ebulle de la solución acuosa de la reacción a la temperatura de operación. Las presiones preferidas son aproximadamente 35, y más preferiblemente aproximadamente 70, hasta aproximadamente 105 kg/cm².

Se pone en contacto la solución acuosa de la reacción de purificación con gas hidrógeno bajo las condiciones de hidrogenación descritas anteriormente en un recipiente de reacción adecuado capaz de resistir las temperaturas y presiones de la reacción y también la naturaleza ácida de su contenido líquido. Una configuración preferida del reactor es un reactor cilíndrico con un eje sustancialmente central que, cuando se coloca el reactor para usarlo en el proceso, está colocado en forma vertical. Se pueden utilizar tanto reactores de flujo ascendente como de flujo descendente. El catalizador típicamente está presente en el reactor en un o más lechos fijos de partículas mantenidas con un soporte mecánico para sostener las partículas del catalizador en el lecho mientras se permite un paso relativamente libre de la solución de la reacción a través suyo. A menudo se prefiere un lecho único de catalizador aunque también se pueden utilizar y pueden ser beneficiosos lechos múltiples del mismo o diferente catalizador o un lecho único formando capas de diferentes catalizadores, por ejemplo, con respecto al tamaño de partícula, a los metales catalizadores de hidrogenación o a las cargas de metal, o con un catalizador y otros materiales tales como abrasivos para proteger al catalizador. Comúnmente se emplean soportes mecánicos con la forma de tamices de malla plana o una red formada a partir de alambres paralelos apropiadamente espaciados. Otros medios adecuados para retener al catalizador incluyen, por ejemplo, un tamiz tubular de Johnson o una placa perforada. Los componentes internos y las superficies del reactor y el soporte mecánico para el lecho del catalizador se construyen a partir de materiales que tienen una resistencia adecuada a la corrosión por el contacto con la solución ácida de la reacción y la mezcla de productos de la reacción. En forma más adecuada, los soportes para los lechos de catalizador tienen aberturas aproximadamente de 1 mm o menores y están construidos con metales tales como acero inoxidable, titanio o Hastelloy C.

En modalidades preferidas de la invención, se añade la solución acuosa de ácido carboxílico aromático impuro que va a ser purificado al recipiente del reactor a elevada temperatura y presión en una posición cercana o en la parte superior del recipiente del reactor y la solución fluye hacia abajo a través del lecho de catalizador contenido en el recipiente del reactor en presencia de gas hidrógeno, en donde se reducen las impurezas con hidrógeno, en muchos casos hasta productos hidrogenados con mayor solubilidad en la mezcla de reacción que el ácido carboxílico aromático deseado o con menos color o tendencia a formar color. En tal modalidad preferida, se remueve una mezcla líquida de

ES 2 328 402 T3

reacción de purificación que contiene ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas del recipiente del reactor hasta una posición cercana o en la parte inferior o fondo del reactor.

Los reactores utilizados para la purificación pueden ser operados de diferentes maneras. En una forma, se mantiene un nivel predeterminado de líquido en el reactor y, para una presión dada en el reactor, se alimenta hidrógeno a una velocidad suficiente para mantener el nivel predeterminado de líquido. La diferencia entre la presión real del reactor y la presión de vapor de la solución vaporizada para purificación presente en el espacio de cabeza del reactor es la presión parcial de hidrógeno en el espacio de cabeza. Alternativamente, se puede alimentar hidrógeno mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno o vapor de agua, en cuyo caso la diferencia entre la presión real del reactor y la presión de vapor de la solución vaporizada de la reacción presente es la presión parcial combinada del hidrógeno y el gas inerte mezclado con él. En tales casos se puede calcular la presión parcial del hidrógeno a partir de las cantidades relativas conocidas de hidrógeno y de gas inerte presentes en la mezcla.

En otra forma de operación, se puede llenar el reactor con la solución acuosa líquida de reacción de tal manera que esencialmente no exista espacio para el vapor en el reactor pero una burbuja de hidrógeno en la parte superior o en la cabeza del reactor que se expande o contrae en tamaño para proporcionar un volumen en la cabeza del reactor para que el hidrógeno añadido al reactor se disuelva dentro de la solución entrante de la reacción de purificación. En tal modalidad, se opera el reactor como un sistema completamente hidráulico siendo alimentado el hidrógeno disuelto al reactor por medio de un controlador de flujo. Se puede modular la concentración de hidrógeno en la solución ajustando la velocidad de flujo del hidrógeno hacia el reactor. Si se desea, se puede calcular una presión parcial de pseudohidrógeno a partir de la concentración de hidrógeno en la solución que, a su vez, puede ser correlacionado con la velocidad de flujo del hidrógeno hacia el reactor.

Cuando se opera de tal manera que el control del proceso se realiza mediante el ajuste de la presión parcial de hidrógeno, la presión parcial de hidrógeno en el reactor está preferiblemente en el rango manométrico aproximadamente desde un medio hasta aproximadamente 15 kg/cm² o superior, dependiendo de la presión apropiada del reactor, de los niveles de impurezas del ácido carboxílico aromático impuro, la actividad y la edad del catalizador y otras consideraciones conocidas por las personas capacitadas en el arte. En los modos de operación que involucran el ajuste directo de la concentración de hidrógeno en la solución de alimentación, la solución está usualmente por debajo del nivel de saturación con respecto al hidrógeno y el reactor por sí mismo está hidráulicamente lleno. De este modo, un ajuste de la velocidad de flujo del hidrógeno hacia el reactor dará como resultado el control deseado de la concentración de hidrógeno en la solución.

La velocidad espacial, expresada como el peso del ácido aromático impuro en la solución de la reacción de purificación por peso del catalizador por hora, durante la hidrogenación es típicamente aproximadamente de 1 hora⁻¹ hasta aproximadamente 25 horas⁻¹, y preferiblemente aproximadamente de 2 horas⁻¹ hasta aproximadamente 15 horas⁻¹. El tiempo de residencia de la corriente líquida de purificación en el lecho de catalizador varía dependiendo de la velocidad espacial.

Las formas puras del producto de ácido carboxílico aromático con niveles reducidos de impurezas con relación al producto crudo o a otro producto de ácido carboxílico aromático impuro utilizados para la preparación de la solución de purificación, se recuperan de la mezcla líquida de la reacción de purificación. La mezcla de la reacción de purificación, que incluye al solvente acuoso de la reacción que tiene disueltos ácido carboxílico aromático e impurezas aromáticas hidrogenadas que tienen mayor solubilidad en el líquido acuoso de la reacción que sus precursores no hidrogenados, se enfria para separar una forma pura del ácido carboxílico aromático sólido con impurezas reducidas de la mezcla de reacción, dejando un licor madre líquido de purificación que tiene impurezas hidrogenadas disueltas allí dentro. Comúnmente se logra la separación por enfriamiento hasta una temperatura de cristalización, que es suficientemente baja para que ocurra la cristalización del ácido carboxílico aromático, produciendo por lo tanto cristales dentro de la fase líquida. La temperatura de cristalización es suficientemente alta de modo que las impurezas disueltas y sus productos de reducción que resultan de la hidrogenación permanecen disueltos en la fase líquida. Las temperaturas de cristalización están generalmente en el rango hasta de 160°C y preferiblemente aproximadamente hasta 150°C. En operaciones continuas, la separación incluye normalmente la remoción de la mezcla líquida de la reacción de purificación del reactor de purificación y la cristalización del ácido carboxílico aromático en uno o más recipientes de cristalización. Cuando se lleva a cabo en una serie de etapas o de recipientes separados de cristalización, las temperaturas en las diferentes etapas o recipientes pueden ser iguales o diferentes y preferiblemente van disminuyendo a partir de cada etapa o recipiente al siguiente. La cristalización típicamente también resulta en la intermitencia del líquido desde la mezcla líquida de la reacción de purificación, que puede ser recuperada y reciclada de una o más de las purificaciones, una o más de las etapas de cristalización corriente arriba o, en modalidades preferidas de la invención, para la separación de ácido monocarboxílico solvente y de vapor de agua en una fase de vapor a alta presión a partir de la oxidación en fase líquida.

Después de eso, se separa el ácido carboxílico aromático purificado y cristalizado del licor madre de purificación, incluidas las impurezas hidrogenadas disueltas allí. La separación del producto cristalizado comúnmente se realiza por medio de centrifugación o por medio de filtración. Una separación preferida incluye la filtración a presión de una suspensión acuosa de las formas puras del ácido carboxílico aromático y el lavado de la torta del filtro resultante de la filtración con un líquido que contiene agua como se describe en la patente estadounidense No 5.175.355.

ES 2 328 402 T3

El licor madre de la purificación que permanece después de recuperar al ácido carboxílico aromático purificado sólido de la mezcla de reacción de purificación incluye agua y derivados hidrogenados de subproductos o impurezas presentes en el material de partida impuro de ácido carboxílico aromático. El licor madre comúnmente también incluye cantidades menores de ácido carboxílico aromático que permanece en solución. Tales derivados hidrogenados incluyen compuestos adecuados para la conversión en ácido carboxílico aromático por oxidación de la fase líquida y, por lo tanto, en modalidades preferidas de la invención, al menos una porción de tales derivados hidrogenados es transferida directa o indirectamente a una oxidación en fase líquida. El ácido carboxílico aromático residual presente en el licor madre también puede ser transferido directa o indirectamente a la oxidación en fase líquida después de la separación de, o más preferiblemente, junto con, tales derivados hidrogenados. La transferencia de tales derivados y del ácido carboxílico aromático para oxidación se logra convenientemente dirigiendo al menos una porción de un licor madre de purificación que queda después de la separación de una forma sólida pura de ácido carboxílico aromático a una etapa de oxidación en fase líquida. El contenido de agua del licor madre de purificación puede alterar el balance de agua en la oxidación a menos que el agua del licor madre de purificación destinada a oxidación sea tenida en cuenta en otras corrientes que pueden ser retornadas para oxidación. La transferencia de impurezas hidrogenadas en un licor madre de purificación, solamente o preferiblemente en combinación con el ácido carboxílico aromático presente en el licor madre, para oxidación en fase líquida se logra preferiblemente sin la alteración del balance del agua en la oxidación. Más preferiblemente, al menos una porción, y lo más preferible sustancialmente todo el licor madre líquido que queda después de la separación del ácido carboxílico aromático purificado sólido de la mezcla líquida de la reacción de purificación es transferida directa o indirectamente a una zona de separación de tratamiento de la descarga de gas de una fase de vapor a alta presión removida de la oxidación de acuerdo con la invención donde es utilizado como líquido de reflujo. Por ejemplo, si se utilizan una o más columnas de destilación para la separación del ácido monocarboxílico solvente y del agua en una fase de vapor a alta presión generada por la oxidación en fase líquida de material aromático de alimentación, se puede utilizar el licor madre de purificación completamente o en parte como reflujo para una o más columnas. El agua presente en el licor madre añadido como reflujo es sustancialmente evaporada, entrando la fase de vapor en la torre, con el agua retenida en la fase de vapor que sale de la torre haciendo parte del gas presurizado de la separación. Los componentes de mayor punto de ebullición del licor madre, incluidas impurezas hidrogenadas tales como los subproductos de la oxidación en fase líquida del material aromático de alimentación para la oxidación y el ácido carboxílico aromático si está presente, permanecen sustancialmente en la fase líquida y pueden ser directa o indirectamente retornados a una mezcla de reacción de oxidación en fase líquida, por ejemplo como parte de la fase líquida rica en ácido monocarboxílico solvente resultante de la separación o en una corriente removida separadamente de la separación.

El reactor de purificación y las configuraciones y detalles de operación del lecho de catalizador y la cristalización y técnicas de recuperación del producto y del equipo útil en el proceso de acuerdo con esta invención son descritos con más detalle en las patentes estadounidenses Nos. 3.584.039, 4.626.598, 4.629.715, 4.782.181, 4.892.972, 5.175.355, 5.354.898, 5.362.908 y 5.616.792.

La figura I ilustra una modalidad preferida de esta invención. Una forma preferida del aparato, también representada en la figura, incluye un recipiente de reacción apropiado para presión que define un volumen interior sustancialmente cerrado adaptado para contener una mezcla líquida de reacción y una fase de vapor de la reacción y que contiene al menos una entrada para la introducción de un líquido al volumen interior, al menos una entrada para la introducción de un gas que contiene oxígeno y bajo presión al volumen interior, al menos una salida para el producto líquido para remover del volumen interior un producto que contiene un líquido o una suspensión de un sólido en un líquido y al menos un desfogue para remover vapor de la reacción a alta presión en la parte superior del volumen interior; un dispositivo de separación en comunicación fluida con el recipiente de reacción para recibir dentro del dispositivo un vapor de la reacción a alta presión en la parte superior removido al menos desde un desfogue en el recipiente de reacción y que incluye al menos una columna que contiene al menos una entrada de vapor adaptada para recibir vapor de la reacción a alta presión en la parte superior para que fluya a través de la columna, al menos una entrada de líquido adaptada para recibir líquidos de reflujo para que fluya a través de la columna en contra corriente al flujo de vapor de la reacción a alta presión en la parte superior, medios dentro de la columna y entradas de líquido y de vapor ubicadas en posiciones intermedias y proporcionar una superficie para poner en contacto al gas y a las fases líquidas dentro de la columna de tal manera que una fase de vapor de la reacción a alta presión que contiene ácido monocarboxílico gaseoso C₁₋₈ y vapor de agua recibidos en la columna sea separada en una fase líquida rica en el ácido monocarboxílico C₁₋₈ pero pobre en agua y una corriente de gas a alta presión de la parte superior que contiene agua y aproximadamente no más de 10% del ácido monocarboxílico C₁₋₈ en el vapor de la reacción a alta presión en la parte superior recibido dentro de la columna, al menos una salida de líquido para remover un líquido de allí, y al menos un desfogue localizado por encima de la entrada de líquido para remover de la columna la corriente de gas a alta presión en la parte superior que contiene agua; al menos un medio de condensación en comunicación fluida con el dispositivo de separación para recibir una corriente de gas a alta presión en la parte superior que contiene agua que contiene al menos una entrada de gas adaptada para recibir la corriente de gas a alta presión en la parte superior que contiene agua, al menos un desfogue adaptado para la remoción de una descarga de gas a alta presión del medio de intercambio de calor, un medio para transferencia de calor para intercambio de calor entre una corriente de gas a alta presión en la parte superior introducida dentro del medio de intercambio de calor y un medio para transferencia de calor y condensar parcialmente a partir del gas un líquido que contiene agua; y un medio de expansión para extraer energía en forma de trabajo que contiene al menos una entrada de gas para recibir la descarga de gas a alta presión del medio de condensación y al menos una salida de gas para expeler una corriente de gas de escape a una presión menor que la presión de entrada.

ES 2 328 402 T3

Como se muestra en la Fig. 1, el recipiente para la reacción de oxidación 4 contiene una envoltura sustancialmente cilíndrica que define un volumen interior sustancialmente encerrado. En uso, una porción inferior del volumen interior contiene un cuerpo líquido de reacción mientras que un vapor de la parte superior de la reacción está contenido en una porción del volumen interior por encima del nivel del líquido. El volumen interior está en comunicación con el

5 exterior del recipiente de reacción a través de una polaridad de entradas a través de las cuales se introducen material líquido para alimentación de aromáticos, solvente y formas solubles del catalizador de los recipientes para carga de líquido (no mostrados), y aire comprimido o se introduce otra fuente de gas oxígeno desde un compresor u otro dispositivo adecuado (no mostrado). Las entradas están dispuestas preferiblemente de tal manera sean introducidos los componentes líquidos y gaseosos por debajo del nivel del líquido en el interior del recipiente.

10 El recipiente de reacción 4 también incluye al menos una salida para remover del interior una mezcla de reacción en fase líquida que incluye un producto crudo que contiene ácido carboxílico aromático y subproductos de oxidación, estando presentes típicamente los mismos en solución en el líquido o como partículas sólidas suspendidas o dispersadas en el líquido o tanto disueltas como suspendidas en el líquido. El recipiente de reacción 4 también incluye al menos
15 un desfogue o salida para la remoción desde el interior del recipiente de una fase de vapor de la reacción a alta presión evaporada del cuerpo líquido de la reacción a través de la línea 111. Tal desfogue está ubicado preferiblemente para que corresponda con una porción superior del recipiente cuando está en posición para uso en el proceso.

20 Un diseño preferido de un recipiente de reacción es un recipiente sustancialmente cilíndrico que tiene un eje central que se extiende sustancialmente verticalmente cuando el recipiente está ubicado para el uso del proceso. El recipiente se adapta para el uso con un mecanismo de agitación con un eje que tiene una o más aspas montadas sobre el mismo y que pueden ser giradas en el interior del recipiente de reacción para agitar la mezcla líquida de reacción presente en el recipiente durante el proceso de uso. En modalidades preferidas de la invención, al menos dos aspas o dispositivos de mezcla están montados sobre el eje para mezclar los componentes líquidos y gaseosos dentro del cuerpo del líquido
25 de la reacción sin asentamiento adverso de sólidos en porciones inferiores del recipiente. Las aspas de flujo axial, generalmente configuradas como propelentes, mezcladores radiales de flujo, tales como turbinas de disco de hoja plana y discos dispersadores, elementos de mezcla de helicoidales de caucho, turbinas de hoja inclinada con hojas inclinadas para flujo ascendente y descendente, mezcladores tipo ancla que proporcionan un flujo predominantemente tangencial y otras configuraciones son adecuadas para la mezcla del sistema de reacción de oxidación en fase líquida y preferiblemente son utilizadas en diferentes combinaciones para tener en cuenta un contenido mayor de sólidos
30 en regiones inferiores de la mezcla líquida de reacción, un contenido mayor de gas en regiones superiores y otras características de la mezcla de reacción en fase líquida que pueden variar a través del seno del líquido. Otros diseños están descritos en la patente estadounidense No 5.198.156 que describe elementos de mezcla con hojas de rotación que se extienden radialmente montadas sobre un rotor plano y que tienen una configuración de hoja hueca con un borde
35 de ataque discontinuo, un borde de salida continuo, ausencia de superficies cóncavas externas y un extremo exterior abierto y preferiblemente utilizado junto con una tubería vertical o un aspersor de gas perforado para la distribución del gas, y la patente estadounidense No. 5.904.423, que describe un mezclador en el cual los elementos de agitación están montados en un ángulo hacia abajo sobre un eje central de rotación y tienen forma de cuña en la dirección del movimiento a través del líquido, con extremos interiores radiales de los bordes de salida de las hojas en ángulo hacia
40 afuera en la dirección del movimiento de las aspas, y usadas con el ánimo de introducir un gas desde abajo de los elementos de agitación dentro de una cavidad central formada por un disco cónico en un extremo del eje.

45 Al menos aquellas porciones del recipiente de reacción, el eje del agitador y los elementos de mezcla que ponen en contacto a la mezcla líquida de reacción y al vapor de la parte superior de la reacción del proceso en uso, son construidas con materiales sustancialmente resistentes a la corrosión. Los ejemplos incluyen titanio metálico y aleaciones y aceros inoxidables dúplex. Se prefiere el titanio metálico.

En la Figura 1, el vapor de la parte superior de la reacción del recipiente del reactor 4 es dirigido a través de la
50 línea 111 a una columna de destilación de alta eficiencia 6 que tiene un empaquetamiento de alta eficiencia tal como Koch FLEXIPAC, un tipo de empaquetamiento estructurado suministrado por KGGP LLC, y que tiene al menos 20, preferiblemente al menos 30 platos teóricos.

55 Preferiblemente, la columna de destilación es una columna presurizada apropiada o torre, o una serie de columnas o torres, equipadas al menos con una entrada para recibir vapor de la reacción a alta presión en la parte superior, al menos una entrada para la introducción del líquido de reflujo, al menos una salida para remover una corriente de gas a alta presión en la parte superior de la separación, y una zona de fraccionamiento que tiene una estructura interna que proporciona una superficie para promover la transferencia de masa entre el gas que fluye en contra corriente y las fases líquidas suficientes para proporcionar etapas adecuadas de equilibrio teórico para la separación del ácido monocarboxílico solvente y el agua en la fase de vapor, es un dispositivo preferido de separación. Preferiblemente, el dispositivo está diseñado para la introducción de una entrada de gas en la parte inferior de la columna o torre y la introducción de líquido de reflujo en una o más posiciones en la parte de arriba con relación a la entrada de gas y con una zona de fraccionamiento ubicada en una posición intermedia de modo que el flujo en contracorriente a través de ella resulta del paso hacia arriba de la fase de vapor y del flujo descendente, por acción de la gravedad, del líquido suministrado como reflujo y condensado de la fase de vapor ascendente. Las características adicionales de tal
60 torre o columna pueden incluir uno o más puertos de salida o entrada para la remoción o la adición de una o más corrientes de líquido o de gas, por ejemplo, la remoción de un líquido rico en ácido monocarboxílico separado de la fase de vapor.

ES 2 328 402 T3

El dispositivo de separación puede contar también con una caldera u otro medio adecuado para entrada extra de calor aunque tales medios normalmente no sean necesarios cuando se introduce una fase de vapor de la reacción a alta presión desde un recipiente para la reacción de oxidación en fase líquida sustancialmente directamente al dispositivo o bien sin un enfriamiento apreciable ya que el reactor de oxidación sirve efectivamente como una caldera en razón a la naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación. En modalidades preferidas la asociación directa o el acoplamiento cercano del reactor de oxidación y el dispositivo de separación se efectúan por medio de conexión directa o por medio de una tubería apropiada adecuada para presión u otros conductos entre uno o más desfogues en el recipiente para la reacción de oxidación y una o más entradas de gas a un dispositivo de separación de tal manera que la fase de vapor de la reacción bajo las condiciones de reacción en fase líquida sea removida del recipiente de reacción e introducida en el dispositivo de separación a las mismas o sustancialmente las mismas temperaturas y presiones que en la zona de reacción.

Preferiblemente, el dispositivo de separación es capaz de separar vapores de agua y del ácido monocarboxílico solvente en el vapor de reacción a alta presión en la parte superior introducido al dispositivo de tal manera que se formen una fase líquida con al menos aproximadamente entre 60 y 85 partes en peso del ácido monocarboxílico solvente por cien partes en peso del líquido y un gas a alta presión que contiene aproximadamente entre 45 y 65 partes en peso de agua por cien partes en peso del gas. Para lograr tal separación, se configura la zona de fraccionamiento del dispositivo de separación con una pluralidad de platos teóricos en equilibrio tal como los suministrados por bandejas internas, empaquetamiento estructurado u otra estructura que proporcione superficies en el interior del dispositivo para la transferencia de masa entre las fases líquida y gaseosa presentes en el dispositivo. Se prefieren aproximadamente al menos 20 platos teóricos en equilibrio para tales separaciones. La eficiencia de la separación se incrementa con el incremento de los platos teóricos en equilibrio, permaneciendo iguales otras variables, de tal manera que no existe un límite superior teórico para el número de platos en equilibrio que puedan ser incluidos en los dispositivos de separación utilizados de acuerdo con la invención. Sin embargo, para propósitos prácticos separaciones tales como aquellas de un gas que sale del dispositivo de separación contienen 10% en peso o menos del contenido de ácido monocarboxílico solvente de la entrada de la fase de vapor al dispositivo, se puede lograr con aproximadamente al menos 20 platos teóricos en equilibrio y grados de separación más allá de aquellos suministrados aproximadamente por 70 de tales platos, hace que platos adicionales sean imprácticos o económicamente inefficientes.

Un dispositivo preferido de separación con empaquetamiento estructurado tiene al menos aproximadamente 3 lechos o zonas de empaquetamiento, y más preferiblemente aproximadamente 4 hasta aproximadamente 6 de tales lechos para proporcionar una superficie y platos teóricos en equilibrio adecuados para la separación. Un ejemplo de un material adecuado de empaquetamiento es el empaquetamiento estructurado Flexipac, suministrado por KGGP LLC en la forma de láminas delgadas de metal corrugado dispuestas en una relación de entrecruzamiento para crear canales de flujo de una manera que sus intersecciones creen puntos de mezcla para las fases líquida y de vapor. Para un dispositivo preferido de separación con bandejas, se prefieren bandejas con forma de tamiz o bandejas de tapa tipo burbuja y tienen preferiblemente eficiencias de separación aproximadamente entre el 40 y aproximadamente el 60%. El número de bandejas para un número dado de platos teóricos en equilibrio se puede calcular dividiendo el número de platos por la eficiencia de las bandejas.

En el proceso en uso, las fases líquida y gaseosa introducidas en el dispositivo de separación y presentes allí están a temperatura elevada e incluyen agua, ácido monocarboxílico y otros componentes corrosivos, por ejemplo, compuestos de bromo y sus productos de disociación tales como bromuro de hidrógeno que están presentes en un gas de la parte superior de la reacción de oxidación cuando el catalizador utilizado para la oxidación incluye una fuente de bromo. Por lo tanto, en modalidades preferidas de la invención, la estructura interna y otros rasgos del dispositivo de separación que hacen contacto con los gases y los líquidos durante la operación del proceso están construidos con metales adecuados para resistir la corrosión y otros daños debido a tal contacto. El titanio metálico es un material de construcción preferido para tales superficies, incluidas las bandejas, los empaquetamientos u otras estructuras de la zona de fraccionamiento. Las superficies de titanio de tal estructura pueden ser sometidas a una acumulación indeseada de depósitos sólidos que contienen óxidos de hierro de las impurezas presentes en diferentes líquidos del proceso que circulan a través del equipo. Los procesos para controlar las acumulaciones de depósitos de óxidos de hierro o el contenido de impurezas solubles de hierro en líquidos del proceso están descritos en la patente estadounidense comúnmente asignada como 6.852.879 y en la solicitud 2002/374719.

Como se muestra en la Figura 1, la columna de destilación de alta eficiencia 6 realiza una separación de alta eficiencia del vapor de la parte superior de la reacción. Una corriente de fondos líquidos 121 resultante de la separación de alta eficiencia y que contiene principalmente solvente de ácido acético es retornada al recipiente del reactor 4.

El dispositivo de separación del aparato de acuerdo con este aspecto de la invención está en comunicación fluida con el medio de condensación. El medio de condensación está adaptado para recibir una corriente de gas que contiene una corriente de gas a alta presión en la parte superior removida del dispositivo de separación y para condensar parcialmente a partir de la corriente de gas a alta presión en la parte superior un condensado líquido que contiene agua sustancialmente libre de impurezas orgánicas, dejando también una descarga de gas del condensador a alta presión que contiene componentes no condensables del gas introducido al dispositivo de separación y aproximadamente entre 40% en peso y aproximadamente 80% en peso del vapor de agua presente en la corriente de gas a alta presión en la parte superior. El medio de condensación también contiene al menos una salida para remover el líquido condensado del condensador del gas introducido en él y un medio indirecto para intercambio de calor por transferencia de calor entre la entrada de gas y un fluido para intercambio de calor que es introducido en el dispositivo a una temperatura o presión

ES 2 328 402 T3

inferiores y removido a una temperatura o presión superiores. El medio de condensación opcionalmente también incluye medios para dirigir el líquido condensado al equipo de purificación estando preferiblemente tales medios en comunicación fluida con al menos un recipiente o un medio que recibe para recibir el líquido en un aparato para el proceso de purificación de tal manera que el líquido condensado removido a través de una salida para remoción del condensado pueda ser transferido directamente al equipo de purificación. El medio de condensación también incluye un dispositivo único o una serie de dispositivos para intercambio de calor, tal como los intercambiadores de calor tubulares y de revestimiento, intercambiadores de calor de placa y marco u otros dispositivos intercambiadores de calor adecuados, en los cuales se transfiere el calor del gas de entrada a un medio intercambiador de calor tal como agua, vapor u otro fluido para transferencia de calor, para incrementar la temperatura o la presión del fluido intercambiador de calor. El uso de dispositivos múltiples para el intercambio de calor en serie puede ser conveniente para generar vapor u otros fluidos para intercambio de calor a diferentes presiones o temperaturas, y líquido condensado a diferentes temperaturas, para usos con diferentes requerimientos o preferencias de la temperatura del líquido y de presión de vapor.

El condensador está construido típicamente con metales o aleaciones caracterizadas por una resistencia a la corrosión adecuada a la naturaleza de las corrientes de gas a alta temperatura y a los líquidos enfriados actualmente circulando o presentes allí durante el proceso en uso. Se prefieren las superficies internas en acero inoxidable aunque otros metales y aleaciones sean también adecuados.

Nuevamente con referencia a la Figura 1, una corriente de gas a alta presión en la parte superior 123 resultante de la separación de alta eficiencia y que contiene principalmente agua y que también contiene gas oxidante no reaccionado es dirigida a un condensador 8 donde es parcialmente condensada de tal manera que el agua en la corriente de gas a alta presión en la parte superior 123, y preferiblemente aproximadamente entre 30% en peso hasta aproximadamente 50% en peso del agua en la corriente de gas a alta presión, es convertida en una forma líquida y transferida a través de la línea 25 a la parte superior de la columna de destilación de alta eficiencia 6 para uso como reflujo en la columna. Se extrae energía durante la condensación parcial por intercambio de calor a partir del condensador 8 con un material disipador de calor adecuado tal como agua. La descarga de gas a alta presión 127 se dirige desde el condensador 8 hasta un precalentador 10 donde se lo calienta. La descarga de gas calentada y a alta presión 129 es dirigida a una unidad de tratamiento oxidativo 12 donde los componentes orgánicos y los subproductos en la descarga de gas calentada y a alta presión 129 son oxidados hasta compuestos más adecuados para un manejo ambiental benéfico. La descarga de gas oxidada y a alta presión 131 es dirigida hasta un expansor 14 que está conectado a un generador 16. La energía de la descarga de gas oxidada y a alta presión 131 es convertida en trabajo en el expansor 14 y tal trabajo es convertido en energía eléctrica 135 por medio del generador 16. El gas de escape 133 que sale del expansor 14 es preferiblemente tratado antes de liberarlo a la atmósfera. Tal tratamiento puede incluir depuración cáustica, para remover cualquiera de las impurezas remanentes, tales como bromo, antes de la liberación a la atmósfera. Tal tratamiento puede incluir también la remoción del agua que puede ser utilizada en otra parte en el proceso, usada en procesos relacionados, usada en otros procesos o eliminada.

En esquemas existentes de recuperación de energía, en vez de condensar parcialmente la corriente de gas a alta presión en la parte superior 123 utilizando el condensador 8, la corriente de gas de alta presión en la parte superior 123 habría sido completamente condensada y se extraería la energía durante la condensación completa por medio del intercambio de calor con un material disipador de calor adecuado. La descarga de gas a alta presión resultante de la condensación completa contendría principalmente gas nitrógeno y otros no condensables y tendría, si acaso, muy poca agua. Tal descarga de gas a alta presión resultante de la condensación completa puede ser sometida a una recuperación adicional de energía utilizando un expansor. Tal esquema de condensación completa, sin embargo, trae como resultado una recuperación de energía significativamente menor que la combinación de la recuperación de energía térmica utilizando condensación parcial y recuperación de la energía en forma de trabajo de acuerdo con esta invención. Aunque la condensación parcial trae como resultado una menor recuperación de energía a partir del proceso de extracción térmica, el incremento en la recuperación de energía a partir de la extracción de trabajo es mayor que la energía no recuperada a partir del proceso de extracción térmica. El efecto benéfico no esperado de esta invención puede ser demostrado adicionalmente con referencia a la Fig. 2, que es un ejemplo comparativo de la recuperación de energía a partir de la oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos para producir ácidos carboxílicos aromáticos, y con referencia a la Fig. 3.

En la Fig. 2, el vapor de la parte superior del reactor 111 del reactor 4 es dirigido a una columna de destilación de alta eficiencia 6 que realiza una separación de alta eficiencia del vapor de la parte superior del reactor 111. Una corriente de fondos líquidos 121 de la columna de destilación de alta eficiencia 6 es retornada al reactor 4.

En la Fig. 2, una corriente de gas a alta presión en la parte superior 223 es dirigida a un precalentador 20 donde es calentada en preparación para el tratamiento de oxidación para la destrucción de las impurezas orgánicas en la descarga de gas. La corriente calentada y a alta presión 229 es dirigida a una unidad de tratamiento para oxidación catalítica 22 donde los componentes orgánicos y los subproductos en la corriente calentada y a alta presión 223 son oxidados hasta compuestos más adecuados para un manejo ambiental benéfico. La corriente oxidada y a alta presión 231 es dirigida a un expansor 24 para la recuperación de energía y el gas de escape pobre en energía 233 sale del expansor 24. La energía de la corriente oxidada y a alta presión 231 es convertida en trabajo en el expansor 24 y tal trabajo es convertido en energía eléctrica 235 por medio del generador 26.

ES 2 328 402 T3

La Fig. 3 ilustra la recuperación sorprendentemente benéfica de energía lograda en una modalidad de esta invención en comparación con modalidades comparables de ciertos otros métodos bajo condiciones similares de proceso. Los ejemplos A, B y C representan la energía que sería recuperada a partir de un proceso de oxidación en fase líquida para convertir hidrocarburos aromáticos en ácidos carboxílicos aromáticos que tienen una estequiometría de 2 moles de oxígeno consumidas por cada mol de hidrocarburo aromático producido, en donde el reactor es operado aproximadamente a 197°C y aproximadamente 16 kg/cm², y en donde el ácido acético es utilizado como un solvente de reacción y la fase líquida es mantenida aproximadamente con 14% en peso de agua y en donde el vapor de la parte superior del reactor contiene aproximadamente 5% en peso de oxígeno. En tal proceso, se lleva a cabo una separación de alta eficiencia por parte del vapor de la parte superior del reactor de tal manera que más del 98% en peso del ácido acético presente en el vapor de la parte superior del reactor es removido para formar una corriente de gas a alta presión en la parte superior.

La Barra A representa la energía recuperada en tal proceso si la energía fuera extraída como calor utilizando condensación completa de la corriente de gas a alta presión en la parte superior y se extrajo energía adicional del trabajo sometiendo la descarga de gas a alta presión a partir de tal condensación completa (que contiene principalmente nitrógeno y otros no condensables) para una recuperación adicional de energía en la forma de trabajo utilizando un expansor. El área sombreada de la barra representa la energía recuperada en forma de trabajo a partir de la expansión, y el área no sombreada de la barra representa la energía recuperada en forma de calor utilizando un condensador.

La Barra B muestra la energía recuperada en un proceso utilizando las mismas condiciones de oxidación y una separación de alta eficiencia como la utilizada para la Barra A si la recuperación de energía fue llevada a cabo como se muestra en la Fig. 2. El proceso de la Fig. 2 no involucra recuperación de energía térmica a partir de la condensación y cuenta únicamente con la recuperación de energía en la forma de trabajo dirigiendo la corriente de gas a alta presión del a parte superior a un expansor. La Barra C representa la energía recuperada, utilizando las mismas condiciones de oxidación y de separación de alta eficiencia como las utilizadas para la Barra A, si la recuperación de energía se llevara a cabo de acuerdo con una modalidad de esta invención.

Una comparación entre las barras A y B revela una diferencia menor al 2% en la energía recuperada si el proceso se lleva a cabo de acuerdo con la Fig. 2 o utilizando un esquema de recuperación de energía que utiliza condensación completa seguida por expansión de gases no condensables. Con base en la energía recuperada en los esfuerzos del estado del arte para recuperar energía a partir del vapor de la oxidación de la parte superior del reactor de la oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos para formar ácidos carboxílicos aromáticos, un proceso llevado a cabo de acuerdo con esta invención no se habría esperado que lograra ningún incremento significativo en la energía recuperada. Sin embargo, como se muestra por medio de la Barra C, hemos encontrado sorprendentemente que esta invención puede lograr un incremento superior al 16% en recuperación de energía en comparación con la Barra A. Aunque se recupera menos energía del condensador como resultado de una condensación parcial, el incremento sorprendentemente mayor en la energía recuperada a partir del expansor trae como resultado una mayor recuperación total de energía.

La recuperación significativamente mayor de energía realizada por esta invención permite una utilización más efectiva de los recursos energéticos y reduce significativamente el consumo neto de energía para la elaboración de ácidos carboxílicos aromáticos a partir de hidrocarburos aromáticos. Además, tal recuperación significativamente mayor de energía reduce significativamente la energía neta necesaria para producir muchos compuestos químicos y poliméricos que se derivan de los ácidos carboxílicos aromáticos.

45 Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- | | | |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 55 | • US 2833816 A [0001] | • US 5200557 A [0041] [0041] |
| | • US 5103933 A [0001] | • US 4782181 A [0069] [0085] |
| | • US 3584039 A [0001] [0069] [0085] | • US 4626598 A [0069] [0085] |
| 60 | • US 4892972 A [0001] [0069] [0085] | • US 5175355 A [0069] [0083] [0085] |
| | • US 5362908 A [0001] [0085] | • US 4629715 A [0085] |
| | • US 6194607 B, Jhung [0006] | • US 5354898 A [0085] |
| 65 | • US 5112992 A, Belmonte [0006] | • US 5616792 A [0085] |

ES 2 328 402 T3

- US 5081290 A, Partenheimer [0006]
- US 5723656 A [0009]
- 5 • US 5612007 A, Abrams [0009]
- US 6504051 B, Miller [0010]
- US 5679846 A [0041] [0069]
- US 5198156 A [0089]
- US 5904423 A [0089]
- US 6852879 B [0096]
- US 2002374719 A [0096]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 328 402 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para la recuperación de energía durante la producción de ácidos carboxílicos aromáticos por medio de la oxidación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos en donde el vapor de la parte superior de la reacción contiene un solvente de reacción y se forma agua, comprendiendo el proceso las etapas de:

- 10 a) llevar a cabo una separación de alta eficiencia sobre el vapor de la parte superior de la reacción para formar al menos una corriente de gas a alta presión en la parte superior que contiene agua e impurezas aromáticas;
- b) recuperar energía térmica a partir de la corriente de gas a alta presión en la parte superior por medio de intercambio térmico con un material disipador de calor adecuado de tal manera que se forme un condensado que contiene entre un 20% en peso y un 60% en peso del agua presente en la corriente de gas a alta presión en la parte superior y se forme una descarga de gas a alta presión; y
- 15 c) recuperar energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión.

20 2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además la etapa de oxidar al menos una porción de las impurezas orgánicas sometiendo la descarga de gas a alta presión a oxidación térmica antes de recuperar la energía en la forma trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión.

25 3. El proceso de la Reivindicación 1 en donde el ácido carboxílico aromático es producido por medio de un proceso que comprende las etapas de oxidar, en una zona de reacción que contiene al menos un recipiente de reacción, hidrocarburo aromático con un gas oxidante para formar ácido carboxílico aromático en un solvente de reacción que contiene ácido monocarboxílico C₁-C₈ en presencia de un catalizador que contiene al menos un metal pesado con un peso atómico en el rango entre 23 y 178 y un promotor halógeno bajo condiciones de fase líquida a temperaturas en el rango entre 120°C y 250°C para formar un producto de ácido carboxílico aromático y un vapor de la parte superior de la reacción que contiene agua y vapores de solvente, y que comprende las etapas de:

- 30 a) llevar a cabo una separación de alta eficiencia al menos sobre una porción del vapor de la parte superior de la reacción para formar una corriente de fondos líquidos que contiene al menos 95% en peso del solvente del vapor de la parte superior de la reacción y una corriente de gas a alta presión en la parte superior que contiene al menos 50% en peso del agua de la porción removida del vapor de la parte superior de la reacción;
- b) recuperar energía en la forma de calor por medio de intercambio térmico a partir de la corriente de gas a alta presión en la parte superior con un material disipador de calor adecuado de tal manera que se forme un condensado que contiene entre un 20% en peso y un 60% en peso del agua presente en la corriente de gas a alta presión en la parte superior y se forme una descarga de gas a alta presión; y
- 35 c) recuperar energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión.

40 4. El proceso de la reivindicación 3 que comprende además la etapa de retornar al menos una porción de la corriente de fondos líquidos de la zona de reacción.

45 5. El proceso de la reivindicación 1 o la Reivindicación 3 en donde la etapa de recuperación de energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión incluye dirigir al menos una porción de la descarga de gas a alta presión hasta un expansor.

50 6. El proceso de la reivindicación 3 en donde el solvente monocarboxílico C₁-C₈ es ácido acético.

7. El proceso de la reivindicación 3 en donde al menos un metal pesado adecuado incluye cobalto y uno o más metales secundarios seleccionados del grupo que consiste de manganeso, cerio, circonio y hafnio.

55 8. El proceso de la reivindicación 7 en donde al menos un metal pesado adecuado está presente en una cantidad en el rango entre 100 ppmp y 6000 ppmp.

9. El proceso de la reivindicación 7 en donde el promotor de halógeno es un promotor de bromo.

60 10. El proceso de la reivindicación 9 en donde el promotor de bromo incluye uno o más compuestos de bromo seleccionados del grupo que consiste de Br₂, HBr, NaBr, KBr, NH₄Br, bromuro de bencilo, ácido bromo acético, ácido dibromo acético, tetrabromoetano, dibromuro de etileno, bromuro de bromoacetilo, bromoantraceno, y dibromoantraceno.

65 11. El proceso de la reivindicación 9 en donde la etapa de recuperar energía en la forma de trabajo a partir de la descarga de gas a alta presión comprende dirigir al menos una porción de la descarga de gas a alta presión a un expansor.

ES 2 328 402 T3

12. El proceso de la reivindicación 3 en donde la oxidación es llevada a cabo a una presión manométrica en el rango desde 5 hasta 40 kg/cm².
- 5 13. El proceso de la reivindicación 12 en donde el ácido carboxílico aromático es ácido tereftálico.
14. El proceso de la reivindicación 13 en donde el hidrocarburo aromático incluye para-xileno.
- 10 15. Un aparato para la recuperación eficiente de energía a partir el vapor de la parte superior de la reacción formado durante la producción de ácido carboxílico aromático por la oxidación en fase líquida de hidrocarburo aromático, comprendiendo el aparato:
- 15 a) un recipiente de reacción que tiene un orificio de purga para remover el vapor de la parte superior de la reacción;
- 16 b) un aparato de separación de alta eficiencia en comunicación fluida con el recipiente de reacción que tiene al menos una entrada de vapor para recibir el vapor de la parte superior de la reacción del recipiente de reacción, al menos una entrada de líquido para recibir líquido para contacto en contracorriente con el vapor de la parte superior de la reacción, al menos una salida de líquido para remover el líquido y al menos una salida de gas para remover una corriente de gas a alta presión en la parte superior;
- 20 c) un condensador en comunicación fluida con el aparato de separación de alta eficiencia, estando adaptado el condensador para extraer energía de la corriente de gas a alta presión en la parte superior condensando parcialmente al menos una porción de la corriente de gas a alta presión en la parte superior e intercambiando calor con un material disipador de calor; y
- 25 d) un expansor en comunicación fluida con el condensador que tiene al menos una entrada para recibir la descarga de gas que incluye agua y al menos una salida para expeler el gas de purga a una presión menor que la descarga de gas.
- 30 16. El aparato de la reivindicación 15 en donde el aparato de separación de alta eficiencia es una o más columnas de destilación de alta eficiencia.
- 35 17. El aparato de la reivindicación 16 en donde el condensador está adaptado para condensar desde un 20% en peso hasta un 60% en peso del agua presente en la corriente de gas a alta presión en la parte superior.
18. El aparato de la reivindicación 15 que comprende además una unidad de oxidación térmica en comunicación fluida con el condensador y el expansor.
- 40 19. El aparato de la reivindicación 15 en donde el condensador se adapta adicionalmente para retornar el fluido condensado desde el condensador hasta el aparato de separación de alta eficiencia.

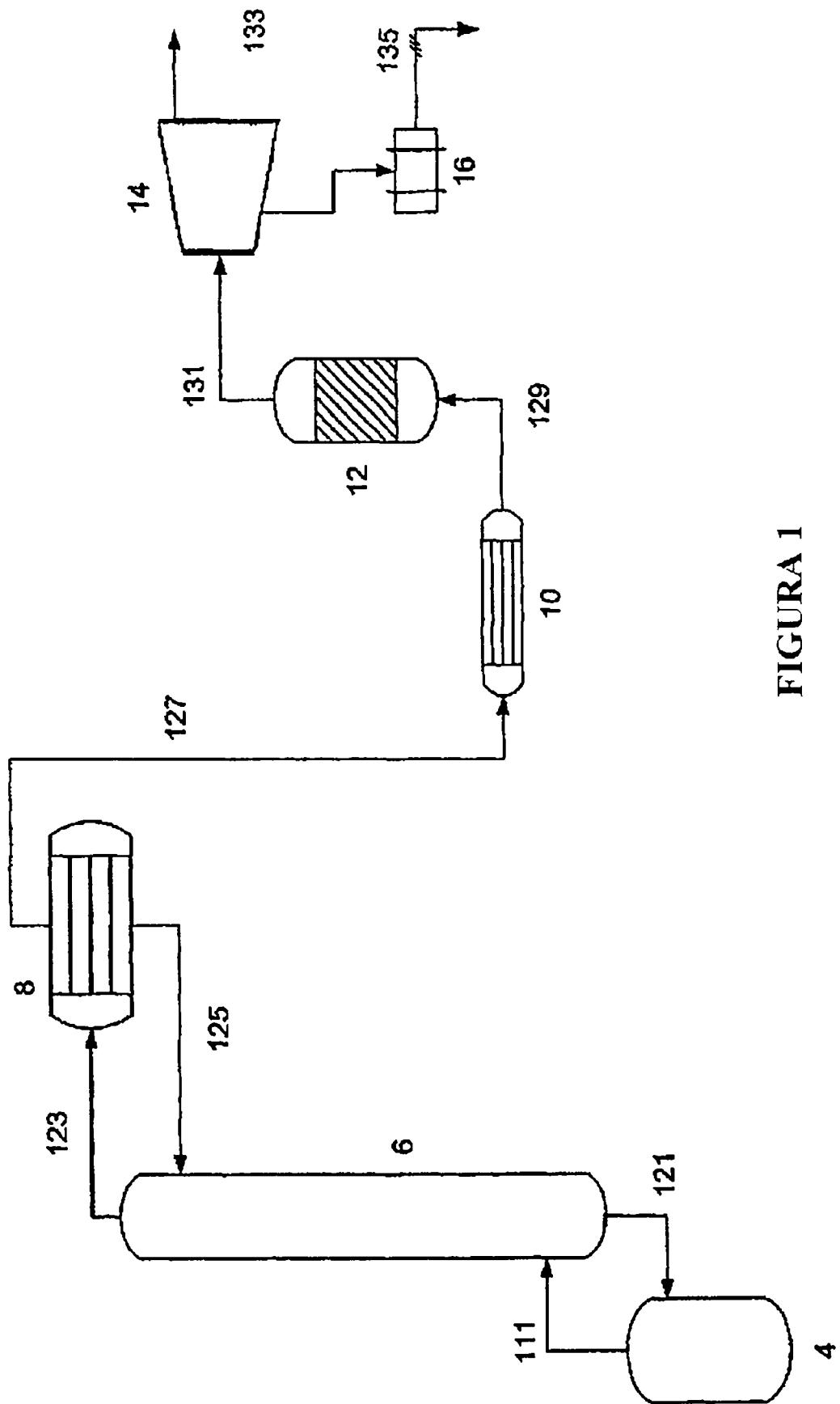
45

50

55

60

65



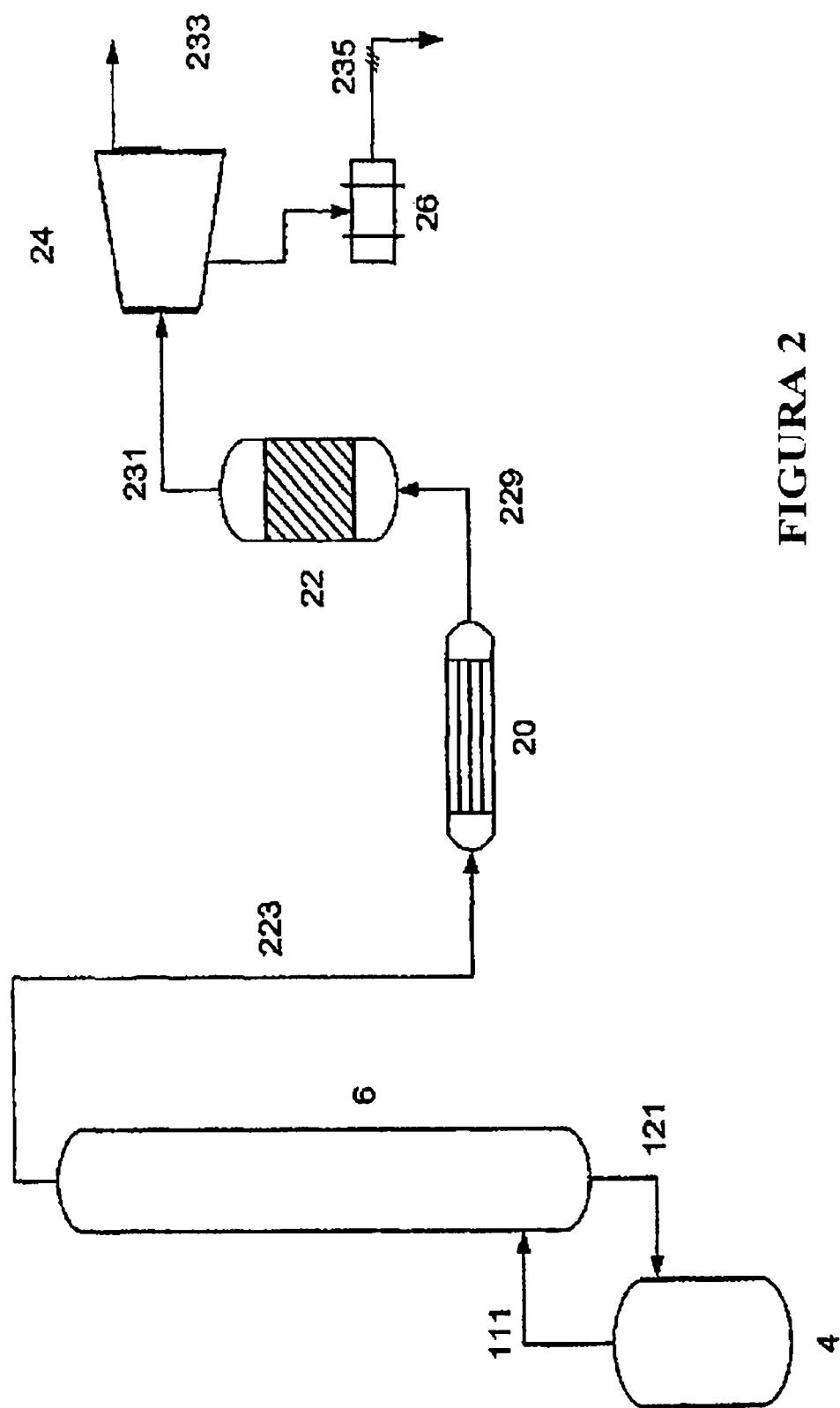


FIGURA 2

Figura 3

