



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 145 927**

51 Int. Cl.:
C07C 51/265 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **95934533 .1**
86 Fecha de presentación : **22.09.1995**
87 Número de publicación de la solicitud: **0734372**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.10.1996**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos con una eficaz recuperación de energía.**

30 Prioridad: **14.10.1994 US 323047**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.07.2000**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.03.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.03.2007**

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

72 Inventor/es: **Abrams, Kenneth, J.**

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

ES 2 145 927 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos con una eficaz recuperación de energía.

Campo de la invención

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar ácidos carboxílicos aromáticos mediante la oxidación exotérmica en fase líquida de un compuesto de alimentación aromático. Más particularmente, esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar ácidos carboxílicos aromáticos mediante oxidación exotérmica en fase líquida de un compuesto de alimentación aromático en donde se recupera de un modo eficaz la energía producida por la oxidación exotérmica. Esta invención se relaciona también con un procedimiento eficaz para el tratamiento de aguas residuales producidas durante la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos.

Antecedentes de la invención

Los ácidos carboxílicos aromáticos son compuestos químicos útiles y constituyen materias primas para una amplia variedad de artículos manufacturados. Por ejemplo, el ácido tereftálico (TA) se produce a escala mundial en cantidades que superan los 4,5 billones de kilogramos por año. Una sola planta de fabricación puede producir de 100.000 a más de 750.000 toneladas métricas de TA por año. El TA se emplea, por ejemplo, para preparar tereftalato de polietileno (PET), una materia prima para la producción de fibras de poliéster para aplicaciones textiles y de película de poliéster para aplicaciones de envasado y de recipientes. El TA se puede producir mediante la oxidación exotérmica a elevada presión de un compuesto de alimentación aromático adecuado, tal como para-xileno, en una reacción en fase líquida usando aire u otra fuente de oxígeno molecular como oxidante y catalizada por uno o más compuestos de metales pesados y uno o más compuestos promotores. Los métodos para oxidar para-xileno y otros compuestos aromáticos usando dichas oxidaciones en fase líquida son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, Saffer en la Patente US 2.833.816 describe un método para oxidar compuestos de alimentación aromáticos a sus correspondientes ácidos carboxílicos aromáticos. Un hecho común en estos procesos para la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos consiste en el uso de una reacción en fase líquida en donde se emplea un ácido carboxílico de bajo peso molecular, tal como ácido acético, como parte del disolvente de reacción. También está presente una determinada cantidad de agua en el disolvente de la reacción de oxidación e igualmente se forma agua como resultado de la reacción de oxidación. La reacción de oxidación produce también un gas de reacción que en general comprende dióxido de carbono, monóxido de carbono y que, en función del promotor usado, puede contener bromuro de metilo. Por otro lado, cuando se emplea aire como fuente de oxígeno molecular, el gas de la reacción contiene gas nitrógeno y oxígeno sin reaccionar. Aunque se pueden emplear diversos medios para controlar la temperaturas de la reacción de oxidación altamente exotérmica, generalmente resulta más conveniente disipar el calor permitiendo la vaporización del disolvente, es decir la ebullición, durante la reacción de oxidación. Por ejemplo, la EP 0 498 591 (Imperial Chemical Industries) describe un procedimiento de oxidación exotérmica en donde el disolvente va-

porizado, que habitualmente es una mezcla de agua y ácido carboxílico de bajo peso molecular, es condensado en un aparato condensador de cabeza, siendo reciclado el condensado a la mezcla de reacción. Sin embargo, dado que también está presente agua, al menos parte del condensado se dirige normalmente hacia un aparato de separación, en general una columna de destilación, para separar el agua del ácido alifático de bajo peso molecular usado como disolvente, de manera que la concentración de agua en el reactor se mantenga a nivel constante. Los gases de salida de la reacción, que no son condensados, son habitualmente ventilados o pasados a través de un oxidador para quemar los subproductos y formar un efluente aceptable desde el punto de vista medioambiental.

El gas de salida a elevada presión contiene una cantidad considerable de energía. Aunque los procesos del estado de la técnica, por ejemplo Journal A, Vol. 25(3), 1984, - "Energy Conservation at Amoco Chemicals" (J. Reumers) han utilizado, en cierto grado, parte de la energía contenida en el gas de salida pasando dicho gas a través, por ejemplo, de un expansor o turbina, los procesos del estado de la técnica no utilizaron de forma completa la energía disponible en este gas de salida a elevada presión. En los procesos anteriores, la disipación del calor de la mezcla de reacción se llevó a cabo condensando una porción del vapor de reacción de cabeza para producir vapor de agua a presión moderada. El vapor de agua a presión moderada se utilizó en parte para recuperar energía mediante una turbina de vapor de agua y una parte se utilizó para separar agua del ácido acético por destilación.

Por tanto, la técnica necesita un procedimiento mejorado para producir ácidos carboxílicos aromáticos en donde la energía generada por la reacción de oxidación a elevada presión, altamente exotérmica, pueda recuperarse de forma económica y eficaz y sirva, de hecho, como un generador neto de energía. La presente invención proporciona dicho procedimiento mejorado.

Resumen de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento continuo para la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos mediante la reacción de oxidación exotérmica en fase líquida de un compuesto de alimentación aromático, en donde se recupera de un modo eficaz la energía derivada de la reacción de oxidación exotérmica en fase líquida, caracterizado porque comprende:

(a) oxidar un compuesto de alimentación aromático (tal como para-xileno) a un ácido carboxílico aromático (por ejemplo, ácido tereftálico) en una mezcla de reacción en fase líquida que comprende agua, un ácido monocarboxílico de bajo peso molecular como disolvente, un catalizador de oxidación de metal pesado y una fuente de oxígeno molecular, a una presión de 0 a 35 kg/cm² y a una temperatura de 150 a 240°C, para producir una corriente gaseosa de cabeza a elevada presión que comprende agua, subproductos gaseosos y ácido monocarboxílico gaseoso de bajo peso molecular disolvente;

(b) dirigir la corriente gaseosa de cabeza a elevada presión a un aparato de separación de alta eficacia, para separar agua del ácido carboxílico de bajo peso molecular, de manera que al menos 95% en peso del ácido monocarboxílico de bajo peso molecular se separe de la corriente gaseosa de cabeza a elevada pre-

sión de la reacción de oxidación en fase líquida, para formar una segunda corriente de cabeza a elevada presión que comprende agua y subproductos gaseosos formador durante la reacción de oxidación; y

(c) pasar la segunda corriente de cabeza a elevada presión de la etapa (b) directa o indirectamente a un expansor para recuperar la energía de la segunda corriente de cabeza a elevada presión.

Opcionalmente, de acuerdo con la presente invención, la segunda corriente de cabeza a elevada presión que comprende agua y subproductos gaseosos formada en la etapa de separación (b), se puede tratar para recuperar materiales subproducto corrosivos y/o combustibles, antes de pasarse al aparato expansor. Por ejemplo, los materiales subproducto corrosivos y/o combustibles se pueden separar de la segunda corriente de cabeza a elevada presión que comprende agua y subproductos gaseosos, formada en la etapa de separación (b), mediante oxidación catalítica para formar un efuente gaseoso a elevada presión, antes de pasarse a un aparato expansor. Otra etapa opcional comprende dirigir el efuente a elevada presión a un pre-calentador antes de pasarse a un aparato expansor. El aparato expansor puede estar conectado a un generador eléctrico para proporcionar así un medio de recuperación de la energía.

Además de proporcionar una recuperación eficaz de la energía producida por la oxidación exotérmica del compuesto de alimentación aromático, el uso de un aparato de separación de alta eficacia (tal como una columna de destilación de alta eficacia, por ejemplo una que tenga al menos 30 platos teóricos) proporciona un medio para reciclar al reactor de oxidación el agua normalmente usada para la purificación de ácidos carboxílicos aromáticos en bruto. Dicho agua se puede reciclar como reflujo a la columna de destilación. Con ello, cualquier ácido carboxílico aromático residual presente en el agua, así como compuestos intermedios de la reacción de oxidación, se reciclan al reactor de oxidación y se recuperan como productos útiles. Igualmente, este reciclaje del agua de purificación disminuye o incluso elimina la necesidad de tratar el agua en una instalación de tratamiento de agua residuales. Por tanto, se reduce en gran medida la carga en la instalación de tratamiento de aguas residuales. De este modo, esta invención proporciona también un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos de acuerdo con las etapas (a)-(c) y que además comprende las etapas de:

(d) separar el ácido carboxílico aromático formado en la etapa (a) del licor madre de reacción producido durante la reacción de oxidación en fase líquida para formar ácido carboxílico aromático en bruto;

(e) purificar el ácido carboxílico aromático en bruto a una temperatura y presión elevadas en un disolvente de purificación que comprende agua, para formar una mezcla de ácido carboxílico aromático purificado y licor madre de purificación que comprende agua; y

(f) separar el ácido carboxílico aromático purificado del licor madre de purificación formado en la etapa (e) y reciclar al menos una porción del licor madre de purificación a la columna de destilación de alta eficacia.

La presente invención proporciona también un aparato reactor adecuado para usarse en el procedimiento antes descrito, para convertir un compuesto de alimentación aromático a un ácido carboxílico aromá-

tico mediante la oxidación en fase líquida del compuesto de alimentación aromático en una mezcla de reacción que comprende ácido acético como disolvente en la reacción y agua, y que proporciona una eficaz recuperación de la energía producida por la reacción de oxidación, cuyo aparato reactor comprende un recipiente reactor adecuado para efectuar la oxidación en fase líquida de un compuesto de alimentación aromático a una temperatura elevada, una columna de destilación de alta eficacia capaz de separar una mezcla de ácido acético y agua, de manera que el vapor que sale de la columna de destilación constituya menos de 0,5% en peso de ácido acético, y un medio para dirigir el vapor producido por la oxidación en fase líquida en el reactor hacia la columna de destilación.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra, de forma esquemática, una modalidad para llevar a cabo el procedimiento de esta invención.

Descripción detallada de la invención

En el procedimiento de esta invención, un compuesto de alimentación aromático se oxida en una mezcla de reacción de oxidación exotérmica en fase líquida a un ácido carboxílico aromático, y la energía generada por esta oxidación altamente exotérmica es recuperada y utilizada de un modo eficaz, por ejemplo, para generar electricidad u otras formas de energía útil y transmisible.

El compuesto de alimentación aromático útil en el procedimiento de esta invención es cualquier compuesto aromático que tenga sustituyentes oxidables y que puedan ser oxidados a un grupo ácido carboxílico. Por ejemplo, el sustituyente oxidable puede ser un grupo alquilo tal como un grupo metilo, etilo o isopropilo. También puede ser un grupo alquilo parcialmente oxidado tal como un grupo alcohol, un grupo aldehído o un grupo cetona. La porción aromática del compuesto de alimentación aromático puede ser un núcleo benceno o puede ser un núcleo bi- o policíclico, por ejemplo, un núcleo naftaleno. El número de sustituyentes oxidables en la porción aromática del compuesto de alimentación aromático puede ser igual al número de puntos disponibles en la porción aromática del compuesto de alimentación aromático, pero en general es menor y con preferencia es de 1 a 4, más preferentemente de 2 o 3. Así, ejemplos de compuestos de alimentación aromáticos adecuados para el procedimiento de esta invención incluyen tolueno, etilbenceno, o-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1-formil-4-metilbenceno, 1-hidroxi-metil-4-metilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1-formil-2,4-dimetilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, compuestos naftalénicos sustituidos con alquilo, hidroximetilo, formilo y acilo, tales como 2,6- y 2,7-dimetilnaftaleno, 2-acil-6-metilnaftaleno, 2-formil-6-metilnaftaleno, 2-metil-6-etilnaftaleno, 2,6-dietilnaftaleno y similares.

El para-xileno, por ejemplo, cuando se oxida produce ácido tereftálico, el meta-xileno produce ácido isoftálico y el 2,6-dimetilnaftaleno produce ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

Como se ha mencionado anteriormente, los métodos para oxidar un compuesto de alimentación aromático al correspondiente ácido carboxílico aromático, usando una reacción de oxidación en fase líquida, catalizada con metal pesado, son ya bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, la Patente US 2.833.816 de Saffer *et al.* describe tales procesos. Otros procesos son descritos en las Patentes US 3.870.754; 4.933.491;

4.950.786; y 5.292.934. Un método particularmente preferido para oxidar 2,6-dimetilnaftaleno a ácido 2,6-naftalenodicarboxílico se describe en la Patente US 5.183.933. Sin embargo, en general, los catalizadores de oxidación a base de metales pesados adecuados incluyen aquellos metales que tienen un número atómico de alrededor de 21 a 82 inclusive, preferentemente una mezcla de cobalto y manganeso. El disolvente de oxidación preferido es un ácido monocarboxílico alifático de bajo peso molecular que tiene de 2 a 6 átomos de carbono inclusive, o mezclas del mismo con agua. Preferentemente es ácido acético o mezclas de ácido acético y agua. Una temperatura de reacción de 145 a 235°C es habitual y la presión de reacción es tal que la mezcla de reacción se encuentra bajo condiciones en fase líquida. También se puede emplear un promotor tal como una cetona de bajo peso molecular que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un aldehído de bajo peso molecular que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Igualmente, se pueden emplear compuestos de bromo promotores conocidos en la técnica tales como bromuro de hidrógeno, bromo molecular, bromuro sódico y similares. También se requiere una fuente de oxígeno molecular la cual es habitualmente aire. Para la conversión de para-xileno a ácido tereftálico, la fuente de oxígeno molecular puede variar en contenido en oxígeno molecular desde aquella que contiene 10% de oxígeno molecular hasta aquella que contiene gas oxígeno. El aire es la fuente preferida de oxígeno molecular. Para evitar la formación de mezclas explosivas, el gas conteniendo oxígeno y alimentado al reactor deberá proporcionar una mezcla gas-vapor de salida que contenga de 0,5 a 8% en volumen de oxígeno (medido con respecto a una base libre de disolvente). Por ejemplo, una velocidad de alimentación del gas conteniendo oxígeno suficiente para proporcionar oxígeno en la cantidad de 1,5 a 2,8 moles por grupo metilo, proporcionará dicho 0,5-8% en volumen de oxígeno (medido respecto a una base libre de disolvente) en la mezcla gas-vapor de cabeza.

El catalizador empleado en la etapa de oxidación para producir ácido tereftálico en bruto comprenden preferentemente componentes de cobalto, manganeso y bromo y puede comprender además aceleradores conocidos en la técnica. La proporción de cobalto (calculado como cobalto elemental) en el componente de cobalto del catalizador respecto al p-xileno en la oxidación en fase líquida es adecuadamente del orden de 0,2 a 10 átomos-miligramo (mga) por molgramo de p-xileno. La proporción de manganeso (calculado como manganeso elemental) en el componente de manganeso del catalizador con respecto al cobalto (calculado como cobalto elemental) en el componente de cobalto del catalizador en la oxidación en fase líquida es adecuadamente del orden de 0,2 a 10 (mga por mga) de cobalto. La relación en peso de bromo (calculado como bromo elemental) en el componente de bromo del catalizador con respecto al total de cobalto y manganeso (calculados como cobalto y manganeso elementales) en los componentes de cobalto y manganeso del catalizador en la oxidación en fase líquida es adecuadamente del orden de 0,2 a 1,5 mg (mga por mga) del total de cobalto y manganeso.

Cada uno de los componentes de cobalto y manganeso se puede proporcionar en cualquiera de sus formas iónicas o combinadas ya conocidas y que proporciona forma solubles de cobalto, manganeso y bromo

en el disolvente en el reactor. Por ejemplo, cuando el disolvente es un medio de ácido acético, se puede emplear cobalto y/o carbonato de manganeso, acetato tetrahidratado y/o bromo. La relación en átomos-miligramo de 0,2:1 a 1,5:1 de bromo a total de cobalto y manganeso es proporcionada por una fuente adecuada de bromo. Dichas fuentes de bromo incluyen bromo elemental (Br_2) o bromo iónico (por ejemplo HBr , NaBr , KBr , NH_4Br , etc) o bromuros orgánicos que son conocidos por proporcionar iones bromuro a la temperatura operativa de la oxidación (por ejemplo, bromuro de bencilo, ácido mono- y di-bromoacético, bromuro de bromoacetilo, tetrabromoetano, dibromuro de etileno, etc). El bromo total en bromo molecular y bromuro iónico se emplea para determinar si se cumple a satisfacción la relación en átomos-miligramo de 0,2:1 a 1,5:1 de bromo elemental a total de cobalto y manganeso. El ión bromo liberado de los bromuros orgánicos en las condiciones operativas de oxidación puede determinarse fácilmente por cualquier medio analítico conocido.

Para la oxidación de para-xileno a ácido tereftálico, la presión mínima a la cual se mantiene el reactor de oxidación es habitualmente aquella presión que mantendrá una fase líquida sustancial del p-xileno y del disolvente. Cuando el disolvente es una mezcla de ácido acético y agua, presiones relativas de reacción adecuadas en el reactor de oxidación son del orden de 0 a 35 kg/cm^2 , generalmente de 10 a 20 kg/cm^2 . La gama de temperaturas dentro del reactor de oxidación es en general de 120°C, con preferencia de 150 a 240°C, preferentemente a 230°C. El tiempo de residencia del disolvente en el reactor de oxidación es en general de 20 a 150 minutos y con preferencia de 30 a 120 minutos.

Las condiciones del procedimiento descritas anteriormente para oxidar para-xileno a ácido tereftálico, pueden ser utilizadas también para oxidar meta-xileno a ácido isoftálico.

Para la oxidación de 2,6-dimetilnaftaleno a ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, la relación en peso de ácido monocarboxílico disolvente a 2,6-dimetilnaftaleno es con preferencia de 2:1 a 12:1, la relación en mga de manganeso a cobalto es de 5:1 a 0,3:1, la relación en mga de bromo al total de cobalto y manganeso es de 0,3:1 a 0,8:1 y el total de cobalto y manganeso, calculados como cobalto elemental y manganeso elemental, es de por lo menos 0,40% en peso basado en el peso del disolvente, y la temperatura de la reacción de oxidación es de 185 a 220°C. El ácido acético es el disolvente más adecuado para la oxidación de 2,6-dimetilnaftaleno.

El recipiente reactor usado para llevar a cabo la oxidación en fase líquida del compuesto de alimentación aromático al ácido carboxílico aromático es cualquier recipiente reactor que esté diseñado para operar en las condiciones de reacción usadas para la reacción de oxidación en fase líquida. Normalmente, estos reactores están contruidos en un material inerte tal como titanio, o bien están revestidos con un material inerte tal como cristal o titanio. Si la reacción de oxidación se efectúa a una presión elevada, el reactor debe estar construido también para soportar las presiones usadas en la reacción de oxidación. El reactor puede estar equipado igualmente con uno o más agitadores. En general, el reactor es de diseño cilíndrico y está situado de forma vertical.

Como se ha indicado anteriormente, el calor ge-

nerado durante la oxidación en fase líquida se disipa permitiendo que el disolvente de reacción se vaporice de la mezcla de reacción junto con el agua presente en la mezcla de reacción. Dado que la temperatura a la cual hierve un líquido está relacionada con la presión, la temperatura de la reacción de oxidación puede ser controlada regulando la presión de reacción. A una presión de reacción de 7 a 21 kg/cm², la temperatura de la mezcla de reacción, usando ácido acético como disolvente, y el vapor producido a partir de la misma, es de 170 a 210°C. De este modo, el vapor a elevada temperatura y alta presión, generado por la reacción de oxidación en fase líquida, constituye una fuente considerable de energía, en particular cuando se tiene en cuenta la cantidad producida de dicho vapor en una planta comercial a gran escala que produce de 200.000 a 750.000 toneladas métricas de ácido carboxílico aromático por año.

En el procedimiento de esta invención, el disolvente de reacción vaporizado se dirige a un aparato, tal como una columna de destilación de alta eficacia, que puede separar el disolvente, normalmente ácido carboxílico alifático de bajo peso molecular, del agua producida durante la reacción de oxidación. Por motivos que se describirán más adelante, el aparato usado para separar el agua del disolvente debe ser capaz de efectuar una separación tal que se separe al menos el 95%, más preferentemente el 98% y más particularmente al menos el 99% en peso del ácido carboxílico disolvente de bajo peso molecular presente en la corriente en forma de vapor procedente de la reacción de oxidación. De este modo, la corriente gaseosa que sale del aparato de separación tiene un nivel muy bajo de disolvente de reacción y, salvo los óxidos de carbono, gas nitrógeno y oxígeno y cualquier otro subproducto, está constituida principalmente por una corriente de alta presión. Por ejemplo, cuando el disolvente de reacción es un ácido carboxílico de bajo peso molecular, tal como ácido acético, el vapor que entra en el aparato de separación comprende una mezcla de ácido acético y agua, en donde la relación en peso de ácido acético a agua es de 20:1 a 3:1, y el vapor que sale del aparato de separación contiene en general menos de 0,5% en peso de ácido acético, más preferentemente menos de 0,1% en peso de ácido acético y más preferentemente menos de 0,05% en peso de ácido acético.

Aunque el aparato usado para efectuar esta separación puede ser cualquier aparato que pueda separar agua del disolvente de reacción, el aparato o medio preferido para llevar a cabo dicha separación es una columna de destilación, con preferencia una columna de destilación de alta eficacia. Se puede utilizar cualquier columna de destilación de alta eficacia; sin embargo, las columnas de destilación preferibles son aquellas que contienen un relleno de alta eficacia, tal como Koch Flexipac y similares o que contienen platos del tipo de válvula de tamiz o del tipo de campana de burbujeo. Preferentemente, la columna de destilación tiene al menos 30 platos teóricos, más preferentemente al menos 50 platos teóricos. La columna de destilación debe ser capaz de efectuar una separación tal que se separe al menos el 95%, más preferentemente el 98% y más particularmente al menos el 99% en peso del ácido carboxílico disolvente de bajo peso molecular presente en la corriente de cabeza de vapor de la reacción de oxidación. Como se ha indicado anteriormente, en dichas corrientes de cabeza, la re-

lación del ácido monocarboxílico de bajo peso molecular, tal como ácido acético, al agua, en peso, es en general de 20:1 a 2:1.

Con preferencia, el aparato de separación está diseñado para separar el disolvente de reacción del agua a presión elevada. El aparato de separación se hace funcionar preferentemente a una presión igual o ligeramente inferior a la presión de la reacción de oxidación en fase líquida.

Se puede usar cualquier medio para dirigir el vapor producido por la reacción de oxidación en fase líquida al aparato de separación. Por ejemplo, se pueden utilizar tuberías u otros conductos adecuados. Además, el aparato de separación, tal como una columna de destilación, puede estar conectado directamente con el recipiente reactor usado para llevar a cabo la reacción de oxidación en fase líquida.

De este modo, el vapor producido por la reacción de oxidación en fase líquida, junto con cualesquiera gases subproductos formados como resultado de la oxidación, cualesquiera óxidos de carbono formados durante la oxidación y gas nitrógeno, en este último caso cuando se utilice aire como fuente de oxígeno molecular, se pasan a través del aparato de separación para separar la mayor parte del disolvente de reacción. Por tanto, el gas que sale del aparato de separación comprende generalmente agua (vapor de agua), óxidos de carbono, gas nitrógeno, cualquier oxígeno molecular no consumido y subproductos de la reacción de oxidación tal como bromuro de metilo. De manera importante, el gas que sale del aparato de separación se encuentra todavía a una presión elevada y, por tanto, constituye una valiosa fuente de energía. Si bien este gas de salida del aparato de separación puede ser enviado a un medio para recuperar energía, por ejemplo un aparato expansor, es preferible separar primeramente los materiales subproducto corrosivos y/o combustibles del gas de salida a elevada presión antes de dirigirlo al aparato expansor o a otro medio recuperador de energía. Aunque resulta adecuado cualquier medio para separar materiales combustibles del gas de salida, por ejemplo, un oxidador térmico, un método preferido consiste en utilizar un aparato de oxidación catalítica en donde el gas de salida se pone en contacto con un material catalítico adecuado a elevada temperatura y alta presión, en presencia de aire u otra fuente de oxígeno molecular, y los materiales subproducto corrosivos y combustibles presentes en el gas de salida son oxidados catalíticamente a materiales compatibles desde el punto de vista medioambiental. Dicha unidad de oxidación catalítica puede reducir o eliminar, a través de la oxidación, cualquier disolvente de reacción de oxidación residual presente en el gas de salida, y puede oxidar un subproducto tal como bromuro de metilo. Sin embargo, en el método de esta invención, el aparato de separación usado separa la mayor parte del disolvente de reacción del gas de salida de la reacción. Por tanto, el gas de salida que entra en el aparato de oxidación catalítica del gas de salida tiene un bajo nivel de disolvente de reacción, de manera que la carga en la unidad de oxidación catalítica es pequeña. Una elevada carga de disolvente de reacción en la unidad de oxidación catalítica del gas de salida se traduciría de otro modo en una subida de temperatura excesivamente grande en la unidad de oxidación catalítica. Además, la combustión del disolvente de reacción constituiría una gran pérdida económica dado que es deseable conservar y re-

ciclar la mayor cantidad posible del disolvente de la reacción de oxidación. En general, el efluente de la unidad de oxidación catalítica se dirige a un lavador para eliminar cualquier material inorgánico ácido tales como bromo y bromuro de hidrógeno. El bromo y el bromuro de hidrógeno se formarán mediante la oxidación catalítica de bromuro de metilo. Los catalizadores de oxidación para la oxidación de tales gases de salida son suministrados, por ejemplo, por Engelhard Corp. o AlliedSignal Inc.

El efluente gaseoso a elevada presión procedente de la unidad de oxidación catalítica y del lavador se dirige preferentemente a un precalentador para elevar la temperatura del gas de salida y convertir así cualquier agua condensada que pueda estar presente a vapor de agua. La corriente gaseosa seca a elevada presión que sale del precalentador se dirige a un aparato expansor o a otro medio para recuperar energía de la corriente gaseosa a elevada presión.

El medio de recuperación de energía del gas de salida a elevada presión, por ejemplo un aparato expansor, está conectado adecuadamente con un generador eléctrico y/u otra instalación que requiera trabajo mecánico, tal como un compresor. La energía eléctrica producida por un generador puede ser usada para accionar la instalación usada en la planta de producción del ácido carboxílico aromático, por ejemplo, se puede emplear para hacer funcionar los compresores destinados a incorporar aire a la reacción de oxidación en fase líquida, y cualquier exceso de energía eléctrica puede ser transmitida a una central de energía eléctrica local. Para la producción de ácido tereftálico a partir de un material de alimentación de para-xileno, la cantidad de energía recuperada en el procedimiento de esta invención es de por lo menos 0,3 y más preferentemente de por lo menos 0,35 kilovatios-hora por 0,454 kg de ácido tereftálico producido.

Después de salir del aparato expansor, el gas de salida se condensa y el agua resultante resulta de utilidad en otros procesos dentro de la planta de producción. Este agua es de una pureza relativamente alta y solo contiene una pequeña cantidad de gases disueltos. Por ejemplo, el agua condensada se puede emplear como reflujo para una columna de destilación usada como aparato de separación de alta eficacia. El agua producida por la condensación del gas de salida se puede emplear también como disolvente para una etapa de purificación en donde el ácido carboxílico aromático en bruto se trata para formar un ácido carboxílico aromático puro. De este modo, el agua formada por la condensación del gas de salida de la reacción se puede emplear como disolvente de recristalización o como disolvente para llevar a cabo uno o más tratamientos químicos y/o físicos para el ácido carboxílico aromático en bruto. Uno de tales procesos de purificación comprende poner en contacto una solución o lechada acuosa del ácido carboxílico aromático en bruto con hidrógeno a una temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador de hidrogenación. Dicho procedimiento se describe en la Patente US 3.584.039 de Meyer. Empleando la purificación de ácido tereftálico como un ejemplo, este procedimiento de purificación se efectúa a una temperatura y presión elevadas en un lecho catalítico fijo. Se pueden emplear reactores tanto de flujo descendente como ascendente. El ácido tereftálico en bruto a purificar se disuelve en agua o en una mezcla de agua y algún otro disolvente polar tal como un ácido

carboxílico alifático C₁-C₄.

La temperatura del reactor, y por tanto la temperatura de la solución de ácido tereftálico durante la purificación, puede ser del orden de 100 a 350°C. Con preferencia, las temperaturas son de 275 a 300°C.

Las condiciones de presión en el reactor dependen principalmente de la temperatura a la cual se efectúe el procedimiento de purificación. En tanto en cuanto que las temperaturas a las cuales se pueden disolver cantidades prácticas del ácido tereftálico impuro son sustancialmente superiores al punto de ebullición normal del disolvente, las presiones del procedimiento son por necesidad considerablemente superiores a la presión atmosférica, para mantener así las soluciones acuosas en fase líquida. En general, la presión del reactor durante la hidrogenación puede ser de 1378 a 10335 kPa (200 a 1500 psig) y normalmente de 6201 a 8268 kPa (900 a 1200 psig). La presión parcial de hidrógeno es en general de 206,7 a 1378 kPa (30 a 200 psig).

El catalizador usado para esta etapa de purificación comprende uno o más metales de hidrogenación activos tales como rutenio, rodio, paladio o platino sobre un soporte adecuado tal como carbono o titanía. Un soporte adecuado es un carbón activo, derivado normalmente de carbón vegetal de coco en forma de gránulos que tienen un área superficial de 600 a 1500 m²/g. La carga de metal sobre el soporte es adecuadamente de 0,01 a 2% en peso. Materiales adecuados para preparar ácidos carboxílicos aromáticos puros a partir de ácidos carboxílicos aromáticos en bruto se describen en la Patente US 5.256.817 de Sikkenga *et al.* y en la solicitud de Patente US 029.037, presentada el 10 de Marzo de 1993, a nombre de Schroeder *et al.*

Después de pasar a través del reactor para purificar el ácido carboxílico aromático, la solución de ácido aromático en disolvente acuoso se enfría para precipitar el ácido carboxílico aromático puro. La temperatura a la cual se enfría la solución es tal que cristaliza la mayor parte del ácido carboxílico aromático puro. El ácido carboxílico aromático puro cristalizado se separa del licor madre acuoso usando un dispositivo de separación sólido-líquido adecuado tal como una centrífuga o un filtro. La torta de ácido carboxílico aromático puro puede ser lavada con agua pura, secada y enviada a almacenamiento o puede ser envasada y transportada.

El licor madre acuoso separado por la centrífuga o filtro contiene un número de impurezas, productos intermedios de la reacción y contiene también ácido carboxílico aromático suspendido y disuelto. En los procesos anteriores, esta corriente se enviaba a una instalación de tratamiento de residuos. Sin embargo, en el procedimiento de esta invención, una parte principal de este licor madre puede desviarse hacia el aparato de separación usado para separar el disolvente de reacción de oxidación del agua producida durante la reacción de oxidación. Así, las impurezas, productos intermedios de la reacción y producto ácido carboxílico aromático se reciclan a la mezcla de reacción de oxidación. Las impurezas son oxidadas adicionalmente, los productos intermedios son convertidos a productos útiles y el ácido carboxílico aromático se recicla para su recuperación. Dicho reciclo del licor madre de la reacción de hidrogenación es particularmente útil cuando el aparato de separación usado para separar agua del disolvente de la reacción de oxida-

ción es una columna de destilación. El licor madre acuoso reciclado que se retorna a la columna de destilación no solo sirve como reflujo para la columna, sino que sirve también como un método eficaz para añadir el licor madre del procedimiento de purificación a la mezcla de reacción de oxidación. De este modo, el procedimiento de esta invención contempla la eliminación de una corriente de productos residuales importante, cuya corriente ha sido en otros casos enviada a una instalación de tratamiento de residuos. Antes del reciclo de la corriente de licor madre a la columna de destilación, dicha corriente puede ser tratada para separar cualquier materia suspendida, si está presente. Por ejemplo, se puede someter a filtración o centrifugado, o bien puede pasarse a través de un hidrociclón para separar materia suspendida. Antes de dicho tratamiento para separar la materia suspendida, el licor madre puede ser tratado, por ejemplo, por enfriamiento, para separar compuestos disueltos que de otro modo podrían ensuciar la columna de destilación.

Descripción detallada del dibujo

La Figura 1 muestra de forma esquemática una modalidad preferida para llevar a cabo el procedimiento de esta invención. En un reactor de oxidación agitado 10 se hace reaccionar para-xileno con aire en presencia de ácido acético y agua como disolvente de la oxidación, cobalto y manganeso como metales de oxidación y uno o más compuestos de bromo, tal como bromuro de hidrógeno, como promotores de la oxidación. La reacción de oxidación se efectúa a una temperatura de 170 a 210°C y a una presión de 7 a 21 kg/cm². El calor generado por la reacción de oxidación exotérmica causa la ebullición del disolvente del reactor. El disolvente vaporizado junto con subproductos gaseosos, óxidos de carbono, nitrógeno procedente del aire cargado a la reacción de oxidación, y oxígeno sin reaccionar, pasan a través de la tubería 12 y se dirigen a la columna de destilación a elevada presión 20 que tiene 45 platos teóricos. En la torre de destilación, el ácido acético disolvente se separa del gas de cabeza o de salida de la reacción. La columna de destilación está construida y operada de tal manera que al menos el 99% del ácido acético se separa del gas de cabeza. El ácido acético disolvente de la cola de la columna de destilación se dirige hacia el tambor de compensación 30 a través de la tubería 25. Desde el tambor de compensación 30, el ácido acético disolvente, que puede contener algo de agua, se retorna al reactor 10 a través de la tubería 35. La cantidad de disolvente retornado se controla de manera que se mantenga la cantidad adecuada de disolvente de reacción en el reactor de oxidación.

El gas de cabeza o de salida de la reacción, que sale por la parte superior de la torre de destilación 20 a través de la tubería 38, contiene menos de 0,1% en peso de ácido acético, y está constituido principalmente por agua (vapor de agua), pero contiene también nitrógeno, óxidos de carbono, oxígeno sin reaccionar y subproductos gaseosos de la oxidación, tal como bromuro de metilo. El gas de salida de la tubería 38 se trata en una unidad de oxidación catalítica 40 en donde se oxidan catalíticamente subproductos tales como bromuro de metilo y cualquier ácido acético residual presente en el gas de salida. La unidad de oxidación catalítica 40 está equipada también con un lavador acuoso para separar cualquier bromo presente en el gas de salida que sale de la unidad de oxidación catalítica. En el caso de que el ácido acético no se separe

de un modo eficaz del gas de cabeza de la reacción de oxidación, tendrá que ser oxidado en la unidad de oxidación catalítica lo cual se traducirá en una pérdida económica. El gas de salida que sale de la unidad de oxidación catalítica 40 se dirige a la tubería 42. Una porción del gas de salida de la tubería 42 se dirige a la tubería 43 y luego al condensador 45 en donde se condensa agua del gas de salida. El gas de salida enfriado se dirige a un tambor purgador 50 a través de la tubería 46. El gas agotado en agua sale del procedimiento a través de la tubería 51. El agua del tambor purgador 50 se dirige al recipiente de lechada PTA 110.

El gas de salida, constituido principalmente por agua, de la tubería 42 se dirige al precalentador 60 a través de la tubería 65. En el precalentador 60, el gas de salida se calienta a una temperatura de 200 a 235°C aproximadamente y durante un tiempo suficiente para evitar la condensación del gas de salida del reactor agotado en ácido acético en el aparato expansor 70. El gas de salida precalentado del reactor entra en el aparato expansor 70 a través de la tubería 65. El aparato expansor 70, que recupera energía del gas de salida del reactor, acciona al compresor 75 el cual suministra aire comprimido al reactor de oxidación 10 a través de la tubería 76. El aparato expansor 75 acciona también al generador eléctrico 80 que suministra energía eléctrica para utilizarse dentro de la planta de producción de TA y a la central eléctrica local.

El gas de salida expandido del reactor sale del aparato expansor 70 a través de la tubería 72 y entra en el condensador 90 en donde se condensa el agua del gas de salida expandido. El agua condensada procedente del condensador 90 se dirige al tambor de reflujo 100 a través de la tubería 92. El agua del tambor 100 se dirige a la columna de destilación a elevada presión 20 a través de las tuberías 102 y 200. Dicho agua retornada a la columna sirve como reflujo para la columna. El agua del tambor 100 se dirige también al recipiente de lechada de PTA 110 a través de la tubería 105.

Una lechada de mezcla de reacción que comprende ácido tereftálico en bruto, agua, ácido acético, metales catalíticos, productos intermedios de la reacción de oxidación y subproductos, sale del reactor de oxidación 10 a través de la tubería 115 y se dirige al recipiente 120 en donde se reduce la temperatura de la mezcla de reacción de oxidación para cristalizar el ácido tereftálico disuelto. El recipiente 120 está equipado opcionalmente con un pulverizador de aire para continuar la reacción de oxidación. Los gases de cabeza del recipiente 120 se dirigen a la columna de destilación a elevada presión 20 que tiene 45 platos teóricos aproximadamente, a través de la tubería 125. La lechada de la reacción de oxidación del recipiente 120 se dirige al recipiente 130 a través de la tubería 128 en donde se presenta un enfriamiento y cristalización adicionales de ácido tereftálico. La lechada de mezcla de reacción de oxidación del recipiente 130 entra en el aparato de separación 135 a través de la tubería 132. El aparato de separación 135 consiste normalmente en una o más centrifugas o filtros. En el aparato de separación 135, el ácido tereftálico en bruto se separa del licor madre de la reacción de oxidación. El licor madre de la reacción de oxidación sale del aparato de separación 135 a través de la tubería 138 y entra en el tambor del licor madre 140. Una porción principal del licor madre que contiene catalizador y ácido acético se recicla al reactor de oxidación 10 a través de la línea 145. La otra porción del licor madre se envía

al separador 150 a través de la tubería 148 en donde se separa ácido acético y se dirige al recipiente 130 a través de la línea 152. El producto de cola del separador 150 se envía hacia el punto de residuos a través de la tubería 154.

Una lechada de ácido tereftálico en bruto y agua procedente del tambor de lechada de PTA 110 se dirige al reactor de hidrogenación 160 a través de la tubería 158. En el reactor 160, el ácido tereftálico en bruto disuelto en agua se trata con hidrógeno a una temperatura elevada, por ejemplo de 260 a 290°C aproximadamente, y también a presión elevada, para purificar el ácido tereftálico en bruto, por ejemplo, reduciendo los niveles de 4-carboxibenzaldehído. La mezcla de reacción del reactor de hidrogenación 160 entra en el recipiente de cristalización 170 a través de la tubería 165. La lecha de ácido tereftálico puro y agua formada en el recipiente 170 se dirige al aparato de separación 180 a través de la tubería 175. El ácido tereftálico puro sale del aparato de separación 180 a

través de la tubería 190. El aparato de separación 180 consiste generalmente en una centrífuga o en un filtro de vacío rotativo. El licor madre del aparato de separación 180 que comprende agua, ácido tereftálico puro disuelto y suspendido y diversos productos intermedios y subproductos, se recicla a la parte superior de la columna de destilación a elevada presión 20 a través de la tubería 200. El retorno del licor madre del aparato de separación 180 a la columna de destilación a elevada presión 20 permite el reciclo de los compuestos intermedios y subproductos del licor madre al reactor de oxidación en donde son oxidados o convertidos a ácido tereftálico, proporciona también el reciclo de ácido tereftálico valioso que de otro modo se enviaría a una instalación de tratamiento de residuos o que haría necesario procedimientos costosos para su recuperación, y elimina la necesidad de tratar grandes volúmenes de aguas residuales en instalaciones de tratamiento de residuos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos mediante la reacción de oxidación exotérmica en fase líquida de un compuesto de alimentación aromático, en donde se recupera de un modo eficaz la energía derivada de la reacción de oxidación exotérmica en fase líquida, **caracterizado** porque comprende:

a) oxidar un compuesto de alimentación aromático a un ácido carboxílico aromático en una mezcla de reacción en fase líquida que comprende agua, un ácido monocarboxílico de bajo peso molecular como disolvente, un catalizador de oxidación de metal pesado y una fuente de oxígeno molecular, a una presión de 0 a 35 kg/cm² y a una temperatura de 150 a 240°C para producir una corriente gaseosa de cabeza a elevada presión que comprende agua, subproductos gaseosos y ácido monocarboxílico gaseoso de bajo peso molecular disolvente;

b) dirigir la corriente gaseosa de cabeza a elevada presión a un aparato de separación de alta eficacia, para separar agua del ácido carboxílico de bajo peso molecular, de manera que al menos 95% en peso del ácido monocarboxílico de bajo peso molecular se separa de la corriente gaseosa de cabeza a elevada presión de la reacción de oxidación en fase líquida, para formar una segunda corriente de cabeza a elevada presión que comprende agua y subproductos gaseosos formados durante la reacción de oxidación; y

c) pasar la segunda corriente de cabeza a elevada presión de la etapa (b) directa o indirectamente a un expansor para recuperar la energía de la segunda corriente de cabeza a elevada presión.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el aparato de separación de alta eficacia es una columna de destilación de alta eficacia que tiene al menos 30 platos teóricos.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la segunda corriente de cabeza a elevada presión que comprende agua y subproductos gaseosos, formada en la etapa de separación (b), se trata para separar materiales subproducto corrosivos y/o combustibles, antes de pasarse a un aparato expansor.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque los materiales subproducto corrosivos y/o combustibles se separan de la segunda corriente de cabeza a elevada presión que comprende agua y subproductos gaseosos, formada en la etapa de separación (b), mediante oxidación catalítica para formar un efluente gaseoso a elevada presión, antes de pasarse a un aparato expansor.

5. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el efluente gaseoso a elevada presión se dirige a un pre-calentador antes de pasarse a un aparato expansor.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el aparato expansor está conectado a un generador

eléctrico.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el compuesto de alimentación aromático es para-xileno y el ácido carboxílico aromático es ácido tereftálico.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende además las etapas de:

d) separar el ácido carboxílico aromático formado en la etapa (a) del licor madre de reacción producido durante la reacción de oxidación en fase líquida para formar ácido carboxílico aromático en bruto;

e) purificar el ácido carboxílico aromático en bruto a una temperatura y presión elevadas en un disolvente de purificación que comprende agua, para formar una mezcla de ácido carboxílico aromático purificado y licor madre de purificación que comprende agua; y

f) separar el ácido carboxílico aromático purificado del licor madre de purificación formado en la etapa (e) y reciclar al menos una porción del licor madre de purificación a la columna de destilación de alta eficacia.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto de alimentación aromático es para-xileno y el ácido carboxílico aromático es ácido tereftálico.

10. Un aparato reactor adecuado para usarse en el procedimiento de la reivindicación 1 para convertir un compuesto de alimentación aromático a un ácido carboxílico aromático mediante la oxidación en fase líquida del compuesto de alimentación aromático en una mezcla de reacción que comprende ácido acético como disolvente de reacción y agua, y que proporciona una eficaz recuperación de la energía producida por la reacción de oxidación, **caracterizado** porque comprende:

- un recipiente reactor adecuado para efectuar la oxidación en fase líquida de un compuesto de alimentación aromático a una temperatura elevada;

- una columna de destilación de alta eficacia capaz de separar una mezcla de ácido acético y agua, de manera que el vapor que sale de la columna de destilación constituya menos de 0,5% en peso aproximadamente de ácido acético; y

- un medio para dirigir el vapor producido por la oxidación en fase líquida en el reactor hacia la columna de destilación.

11. Un aparato reactor según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la columna de destilación es capaz de separar ácido acético del agua, de manera que se separe y no esté presente en el efluente de la parte superior de la columna de destilación, al menos el 99% en peso del ácido acético presente en una mezcla de ácido acético y agua alimentada a la columna de destilación.

12. Un aparato reactor según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque comprende además un generador eléctrico conectado al expansor.

