



(22) Data de Depósito: 28/02/2007
(43) Data da Publicação: 08/01/2013
(RPI 2192)



(51) Int.Cl.:
C07C 51/265
C07C 63/26
B01J 27/128
C07B 61/00

(87) Publicação Internacional: WO 2008/105087de
04/09/2008

[illegible]

“PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO AROMÁTICO BRUTO, E DE UM ÁCIDO DICARBOXÍLICO AROMÁTICO BRUTO”

Campo Técnico

5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de um ácido dicarboxílico aromático bruto, que é preferido para a purificação por hidrogenação, mediante a produção de um ácido dicarboxílico aromático altamente purificado através da condução da purificação por hidrogenação, após a produção de um ácido dicarboxílico aromático bruto através de
10 oxidação em fase líquida de um hidrocarboneto dialquil aromático com um gás contendo oxigênio.

 De um modo particular, no processo para a produção do ácido dicarboxílico aromático através de oxidação em fase líquida, ele refere-se a uma composição de um catalisador de oxidação em fase líquida e a condições
15 de reação, capazes de produção um ácido dicarboxílico aromático bruto, de um modo eficiente, através de oxidação em fase líquida, ao mesmo tempo em que é produzido o desempenho de um catalisador de hidrogenação mediante a condução da purificação por hidrogenação sob a forma de uma solução de ácido dicarboxílico aromático bruta, produzida de um modo mais econômico.

20 **Fundamentos da Técnica**

 Um processo para a produção de um ácido dicarboxílico aromático a partir de um hidrocarboneto dialquil aromático como o material de partida, tal que p- xileno ou m- xileno, através da condução da oxidação em fase líquida com um gás contendo oxigênio, mediante a presença de um
25 catalisador que compreende cobalto (Co), manganês (Mn), e bromo (Br) em um solvente ácido acético, que tenha sido praticado industrialmente em larga escala, junto com o aumento no uso aplicativo.

 Como o ácido dicarboxílico aromático produzido pelo referido processo inclui produtos de reação de oxidação intermediários, tais que 4-

carbóxi-benzaldeído (4-CBA) e 3-carbóxi-benzaldeído (3-CBA), e materiais coloridos, tais que difenilas e fluorenonas, o ácido dicarboxílico aromático é dissolvido em água, e a reação de hidrogenação é produzida através de um catalisador de metal nobre suportado em carbono, de um modo a remover ou a diminuir o conteúdo de impurezas, formadas em um ácido dicarboxílico aromático purificado e provido como o material de partida de poliésteres aromáticos.

Este processo é um método de conversão do produto intermediário e do material colorido, que são considerados como sendo desvantajosos para a produção de poliésteres aromáticos, tais que para o uso em fibras, em um material facilmente solúvel em água, através de uma reação de hidrogenação e então remoção das impurezas hidrogenadas, ao mesmo tempo em que estes são dissolvidos, à medida em que estão em um solvente aquoso, mediante a cristalização e a recuperação do ácido dicarboxílico aromático.

Por um outro lado, os estudos quanto às condições de reação e a composição do catalisador em uma reação de oxidação em fase líquida com um gás contendo oxigênio no solvente ácido acético foram conduzidas até o momento, de um modo a prover um ácido dicarboxílico aromático altamente puro, capaz de polimerização direta com glicóis, sem um estágio de purificação através da reação de hidrogenação em um estágio subsequente.

Como mostrado no Documento de Patente 1 (JP- B N° Sho 45- 36732), Documento de Patente 2 (JP- B N° Sho 53- 30700), Documento de Patente 3 (JP- B N° Sho 56- 21015), eles constituem métodos conduzidos, até o momento, de um modo a aperfeiçoar a temperatura de reação e a composição do catalisador na reação de oxidação, e de um modo a produzir um ácido dicarboxílico aromático altamente puro com menos conteúdo de aldeído do ácido monocarboxílico aromático, tal que (4-CBA) e materiais coloridos como a impureza, tendo pureza suficiente para a polimerização

direta, apenas através do estágio da reação de oxidação.

Deste modo, para a composição do catalisador na produção de um ácido dicarboxílico aromático bruto (ácido dicarboxílico aromático não tendo alta pureza) através de reação de oxidação usando um hidrocarboneto dialquil aromático como o material de partida, devido ao fato de que a remoção de impurezas depende grandemente do estágio de purificação por hidrogenação no estágio subsequente, têm havido propostas como o processo de produção de ácidos dicarboxílico aromáticos, adequados para a purificação por hidrogenação, tendo em vista o aperfeiçoamento na composição do catalisador de oxidação, deste a proposta pelo Documento de Patente 4 (JP-B N° Sho 34- 2666) de catalisador compreendendo metal pesado e bromo “.

Documento de Patente 1: JP-B N° Sho 45- 36732

Documento de Patente 2: JP-B N° Sho 53-30700

Documento de Patente 3: JP-B N° Sho 56-21015

Documento de Patente 4: JP-B N° Sho 34-2666

Documento de Patente 5: JP-B N° Sho 53-24057

Documento de Patente 6: JP-A N° Hei 11-228492

Exposição da Invenção

Problema a ser Solucionado pela Invenção

Um fluxo para a produção de um ácido dicarboxílico aromático purificado industrialmente praticado presentemente é demonstrado pelo fluxo para a produção de ácido tereftálico purificado como na Figura 1, que é dividido em dois estágios de um estágio de produção para o ácido tereftálico bruto (CTA) e um estágio para o ácido tereftálico purificado (PTA).

Ou seja, no processo para a produção de um ácido tereftálico bruto (CTA), p-xileno como o material de partida, solvente ácido acético, e catalisador (Co, Mn, Br) são introduzidos em um vaso de reação de oxidação 1, sendo agitados em alta temperatura (180 a 210°C) e sob uma alta pressão

(10 a 20 kgh/cm²G), e alimentação de ar a partir da parte inferior do vaso de reação 1, de um modo a conduzir de um modo contínuo, a reação de oxidação. Um gás de exaustão, pós o consumo de oxigênio pela condução da reação de oxidação, é descarregado, junto com os vapores do solvente, a partir da porção superior do vaso de reação 1. O gás de exaustão misturado com vapor é passado através de um resfriador - condensado 2, no qual um ingrediente a ser condensado é condensado e separado em um condensado líquido e em um gás de exaustão da reação por meio de um separador de gás - líquido 3. Enquanto que a maior parte do condensado líquido é reciclada ao vaso de reação 1, a porção é extraída, de um modo a controlar a condensação de água do solvente no vaso de reação.

O produto da reação é extraído a partir da porção inferior do vaso de reação por meio de um controle de nível de líquido e um volume de reação predeterminado a um vaso de reação de oxidação adicional (não ilustrado na Figura 1, mas provido com um agitador, um resfriador-condensado, um separador de gás - líquido, tal que o vaso da reação), e um gás contendo oxigênio, tal que o ar, é alimentado, de um modo a completar a reação de oxidação. O produto da reação completado com a reação de oxidação é transferido a um cristalizador 4, em uma pressão mais baixa, e resfriado através de evaporação por cintilação por pressão, e o ácido tereftálico resultante é precipitado e a suspensão é formada com o solvente. A suspensão resultante obtida é separada e lavada por um separador de sólido-líquido, tal que um dispositivo de filtro, e os cristais do ácido tereftálico são recuperados. Então, elas são secados por um secador, de um modo a produzir um ácido tereftálico bruto (CTA).

Então, no estágio de produção para o ácido tereftálico purificado (PTA), o ácido tereftálico bruto secado (CTA) e a água são introduzidos, de um modo quantitativo, ao interior de um vaso de preparação de suspensão 10, de um modo a preparar uma suspensão aquosa em uma

concentração predeterminada (20 a 33 %, em peso). A suspensão é então também enviada, de um modo quantitativo, a um aquecedor 12, e o vaso de dissolução 11, sob alta pressão (60 a 80 kg/cm²G) e o ácido tereftálico, são dissolvidos junto com o aquecimento, em uma solução aquosa, e são então enviados a um vaso de purificação 13. Em um vaso de purificação por hidrogenação 13 sob alta temperatura (260 a 290°C) e sob alta pressão (60 a 80 kg/cm²G), enchido com um catalisador de carvão ativado, é colocado um metal nobre, tal que Pd, e a solução aquosa de ácido tereftálico contendo impurezas e o gás de hidrogênio são supridos, de um modo simultâneo, e passados através do leito de catalisador, e a reação de hidrogenação das impurezas é conduzida.

A solução aquosa de ácido tereftálico, levada ao tratamento de reação por hidrogenação, como acima descrito, é resfriada através de evaporação por cintilação, com a pressão sendo reduzida, de um modo gradual, em uma pluralidade de aparelhos de cristalização conectados em série (3 a 6 estágios (os aparelhos de cristalização múltiplos não sendo ilustrados), de um modo a que os cristais do ácido tereftálico sejam precipitados. A suspensão purificada, na qual o ácido tereftálico é cristalizado, é separada e lavada por um separador de sólido - líquido, de um modo tal que o separador centrífugo recupere os cristais do ácido tereftálico. Então, o ácido tereftálico purificado é secado através de um secador e produzido como o produto (PTA) neste estágio.

Deste modo, como o efeito de purificação foi produzido, de um modo efetivo, no estágio de purificação por hidrogenação, houve menos requerimento quanto ao processo de produção do ácido dicarboxílico aromático bruto, com a premissa de purificação através de hidrogenação, e não houveram propostas quanto ao estágio de reação de oxidação, adequado para a purificação por hidrogenação, incluindo tanto os estágios de reação de oxidação e de purificação por hidrogenação.

De um modo particular, para o catalisador para a reação de oxidação na fase líquida, na produção do ácido dicarboxílico aromático bruto, têm havido propostas quanto ao aperfeiçoamento da composição de catalisador, que compreende Co, Mn e Br, desde a invenção do Documento de Patente 4, acima descrito, para a “condução da oxidação em fase líquida com oxigênio molecular, sob a presença de metal pesado e de bromo”.

Além disso, as patentes, que são caracterizadas por um controle da razão para os ingredientes de catalisador em uma faixa efetiva, tais que a razão de Mn/Co ou uma razão de Br/Co para a concentração de Co no solvente da reação de oxidação como uma referência como acima descrito (Documentos de Patente 1 a 3 acima descritos) são propostas que expõem que a alta pureza do ácido tereftálico poderia ser formada, ao mesmo tempo em que fosse reduzido o teor de impurezas para cerca de 500 ppm, ou menos, de 4-CBA, como o produto intermediário.

No entanto, embora os aperfeiçoamentos possam prover ácidos dicarboxílicos aromáticos com alta pureza como o material de partida para poliésteres aromáticos, que não seja por meio do estágio de purificação por hidrogenação no estágio subsequente, a perda de combustão do solvente ácido acético, colocado para combustão por oxidação, junto com reações de oxidação severas, é descrita como sendo de cerca de 0,2 como a unidade base de ácido acético (razão em peso de combustão de ácido acético, com base no peso do ácido tereftálico formado), tal como mostrado no exemplo do Documento de Patente 3 cima descrito, e este não constitui um método excelente a partir de um ponto de vista econômico.

Deste modo, também em outras propostas acima descritas (Documentos de Patente 1 e 2 acima descritos), embora a quantidade de combustão do ácido acético não seja descrita de um modo específico, como este é um método para a obtenção do ácido tereftálico com um conteúdo de 4-CBA equivalente ao da proposta acima descrita, é considerado que a

quantidade de combustão de ácido acético não é muito diferente neste.

Por um outro lado, no estágio de purificação por hidrogenação, impurezas, tais que os produtos de reação intermediários, contidos nos ácidos dicarboxílicos aromáticos brutos, são hidrogenados sob a forma de produtos altamente solúveis em água.

Por exemplo, o estágio de purificação por hidrogenação tem sido praticado com base no fato de que os produtos de reação intermediários do aldeído do ácido monocarboxílico aromático, tal que o 4-CBA, sejam convertidos no ácido metil monocarboxílico aromático, tal que o ácido p-tolúico, e as impurezas coloridas, tais que a fluorenona, sejam hidrocraqueadas e o seu conteúdo como impurezas seja bastante reduzido nos cristais do ácido dicarboxílico aromático purificados, junto com a cristalização e a recuperação do ácido dicarboxílico aromático.

Dentre estes, na purificação por hidrogenação do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA), a reação de hidrogenação do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA, M. W. 150) para o ácido metil monocarboxílico aromático (ácido p-tolúico, M. W. 136) é uma reação substancialmente quantitativa, (91 %, em peso, em M. W.) e, embora o ácido metil monocarboxílico aromático (ácido p-tolúico) esteja contido também após a reação de hidrogenação substancialmente na mesma quantidade (cerca de 90%, em peso), que aquela do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) contido no ácido dicarboxílico aromático bruto, ela foi conduzida como um método de obtenção de um ácido tereftálico purificado com o ácido p-tolúico nos cristais, não excedendo a 150 ppm, pelo aperfeiçoamento do método de cristalização a partir de uma solução aquosa do ácido tereftálico hidrogenado, tal como mostrado no Documento de Patente 4 (JP- B N° Sho 53- 24057) e no Documento de Patente 5 (JP- A N° Hei -228492). Como outras impurezas se tornam facilmente removíveis através da cristalização após a reação devido ao

hidrocraqueamento, etc., o aperfeiçoamento quanto ao método de cristalização foi conduzido tendo em consideração um estágio crítico para o decréscimo no conteúdo do ácido metil monocarboxílico aromático (ácido p-tolúico) na purificação.

5 O método de aperfeiçoamento é um método para a redução de aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) contido no ácido dicarboxílico aromático bruto para o ácido metil monocarboxílico aromático (ácido p- tolúico) através de reação de hidrogenação, e então conduzir a cristalização, de um modo sucessivo, através de um sistema de resfriamento
10 evaporativo por cintilação em vários estágios (resfriamento evaporativo através de liberação de pressão), de um modo tal que o ácido metil monocarboxílico aromático (ácido p- tolúico) não seja absorvido nos cristais recuperados.

 Deste modo, a JP- B N° Sho 53-24057 descreve que é
15 suficiente obter o ácido tereftálico cristalizado em uma quantidade não excedente a 150 ppm, através do provimento de evaporação por cintilação em vários estágios, nos estágios 5 a 8 do ácido tereftálico contendo de 2000 a 6000 ppm de conteúdo de ácido p- tolúico, com base no ácido tereftálico. Então, no exemplo, o ácido tereftálico com 2500 ppm de conteúdo de ácido p-
20 tolúico é dissolvido em água e a evaporação por cintilação em vários estágios é conduzida, de um modo a que sejam obtidos 150 ppm ou menos, de ácido tereftálico cristalizado.

 Além disso, no exemplo da JP- A N° 11- 228492, o ácido tereftálico contendo 3000 ppm de ácido p- tolúico é dissolvido, em água, de
25 um modo a que seja obtido o ácido tereftálico cristalizado, contendo 150 ppm, ou menos, do ácido p- tolúico.

 Deste modo, o conteúdo do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) no ácido dicarboxílico aromático (CTA), produzido através de reação de oxidação como o ácido dicarboxílico aromático (CTA) adequado

para a purificação por hidrogenação, domina, de um grande modo, a quantidade de ácido metil monocarboxílico aromático (ácido p- tolúico) contida no ácido dicarboxílico aromático purificado. No entanto, isto não requer um ácido dicarboxílico aromático (CTA) de uma pureza tal, que o conteúdo de aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) seja de 500 ppm ou menos, tal como proposto nos Documentos de Patente 1 a 3, acima descritos, mas este deve conduzir a uma tal reação de oxidação, tal que formando um ácido dicarboxílico aromático bruto (CTA) contendo cerca de 3000 ppm do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA).

Para este propósito, é considerado que um método de oxidação em fase líquida brando para o hidrocarboneto dialquil aromático, adequado à pressão do estágio de purificação por hidrogenação, precisa existir separadamente das propostas acima descritas (Documentos de Patente 1 a 3).

Para o ácido dicarboxílico aromático bruto (CTA) para o uso na purificação por hidrogenação, é considerado que o conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA), representado como a impureza, está, de um modo preferido, dentro de uma faixa de 2000 a 3500 ppm, e o ingrediente de catalisador (Co, Mn, e Br) e as condições de reação para prover uma reação de oxidação branda, capaz de produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto (CTA) contendo de 2000 a 3500 ppm do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) constituem a matéria de estudo da presente invenção.

Meios para a Solução do Problema

Os presentes inventores realizaram investigações gerais sobre a temperatura da reação e o catalisador de oxidação (Co, Mn, Br) para a reação de oxidação branda, para a formação de um ácido dicarboxílico aromático bruto, contendo de 2000 a 3500 ppm de um aldeído monocarboxílico aromático. De um modo particular, foi verificado que a redução da temperatura de reação e o decréscimo no conteúdo de bromo (Br),

que são mais sensíveis à reatividade na reação de oxidação, proporcionam um efeito sobre o catalisador de purificação por hidrogenação no estágio subsequente, e realizaram um estudo sobre a composição do catalisador de oxidação e a temperatura da reação como um método para produção de um

5 ácido dicarboxílico aromático, para o uso na purificação por hidrogenação.

Como um resultado, os presentes inventores verificaram que a quantidade de solvente ácido acético perdida (unidade base ácido acético) pela combustão, junto com a formação de um ácido dicarboxílico aromático na reação de oxidação, constitui uma correlação de troca com a quantidade de

10 um aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) contido no ácido dicarboxílico aromático resultante, e que a quantidade de combustão de ácido acético (unidade base ácido acético) é efetuada de um modo mais baixo à medida em que a temperatura da reação é mais baixa para um conteúdo idêntico de aldeído de ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) contido no

15 ácido dicarboxílico aromático resultante, e a quantidade de combustão do ácido acético não é diminuída quando a temperatura é reduzida para 185°C, ou mais baixa. Então, foi confirmado que a quantidade de combustão de ácido acético (unidade base ácido acético) está em um nível de 37 a 45 kg/ton (40,8 a 49,6 kg/t) por quantidade de ácido carboxílico resultante, que está em um

20 nível notadamente inferior, comparada com aquela do exemplo da patente (referência ao Documento de Patente 3) (0,2 = cerca de 200 kg/ton (220,5 kg/t)).

Deste modo, para a formação de um ácido dicarboxílico aromático contendo de 2000 a 3500 rpm de um aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) para o uso na purificação por

25 hidrogenação, foi verificado que a temperatura da reação é conduzida, de um modo preferido, dentro de uma faixa de a partir de 197 a 185°C.

No entanto, embora seja considerado necessário aumentar a quantidade de catalisador (Co, Mn, Br) para a formação de um ácido

dicarboxílico aromático com um conteúdo idêntico de aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4 -CBA) para a redução da temperatura da reação, então a razão de conteúdo de Br no catalisador de oxidação foi reduzida, tendo em vista um requerimento, por exemplo, quanto à atividade de reação branda e à eliminação da corrosão do aparelho, foi verificado que esta é promovida por meio da obstrução do leito do catalisador de hidrogenação no estágio subsequente, de um modo a forçar com que a operação seja interrompida e possua um efeito sobre a atividade de hidrogênio no estágio de purificação por hidrogenação (Exemplo de Referência 1). Ao mesmo tempo, foi verificado que isto se deve ao conteúdo de cinzas do ácido dicarboxílico aromático resultante, um conteúdo de Mn sendo anormalmente elevado no conteúdo de cinzas e isto sendo causado devido à redução da razão da quantidade de Br para a quantidade de Mn (Br/Mn). Então, foi verificado que a razão de Br/Mn como o limite para a formação do conteúdo de cinzas depende da temperatura da reação, em uma correlação, pelo contrário, à temperatura de reação na equação de relação que se segue (2). Deste modo, foi verificado, que é necessário aumentar a quantidade de Br e diminuir a quantidade de Mn, junto com a redução da temperatura de reação.

Isto é estimado como sendo atribuível a que o efeito de catalisadores de Mn, Co e Br como o promotor e, a que o agente de regeneração da reação na reação de auto-oxidação em fase líquida seja diminuído, e que a regeneração automática de Mn não possa ocorrer, de um modo a formar a precipitação do óxido de Mn. Além disso, embora seja considerado, de um modo geral, que a atividade do catalisador de purificação de hidrogênio é reduzida pela coesão e colocação de um metal ativo, e adesão de obstáculos sobre o mesmo, pois a precipitação do óxido de Mn causa a redução da atividade de hidrogenação antes da obstrução do leito de catalisador, a formação do conteúdo de cinzas tem que ser evitada, tendo em vista a vida da atividade de hidrogenação.

Então, o controle quanto à quantidade de catalisador (Co, Mn, Br), que é requerida, junto com a redução da temperatura da reação, é aumentada pela razão, em peso, de Br/(Co + Mn), sendo também constatado que, quando a razão, em peso, de Br/(Co + Mn) é aumentada para 1, 7 ou mais, em uma temperatura de reação de 185°C, isto não causa nenhum efeito sobre o conteúdo de aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) no ácido dicarboxílico aromático (CTA). Então, foi verificado que, em uma temperatura de reação que exceda a 185°C, Br usado em uma quantidade de 1, 7 como a razão, em peso de Br/(Co + Mn) é uma quantidade suficiente.

Deste modo, é preferido que a quantidade limite de Br seja controlada entre a quantidade mínima da razão de Br/Mn, calculada pela equação de relação (2) correlacionada com cada temperatura de reação e a quantidade máxima de 1,7 em uma razão de Br/(Co + Mn) como a composição de catalisador.

Com base nas descobertas acima descritas, para a produção de um ácido dicarboxílico aromático bruto para o uso na purificação por hidrogenação com o conteúdo de aldeído do ácido monocarboxílico aromático de 2000 a 3500ppm, é possível produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto mais econômico, e prover um processo para a produção de um ácido dicarboxílico aromático bruto, capaz de produzir o desempenho do catalisador de purificação por hidrogenação durante um longo período de tempo, através da preparação da composição do catalisador de oxidação, de um modo tal que ele contenha:

(a) um conteúdo de metal do catalisador (Co + Mn), em uma quantidade de 2.650 ppm ou menos, e em uma quantidade de mais do que o conteúdo representado por uma equação de relação:

$$(Co + Mn) = -0,460 (t-185)^3 + 18,4 (t-185)^2 - 277,5 (t-185) + 2065 \text{ --- (1)}$$

na qual:

(Co + Mn) é o conteúdo de Co + Mn (ppm),

t é a temperatura da reação (°C) (faixa de temperatura: de 185 a 200°C))

(2) a razão, em peso, de Mn/Co é controlada dentro de uma faixa de 0,2 a 1, 5, de um modo preferido, de 0,2 a 1,

(3) o conteúdo de Br está contido em uma quantidade de 1,7 ou menos, como uma razão, em peso de Br/(Co + Mn) e pelo menos em uma quantidade ou mais, representada por uma equação de relação (2):

$$\text{Br/Mn} = -0,00115 (t-185)^3 + 0,0362 (t-185)^2 - 0,5803 (t-185) + 5,18 - (2)$$

na qual:

Br/Mn é a razão, em peso, de Br/Mn (p/p), e

t é a temperatura da reação (°C),

e

conduzir a reação de oxidação em uma temperatura de reação para a oxidação em fase líquida dentro de uma faixa de 185°C a 197°C, de um modo preferido, dentro de uma faixa de 185°C a 195°C.

Efeito da invenção

A presente invenção pode prover um ingrediente de catalisador (Co, Mn e Br), e condições de reação, de modo a prover uma reação de oxidação brande, capaz de produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto (CTA) contendo um aldeído monocarboxílico aromático (4-CBA), dentro de uma faixa de 2000 a 3500 ppm do conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) representado, de um modo típico, como impurezas no ácido dicarboxílico aromático bruto (CTA) mais adequado para a purificação por hidrogenação.

Melhor Modo para Praticar a Invenção

Na presente invenção, um ácido dicarboxílico aromático contendo de 2.000 a 3.500 ppm de um aldeído do ácido monocarboxílico aromático para o uso em purificação por hidrogenação é produzido através da oxidação de um hidrocarboneto dialquil aromático como um material de

partida em uma fase líquida, com um gás contendo oxigênio em um solvente ácido acético, sob a presença de um catalisador compreendendo Co, Mn e Br.

Como o hidrocarboneto dialquil aromático de partida, é usado p-xileno ou m-xileno, e o ácido acético é usado para o solvente da reação. No catalisador de oxidação, preparado no solvente ácido acético, a quantidade de Co + Mn contida está em um conteúdo de 2.650 ppm, no máximo, o conteúdo sendo de, pelo menos, 2.065 ppm a 185°C, e controlado dentro da faixa da quantidade de cálculo através da equação de relação (1), diminuindo o conteúdo à medida em que a temperatura da reação é aumentada.

A quantidade de Co + Mn de 2650 ppm é um conteúdo de catalisador para a formação de um ácido dicarboxílico aromático com o conteúdo de um aldeído do ácido monocarboxílico aromático de cerca de 2.000 ppm, em uma quantidade de $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 1,7$ (p/p), em uma temperatura de reação de 185°C, que é um conteúdo de catalisador com menos conteúdo de Br, para o aumento de Br a partir de $(\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 1,7$. Além disso, este é também o conteúdo do catalisador sem nenhum requerimento quando ao aumento da atividade da reação por meio do aumento da quantidade de Co + Mn (sem a necessidade de reduzir o conteúdo de aldeído do ácido monocarboxílico aromático a abaixo de 2.000 ppm).

Além disso, a quantidade de Co + Mn, calculada pela relação (1) é o conteúdo de catalisador para a formação do ácido dicarboxílico aromático contendo cerca de 3.500 ppm do aldeído do ácido monocarboxílico aromático, no máximo, através da reação de oxidação, e a quantidade de Co + Mn representa a quantidade mínima de catalisador, controlada como a quantidade de controle, aumentada a partir da quantidade calculada, com base na equação de relação (1) em cada temperatura de reação, com o requerimento de que seja diminuído o conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático ou a quantidade de Br. Deste modo, é preferido que a quantidade de Co: Mn no solvente ácido acético seja controlada dentro

da faixa de conteúdo entre ambas as referidas quantidade de Co + Mn.

Além disso, nesta reação de oxidação, tal como nas propostas nos Documentos de Patente 1 a 3 acima descritos, a razão de Mn/Co (razão em peso) é controlada dentro de uma faixa de 0,2 a 1,5, de um modo preferido de 0,2 a 1 como o efeito do cocatalisador de Mn para o catalisador de Co. É preferido que a razão de Mn/Co (razão em peso) seja reduzida, ao mesmo tempo em que a temperatura da reação é reduzida, tendo em vista a restrição da temperatura da reação e a razão de Br/Mn (razão em peso), e a razão de Mn/Co é controlada, de um modo preferido, a uma quantidade de 0, 49, ou menos, tendo em vista a restrição da razão de Br/Mn, em uma temperatura de reação de 185°C.

Então, para que a quantidade de Br requerida seja aumentada, ao mesmo tempo em que a temperatura da reação é reduzida, de um modo a aumentar a quantidade a acima de $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 1, 7$, em uma temperatura de reação de 185°C, de um modo a reduzir o efeito do conteúdo de aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) como um produto da reação. Junto com o aumento da temperatura, de um modo a que seja controlada em $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 1,7$, ou menos, é provida uma quantidade de controle suficiente. Deste modo, o catalisador é preparado em um conteúdo tal na faixa de controle de pelo menos uma quantidade calculada pela equação de relação (2) ou mais, em relação ao conteúdo de Mn, tendo em vista o conteúdo limite quanto à formação de cinzas no ácido dicarboxílico aromático resultante com $\text{Br}_4/(\text{Co} + \text{Mn}) = 1, 7$, como a quantidade máxima de controle de Br.

Ou seja, Br é preparado em uma quantidade de pelo menos a quantidade calculada pelo relacional (2) ou mais, tendo em vista a formação do conteúdo de cinzas, que tem que ser evitada para o ácido dicarboxílico aromático, para o uso na purificação por hidrogenação, e a quantidade limite de Br na temperatura de reação de 185°C se torna de 5,18 em uma razão de Br/Mn. Isto é uma quantidade, que corresponde à quantidade de controle de

0,49 como a razão de MN/Co para a preparação do catalisador em uma razão de Br / (Co + Mn) = 1,7.

O solvente ácido acético, preparado como acima descrito, é suprido em uma quantidade de 2,5 a 4 vezes, em peso, ao hidrocarboneto dialquil aromático, como o material de partida suprido ao vaso de reação de oxidação, e um gás contendo oxigênio, tal que o ar, é suprido ao interior do vaso da reação, de um modo a conduzir a reação de oxidação. Um gás de exaustão após o consumo de oxigênio pela reação de oxidação é exaurido junto com a geração de vapores de solvente, a partir da porção superior do vaso da reação e os vapores de solvente são condensados através de um resfriador - condensado 2, e os condensados líquidos são separados por meio de um separador de gás/líquido 3, e reciclados ao vaso de reação. A concentração de oxigênio no gás de exaustão separado com o condensado líquido, é medida e é descarregada a partir do sistema de reação, ao mesmo tempo em que a temperatura da reação é controlada. A temperatura do vaso de reação, ou seja, a temperatura da reação, é controlada dentro de uma faixa de 185 a 197°C, de um modo preferido de 185 a 195°C, através do controle da geração de vapor através do controle da pressão (11 a 18 kg/cm²G).

Além disso, a quantidade suprida do gás contendo oxigênio a ser soprada é ajustada e controlada, de um modo tal que concentração de oxigênio no gás de exaustão da reação é de 2, 5 a 4 %, em volume.

Além disso, uma porção do condensado líquido reciclado é extraído para o controle do conteúdo de água do solvente durante a reação e ele é controlado a cerca de 8 a 15 %, em peso, de um modo preferido, de 10 a 13%, em peso. Ele é controlado através do suprimento do solvente ácido acético (não contendo catalisador) correspondente à quantidade extraída do condensado líquido, de um modo a manter a concentração do catalisador de oxidação no solvente da reação.

O produto da reação, formado pela execução da reação de

oxidação branda, deve ser extraído a partir da porção inferior através do controle do nível de líquido ou os similares, e o volume da reação deve ser mantido constante. O volume de reação corresponde ao período de tempo de residência da mistura da reação suprida, na qual ele é controlado, de um modo preferido, dentro de uma faixa de tempo de 0,7 a 1,5 horas, e, de um modo mais preferido, de 1 a 1,3 horas, nesta reação.

Na reação de oxidação conduzida como acima descrito, o solvente ácido acético é consumido por meio de que seja decomposto em dióxido de carbono gasoso (incluindo monóxido de carbono) e água, através de reação de co-oxidação com a reação do hidrocarboneto dialquil aromático de partida. A reação de co-oxidação do ácido acético, que ocorre neste caso, é definida como perda de combustão do ácido acético e industrialmente calculada e avaliada como a quantidade de combustão de ácido acético pelo ácido dicarboxílico aromático a ser produzido (unidade base ácido acético kg/ton).

É considerado que a quantidade de combustão depende da severidade da atividade da reação de oxidação e está em uma relação de troca com o conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático remanescente no ácido dicarboxílico resultante, como um índice. Deste modo, o nível do conteúdo (2.000 a 3.500 ppm) do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) objetivado no processo da presente invenção, é diferente do nível de conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) (500 ppm ou menos) objetivado no Documento de Patente 3 acima descrito, de um modo tal que combustão do ácido acético seja bastante diferente do processo de oxidação par a produção do ácido dicarboxílico aromático da presente invenção. A área de reação de oxidação objetivada na presente invenção é diferente daquela área objetivada no Documento de Patente 3, acima descrito. Além disso, a quantidade de combustão de ácido acético é grandemente reduzida na produção econômica

do ácido dicarboxílico aromático, objetivado no processo da presente invenção.

No entanto, mesmo na reação de oxidação que forma um conteúdo idêntico do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA), a quantidade de combustão do ácido acético (unidade base ácido acético) é reduzida na reação de oxidação em uma temperatura de reação mais baixa, e, além disso, a extensão de redução do mesmo em relação à temperatura tende a ser reduzida à medida em que ela se aproxima de 180°C. Então, em uma temperatura de reação de 180°C, a quantidade de combustão do ácido acético (unidade base ácido acético) é substancialmente idêntica àquela na temperatura de reação de 185°.

Deste modo, quando a reação de oxidação é conduzida na temperatura de 185°C ou mais alta e a 197°C ou mais baixa no processo da invenção, a quantidade de combustão do ácido acético (unidade base ácido acético) é substancialmente de 45 kg/ton (49,6 kg/t) ou menos, de um modo a produzir um ácido dicarboxílico aromático, o aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) estando dentro de um faixa de conteúdo de a partir de 2.500 a 3.500 ppm. Para a produção de um ácido dicarboxílico aromático purificado de qualidade ainda mais favorável, ele é uma condição de reação preferida para conduzir a reação de oxidação dentro de uma faixa de 185 a 195°C.

Então, a combustão do solvente ácido acético é acompanhada pela reação de co-oxidação de ácido acético com o material reagente no vaso de reação. O conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) é medido, e, desde que o conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático (4-CBA) seja permitido, o período de tempo de residência no vaso de reação é, de um modo preferido, o mais curto possível, no qual ele é de 0,7 a 1,5 horas. Para a produção do ácido dicarboxílico aromático com o conteúdo do aldeído do ácido monocarboxílico aromático

(4-CBA) dentro de uma faixa de a partir de 2.000 a 3.500 ppm e estabilização da quantidade de combustão do ácido acético, é ainda mais preferido conduzir a reação de oxidação dentro de uma faixa do período de tempo de residência de 1 a 1,3 horas.

5 A mistura do produto de reação, formada como acima descrito, é extraída a partir do vaso de reação para um vaso de reação de oxidação adicional, a reação do componente ativo da reação e o produto intermediário da reação remanescente no produto da reação é completada, de um modo a
10 terminar reação de oxidação através do suprimento do gás contendo oxigênio no vaso de reação de oxidação adicional. Então, a mistura do produto da reação é transferida a, e resfriada em um cristalizador 4, e o ácido dicarboxílico aromático resultante é cristalizado e em colocado em uma
15 suspensão, que é então passada através dos estágios de separação de sólido-líquido, lavagem com ácido acético, e secagem, de um modo a produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto em pó, contendo de 2.000 a 3.500 ppm de um aldeído de ácido monocarboxílico aromático.

 Então, o ácido dicarboxílico aromático bruto, produzido como acima descrito, é suprido a um estágio de purificação e, após a conversão do ácido dicarboxílico aromático em uma solução aquosa como acima descrito,
20 ele é levado a uma purificação por hidrogenação no catalisador de Pd suportado em carbono ativo, em um estado de alta temperatura e de alta pressão, de um modo a manter a atividade de hidrogenação durante um longo período de tempo (1 a 3 anos). Então, ele é cristalizado em um resfriamento (evaporação por cintilação em vários estágios, e levado à separação de
25 sólido/líquido, lavagem com água, e secagem, de um modo a produzir um pó de cristal de um ácido dicarboxílico aromático purificado, no qual o conteúdo do ácido metil monocarboxílico aromático é de 150 ppm, ou menos, no ácido dicarboxílico aromático purificado produzido, e ele se torna um ácido dicarboxílico aromático purificado, capaz de uso como um material de partida

em poliésteres aromáticos.

Exemplo

O processo da presente invenção deve ser adicionalmente descrito em detalhes quanto a modalidades específicas com referência a
5 exemplos, exemplos comparativos, e exemplos de referência.

Os Exemplos 1 a 4, e Exemplos Comparativos 1-2

Junto com o fluxo de um estágio de produção de ácido tereftálico bruto (CTA) apresentado na Figura 1, a reação de oxidação foi conduzida usando p-xileno como um material de partida, de um modo a
10 produzir um ácido tereftálico bruto.

Como um equipamento de reação de oxidação, um vaso de reação de oxidação sob alta pressão (volume interno de cerca de 48 m³), equipado com um agitador rotativo foi usado e, ao mesmo tempo que conduzindo a reação de oxidação através do suprimento de um material de
15 partida p- xileno, um solvente de reação contendo um catalisador, e ar pressurizado, ácido acético (não ilustrado) para o controle do conteúdo de água no solvente de reação foi suprido de um modo separado.

Então, um gás de exaustão de reação misturado vapor, gerado pela reação de oxidação foi extraído a partir da porção superior do vaso de
20 reação de oxidação, passou através de um resfriador - condensado 2 e o ingrediente condensado no gás de exaustão misto foi condensado e resfriado para separar o condensado líquido, que foi reciclado ao vaso de reação de oxidação.

Uma porção do condensado líquido a ser reciclado é ramificada a partir de uma tubulação de reciclo e extraído para o controle do
25 conteúdo de água no solvente durante a reação.

Além disso, o gás de exaustão da reação, separado com o condensado líquido, foi introduzido ao interior de um absorvedor de gás (não ilustrado), em alta pressão, e descarregado através de tratamento de lavagem

com ácido acético e água.

Por um outro lado, a suspensão resultante reagida e formada foi extraída para um vaso de reação de oxidação adicional (não ilustrado), e após a reação de oxidação adicional ser conduzida, ela foi tratada por um
5 cristalizador 4 e um separador de sólido/líquido 6 (separação de sólido-líquido e lavagem da torta), de um modo a que seja obtida uma torta úmida do ácido tereftálico resultante. Então, após a secagem por um secador 7, um ácido tereftálico bruto (CTA) foi obtido.

A reação de oxidação foi conduzida através do suprimento de
10 ácido acético contendo um catalisador, em uma quantidade de três vezes, em peso, com base em 100 partes em peso/hora do p- xileno de partida, sopro de ar pressurizado, controle da pressão de saída de um gás de exaustão da reação, de um modo a que sejam alcançadas as respectivas temperaturas da reação e sopro de ar, de um modo tal que a concentração de gás de oxigênio no gás de
15 exaustão da reação fosse de cerca de 3,5%, em volume, de um modo a conduzir a reação de oxidação. Então, o produto da reação foi extraído a um vaso de reação de oxidação adicional, através do controle do nível de líquido de raio γ , de um modo tal que o período de tempo de residência no vaso de reação fosse de 70 minutos. A concentração de água durante a reação foi
20 controlada a cerca de 11, 5%, em peso (água no líquido mãe de reação).

Neste caso, a temperatura da reação, o conteúdo de catalisador (Co, Mn, Br) no solvente de ácido acético suprido, e o conteúdo de 4-CBA no ácido tereftálico bruto, foram como mostrados na Tabela 1 a Tabela 6. Ao mesmo tempo, o dióxido de carbono gasoso (CO_2) e o monóxido de carbono
25 (CO) no gás de exaustão foram medidos, e a quantidade de combustão do ácido acético (unidade base ácido acético) foi convertida pelo ácido tereftálico resultante para o p- xileno suprido (kg/ton de TPA) e foram também apresentados juntos na Tabela 1 a Tabela 6.

Tabela 1/Exemplo 1/Temperatura de Reação 195°C

Concentração de Catalisador			Quantidade de Co + Mn	Conteúdo de 4-CBA	Quantidade de Combustão de ácido Acético
Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	(ppm)	(ppm)	(kg/ton de TPA) (1 kg/ton = 1,1 kg/t)
445	225	1155	670	3510	40,2
480	235	1210	715	3050	40,9
500	245	1265	745	2800	41,9
540	265	1370	805	2500	43,3
565	278	1435	843	2300	44,5
635	310	1600	945	1950	47,0

Tabela 2/Exemplo 2/Temperatura de Reação 197°C

Concentração de Catalisador			Quantidade de Co + Mn	Conteúdo de 4-CBA	Quantidade de Combustão de ácido Acético
Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	(ppm)	(ppm)	(kg/ton de TPA) (1 kg/ton = 1,1 kg/t)
435	210	1100	645	2900	43,3
485	235	1225	720	2500	45,2

Tabela 3/Exemplo 3/Temperatura de Reação 190°C

Concentração de Catalisador			Quantidade de Co + Mn	Conteúdo de 4-CBA	Quantidade de Combustão de ácido Acético
Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	(ppm)	(ppm)	(kg/ton de TPA) (1 kg/ton = 1,1 kg/t)
715	365	1860	1080	3470	38,0
740	362	1870	1102	3250	38,1
810	395	2055	1205	2700	39,6
865	425	2195	1280	2450	40,9
954	466	2415	1420	2100	43,2
1020	500	2585	1520	1900	44,9

Tabela 4/Exemplo 4/Temperatura de Reação 185°C

Concentração de Catalisador			Quantidade de Co + Mn	Conteúdo de 4-CBA	Quantidade de Combustão de ácido Acético
Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	(ppm)	(ppm)	(kg/ton de TPA) (1 kg/ton = 1,1 kg/t)
1380	685	3540	2085	3450	37,4
1470	720	3720	2190	3200	37,1
1556	762	3940	2318	2800	37,8
1660	815	4210	2475	2450	39,4
1720	842	4355	2562	2250	40,9
1770	867	4485	2637	2100	42,0

Tabela 5/Exemplo Comparativo 1/Temperatura de Reação

200°C

Concentração de Catalisador			Quantidade de Co + Mn	Conteúdo de 4-CBA	Quantidade de Combustão de ácido Acético
Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	(ppm)	(ppm)	(kg/ton de TPA) (1 kg/ton = 1,1 kg/t)
320	170	865	490	3450	45,1
377	185	956	562	2900	46,4
400	195	1020	595	2600	47,9
423	207	1070	630	2450	48,9
485	237	1225	722	2050	51,9
560	275	1420	835	1700	55,8
607	295	1535	902	1550	57,7

Tabela 6/Exemplo Comparativo 2/Temperatura de Reação

180°C

Concentração de Catalisador			Quantidade de Co + Mn	Conteúdo de 4-CBA	Quantidade de Combustão de ácido Acético
Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	(ppm)	(ppm)	(kg/ton de TPA) (1 kg/ton = 1,1 kg/t)
4620	925	9430	5545	2950	37,4
4900	980	10010	5880	2600	38,5

5 As relações entre o conteúdo de 4-CBA no ácido tereftálico resultante e a quantidade de combustão do ácido acético são representadas graficamente na Figura 2.

10 Foi verificado que a quantidade de combustão de ácido acético estava em uma relação de troca com o conteúdo de 4-CBA, e que o conteúdo de combustão de ácido acético na temperatura de reação mais baixa foi diminuído para a formação de um ácido tereftálico de um conteúdo de 4-CBA idêntico nesta reação de oxidação, e que a quantidade de combustão de ácido acético não foi diminuída, mesmo quando a temperatura foi reduzida a abaixo de 185°C.

15 Além disso, também para a relação entre o conteúdo de catalisador metálico (Co + Mn) e a temperatura da reação, é necessário diminuir a quantidade de Co + Mn, junto com o aumento da temperatura, e o conteúdo de Co + Mn para a formação do ácido tereftálico contendo cerca de 3.500 ppm (3450 a 3510 ppm) e cerca de 2.000 ppm (1.900 a 2.100 ppm), em

cada temperatura de reação, é representado graficamente na temperatura de reação (185 a 200°C) na Figura 3 (O e □●).

Nesta reação, para a produção de CTA para o uso a purificação por hidrogenação, Co + Mn no solvente é preparado para a quantidade entre cada linha dos conteúdos de 4-CBA de 3.500 ppm e de 2.000 ppm, em cada temperatura de reação, tendo em vista a Figura 3.

Então, ao mesmo tempo em que esta reação foi conduzida em uma razão de Br/(Co + Mn) de 1,7, quando ela é conduzida com a temperatura da reação em uma região de temperatura mais alta (190°C, 195°C), CTA para o uso na purificação por hidrogenação pode ser produzido pelo aumento da quantidade de Co + Mn, junto com a diminuição da razão de Br/(Co + Mn). Para este propósito, o símbolo na Figura 3 é a quantidade de controle de catalisador com a quantidade mínima de Co + Mn, em cada temperatura na Figura 3.

Então, a relação de símbolos o na Figura 3 é representada pela fórmula, tal como abaixo:

$$(Co + Mn) \text{ ppm} = -0,460 (t-185)^3 + 18,4 (t-185)^2 - 277,5 (t-185) + 2065$$

(em que t: temperatura da reação (°C) (faixa de temperatura: 185 a 200°C)).

Além disso, como o decréscimo na quantidade de Br na temperatura de reação de 185°C causa a formação do conteúdo de cinzas e é difícil diminuir a quantidade de Br para abaixo de Br/(Co + Mn) = 1,7, a quantidade de controle de catalisador (quantidade de Co + Mn = 2.650 ppm) a 185°C na condição de reação para a formação de ácido tereftálico contendo 2.000 ppm de 4-CBA (símbolo ● na Figura 3) é a quantidade máxima para a quantidade de preparação do catalisador nesta reação.

Deste modo, a quantidade de metal catalisador (Co + Mn) no solvente da reação de oxidação para a produção de CTA (conteúdo de 4-CBA: 2.000 a 3.500 ppm) para o uso na purificação por hidrogenação é preparado

como a quantidade de catalisador para a quantidade de Co + MN, calculada pela equação de relação descrita acima, ou mais, e a quantidade de catalisador para a quantidade de Co + Mn dentro da faixa de controle de 2.6540 ppm, ou menos (dentro de uma faixa de linha pontilhada mostrada na Figura 3).

5 **Exemplo de Referência 1**

De acordo com o fluxo de produção do ácido tereftálico purificado apresentado na Figura 1, a produção de ácido tereftálico bruto (CTA) e a produção de ácido tereftálico purificado (PTA) através de purificação por hidrogenação foram conduzidas usando p-xileno como o material de partida.

As condições de reação de oxidação na produção de CT foram idênticas àquelas nos Exemplos 1, 2, 3 e 4, nas quais um solvente da reação foi suprido em uma quantidade de três vezes, em peso, do p- xileno de partida, e o ar foi suprido, de um modo tal que a concentração de oxigênio (O₂) no gás de exaustão fosse de cerca de 3,5 %, em volume, e a reação fosse conduzida, de um modo contínuo, em uma temperatura de reação de 193°C. A extração do produto de reação e dos condensados líquidos formados, o pós-tratamento dos produtos extraídos, etc., foram conduzidos do mesmo modo que nos exemplos.

De um modo a preparar a composição de Co, Mn, e Br no solvente da reação a ser suprido, uma solução de metal catalisador (Co, Mn), ácido bromídrico, e ácido acético foi suplementada através do uso de um licor mãe separado do produto da reação como o material de preparação de partida. Como o solvente da reação foi preparado através da contenção do suplemento para o conteúdo de Br no licor mãe separado, consumido na reação, sendo suplementados principalmente Co, Mn, medindo o conteúdo de 4-CBA, e suplementando o metal catalisador (Co, Mn), de um modo tal que o conteúdo de 4-CBA do CTA resultante fosse de cerca de 2500 ppm, Co, Mn, e Br no solvente foram traçados com base nos respectivos processos, tal como

representado graficamente na Figura 4 (aumento do ingrediente Co, Mn e decréscimo do ingrediente Br).

O CTA foi produzido neste curso com o conteúdo de 4-CBA em uma faixa de 1.800 a 3.300 ppm.

5 Então, para a condução da purificação por hidrogenação no assim produzido CTA, de acordo com o fluxo na Figura 1, ele foi misturado com água, de um modo a preparar uma suspensão aquosa com cerca de 27%, em peso, de CTA e então aquecido e dissolvido (285°C) e suprido a um vaso de purificação por hidrogenação enchido com um catalisador sólido
10 (catalisador de carbono ativo com 0,5% de Pd), de um modo a conduzir a purificação por hidrogenação de CTA.

No vaso de purificação por hidrogenação, a pressão é mantida em 70 kg/cm²G, junto com o suprimento de gás de hidrogênio e CTA, em uma quantidade em uma razão de cerca de 3 (p/p. hora), para a quantidade de
15 catalisador de purificação, que foi suprida como uma solução aquosa a partir da porção acima da camada de catalisador, de modo a conduzir a reação de purificação. Então ela foi suprida ao cristalizador 14, e foi conduzido o resfriamento evaporativo, devido à liberação de pressão gradual, em cinco estágios no cristalizador 14, de um modo a precipitar os cristais do ácido
20 tereftálico purificado (PTA).

A suspensão de cristal de PTA obtida foi suprida a um separador de líquido- sólido 15, de um modo a recuperar os cristais de PTA, que foram secados, de um modo a que fosse obtido o PTA como produtos.

Entrementes, a diferença de pressão, antes e após o leito de
25 purificação de hidrogênio (pressão diferencial), apenas foi aumentada em meio mês (14 dias), a pressão sobre o lado de suprimento da solução aquosa foi aumentada a uma pressão de 75 kg/cm²G, ou mais alta, e a flutuação da pressão foi também aumentada, de um modo tal que o suprimento da solução aquosa fosse interrompido e que a purificação por hidrogenação fosse detida.

Após a lavagem com água do vaso de purificação por hidrogenação 13, a temperatura foi então reduzida e a pressão foi então reduzida para que o vaso fosse aberto, a substância similar a alcatrão fina negra foi então obstruída no leito de catalisador e, de um modo especial, na porção superior. Os resultados de medição quanto à pressão diferencial na entrada/saída do leito de catalisador sólido (pressão diferencial (ΔP)) foi representada graficamente, tal como mostrado na Figura 5. Ao mesmo tempo, os valores medidos quanto ao conteúdo de cinzas no CTA suprido foram também representados graficamente.

A partir do resultado, foi sugerido que o aumento abrupto da pressão diferencial (ΔP) no leito de catalisador foi aumentada em correlação com o conteúdo de cinzas do CTA suprido.

Assumindo-se o conteúdo de cinzas medido como acima descrito (em 1,25 dias, 13,25 dias), o resultado da medição para a ruptura dos metais contidos é demonstrado na Tabela 7, que se segue.

Tabela 7: Conteúdo de cinzas e metal contido

Amostra (número de dias)	Quantidade de cinzas (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mn/Co (-)
1,25	9	3,8	1,9	0,1	0,5
13,25	82	5,1	42,1	0,2	8,3

Exemplos de Referência 2 a 4, Exemplos 5 a 14, e Exemplos Comparativos 3 a 11.

Um aparelho de reação de oxidação tendo um reator de alta pressão (volume interno: 20 L), equipado com um agitador, um aquecedor e um condensador de refluxo, e provido com um orifício de introdução de material de partida, um orifício de alimentação de gás contendo oxigênio, e um orifício de extração do produto da reação foi usado, 8 kg de um solvente de reação, no qual acetato de cobalto, acetato de manganês e ácido bromídrico foram dissolvidos em ácido acético, foram carregados no mesmo e, após a introdução de um gás de nitrogênio, a temperatura e a pressão foram aumentadas para uma temperatura de 200°C e para uma pressão de 19

kg/cm²G, enquanto sob agitação.

De um modo sucessivo, 2 kg/hora de p-xileno foram supridos a partir do orifício de introdução do material de partida, foi alimentado ar a partir do orifício de alimentação de gás contendo oxigênio, e a quantidade de alimentação e a pressão de ar foram controladas, de um modo tal que a concentração no gás de exaustão a partir da saída de gás de exaustão superior do condensador de refluxo fosse de cerca de 4%, em volume, a temperatura foi então ajustada a níveis predeterminados (200°C, 195°C, 185°C), e então a reação foi conduzida durante 1 hora.

Então, ao mesmo tempo em que eram mantidas as respectivas temperaturas de reação acima descritas e em que era continuado o suprimento de p- xileno e ar, o solvente da reação (solvente no qual o catalisador foi preparado) foi iniciado de um modo a efetuar o suprimento em uma razão de 7,5 kg/hora a partir do orifício de introdução do material de partida, e o produto da reação foi extraído a partir do orifício de extração do produto da reação e um receptor de produto, sob um controle de nível de líquido, de um modo tal que o volume interno fosse de 9 L. Ao mesmo tempo, o líquido de reciclo foi extraído a partir da tubulação de ramificação para reciclar o condensado líquido em uma razão de 1, 5 kg/hora, de um modo a que a reação fosse conduzida de um modo contínuo. O período de tempo de residência médio da mistura da reação de partida foi, portanto, controlado para cerca de 1,1 horas.

Então, uma reação contínua foi iniciada e, após um intervalo de 3 horas, o suprimento de p- xileno e do solvente da reação e a extração dos produtos e dos condensados líquidos de reciclo foram interrompidos e o suprimento de ar foi conduzido, como antes, durante um minuto, e foi novamente interrompido.

Após o término da reação e após o resfriamento do produto da reação remanescente no reator a cerca de 70°C, eles foram extraídos e

filtrados, lavados adicionalmente com 6 kg de ácido acético, e secados por um secador, de um modo a que fosse obtido o ácido tereftálico resultante (cerca de 3 kg).

O conteúdo do catalisador (Co, Mn, Br) preparado no solvente e a razão composicional preparada (razão de Mn/Co e razão de Br /Mn) em cada uma das temperaturas da reação são mostradas na Tabela 8 a Tabela 11. O conteúdo de catalisador (Co, Mn, Br) no solvente da reação corresponde a cerca de 1,25 vezes a quantidade na Tabela 8 e na Tabela 11 (pois o líquido de reciclo é extraído em 1, 5 kg/hora).

O conteúdo de 4-CBA de ácido tereftálico e o conteúdo de cinzas obtido pelas respectivas condições de reação foram medidos, e são apresentados, em conjunto, na Tabela 8 a Tabela 11.

Para o controle do catalisador no solvente da reação, os exemplos foram preparados, de um modo tal que o conteúdo de 4-CBA no ácido tereftálico resultante estivesse dentro de uma faixa de 2.300 a 2.800 ppm, sendo apresentados.

Tabela 8: Temperatura de reação 200°C

Exemplo	Conteúdo de Catalisador			Razão Composicional		Ácido tereftálico	
Nº	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Mn/Co (-)	Br/Mn (-)	4-CBA (ppm)	Cinza (ppm)
Exemplo de Referência 2	605	295	270	0,49	0,92	2330	5,0
Exemplo de Referência 3	340	510	425	1,50	0,83	2640	5,0
Exemplo de Referência 4	620	305	230	0,49	0,75	2720	4,5
Exemplo Comparativo 3	630	310	190	0,49	0,61	2630	8,0
Exemplo Comparativo 4	470	470	190	1,00	0,40	2720	18
Exemplo Comparativo 5	375	565	190	1,51	0,34	2610	21

Tabela 9: Temperatura de Reação 195°C

Exemplo	Conteúdo de Catalisador			Razão Composicional		Ácido tereftálico	
Nº	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Mn/Co (-)	Br/Mn (-)	4-CBA (ppm)	Cinza (ppm)
Exemplo 5	445	220	1125	0,49	5,11	2490	5,0
Exemplo 6	625	305	930	0,49	3,05	2350	5,0
Exemplo 7	383	383	996	1,00	2,60	2570	4,5
Exemplo 8	745	365	665	0,49	1,82	2680	5,0
Exemplo Comparativo 6	775	380	580	0,49	1,53	2560	7,0
Exemplo Comparativo 7	545	545	650	1,00	1,19	2700	28

Tabela 10: Temperatura de Reação 190°C

Exemplo	Conteúdo de Catalisador			Razão Composicional		Ácido tereftálico	
Nº	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Mn/Co (-)	Br/Mn (-)	4-CBA (ppm)	Cinza (ppm)
Exemplo 9	905	445	1755	0,49	3,94	2420	4,5
Exemplo 10	1070	525	1595	0,49	3,04	2600	5,0
Exemplo Comparativo 8	1170	575	1395	0,49	2,43	2700	20
Exemplo Comparativo 9	795	795	1595	1,00	2,01	2500	27

Tabela 11: Temperatura de Reação 185°C

Exemplo	Conteúdo de Catalisador			Razão Composicional		Ácido tereftálico	
Nº	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Mn/Co (-)	Br/Mn (-)	4-CBA (ppm)	Cinza (ppm)
Exemplo 11	1620	325	3310	0,20	10,2	2550	5,0
Exemplo 12	1320	650	4530	0,49	6,97	2550	4,5
Exemplo 13	1320	650	3930	0,49	6,05	2500	5,0
Exemplo 14	1320	645	3340	0,49	5,18	2450	5,0
Exemplo Comparativo 10	1620	795	3620	0,49	4,55	2610	28
Exemplo Comparativo 11	1080	1080	3670	1,00	3,40	2570	36

A partir dos resultados, pode ser observado que o conteúdo de cinzas aumenta, de um modo abrupto, quando a razão Br/Mn no ingrediente catalisador diminui em cada uma das temperaturas da reação. E foi verificado que a razão Br/Mn, que forma o limite das mesmas (Exemplo de Referência 4, Exemplo 8, Exemplo 10, Exemplo 14) está presente inerentemente em cada uma das temperaturas da reação.

Deste modo, pode ser dito que também a razão de Mn

(Mn/Co) no metal catalisador (Co, Mn) tem a tendência a ser diminuída preferencialmente ($\text{Mn/Co} = 1,5 \rightarrow 0, 2$) junto com a redução da temperatura da reação, tendo em vista a restrição da razão Br/Mn.

Além disso, foi também verificado que elas correspondem substancialmente ao valor para a razão $\text{Br/Mn} = 2, 5 \rightarrow 2,2$ a 7 dias $\rightarrow$ 8 dias, quando o conteúdo de cinzas no ácido tereftálico aumentou no Exemplo de Referência 1 (Temperatura da Reação, 193°C) e o valor para a razão de Br/Mn como o limite nos exemplos (Exemplo 8: limite $\text{Br/Mn} = 1,82$ a 195°C ; Exemplo 10: limite $\text{Br/Mn} = 3,04$ a 190°C).

Então a razão Br/Mn limite foi representada graficamente em cada uma das temperaturas da reação, como mostrado na Figura 6 e a correlação existe entre as temperaturas de reação e a razão Br/Mn limite, de acordo com a relação que se segue:

$$\text{Br/Mn} = 0,00115 (t-185)^3 + 0,0362 (t-185)^2 - 0,5803 (t-185) + 5,18$$

(em que t: temperatura da reação ($^\circ\text{C}$) (faixa de temperatura: de 185 a 200°C)).

Além disso, nos exemplos (incluindo os exemplos de referência e os exemplos comparativos), o conteúdo de Br (razão $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn})$) para a quantidade de metal catalisador ($\text{Co} + \text{Mn}$) e o metal catalisador ($\text{Co} + \text{Mn}$) são representados graficamente, tal como mostrado na Figura 7. A partir da Figura 7, pode ser visto que a correlação entre a quantidade do metal catalisador ($\text{Co} + \text{Mn}$) e a razão Br ($\text{Co} + \text{Mn}$) é diferente em cada uma das temperaturas da reação, e o efeito do aumento da quantidade de Br é respectivamente diferente. Então, na temperatura da reação de 185°C , que requer a maior quantidade de Br, o efeito do aumento da quantidade como a razão $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn})$, parece grande, mas o efeito não aparece quando Br $/(\text{Co} + \text{Mn})$ é aumentado para cerca de 1,7, ou mais. Deste modo, na reação de oxidação a 185°C , é considerado que a razão $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn})$ de 1,7 é a quantidade de preparação máxima (a quantidade de Br para $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn}) =$

1,7 ou menos é uma quantidade suficiente em uma temperatura de reação de 185°C, ou mais alta).

Deste modo, em cada uma das temperaturas de reação nesta reação, é preferido o uso de Br controlado em relação à quantidade de Br, pelo menos para a razão Br/Mn, ou mais, calculada a partir da relação acima descrita e preparada dentro da faixa para a quantidade de Br como a quantidade de Br/(Co + Mn) de 1,7, ou menos.

Exemplo 15

De acordo com o fluxo de produção de ácido tereftálico puro na Figura 1, a produção de um ácido tereftálico bruto e de um ácido tereftálico purificado foram conduzidas, de um modo contínuo, usando p-xileno como o material de partida, através do método descrito no Exemplo de Referência 1.

Como o solvente da reação de oxidação, uma solução de catalisador metálico (Co, Mn) e ácido bromídrico foram suplementadas e preparadas, de um modo a prover o conteúdo de catalisador apresentado na Tabela 12, e a reação de oxidação foi conduzida, em uma temperatura de 193 ± 1°C).

Tabela 12

Exemplo No	Conteúdo de Catalisador			Razão Composicional	
	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Mn/Co (-)	Br/Mn (-)
Exemplo 15	920±10	450±10	1370±15	0,49	3,04

Como um resultado, para o ácido tereftálico produzido a partir do estágio de produção de ácido tereftálico bruto, aqueles com o conteúdo de 4-CBA de cerca de 2.500 ppm foram obtidos, e a quantidade de combustão de ácido acético na reação de oxidação (unidade base ácido acético) foi de cerca de 42 kg/ton (46,3 kg/t). Além disso, o ácido tereftálico purificado produzido através do estágio de produção de ácido tereftálico purificado, continha o ácido p- tolúico em 120 ppm, ou menos, e a pressão no leito de purificação

por hidrogenação 13 progrediu em cerca de 70 kg/cm²G e a operação branda foi continuada durante cerca de 1 ano, sem o aparecimento de flutuação de pressão, com a diferença de pressão (diferencial de pressão) de 1 kg/cm², ou menos.

5 **Breve Descrição dos Desenhos**

[Figura 1] é uma vista, que mostra o fluxo dos estágios para a produção de um ácido tereftálico bruto, usando p- xileno como um material de partida e os estágios para a produção de um ácido tereftálico purificado através da dissolução do ácido tereftálico bruto em água, e aplicação de
10 purificação por hidrogenação.

[Figura 2] é uma vista, que mostra a quantidade de um solvente ácido acético através de combustão quando da reação de oxidação (unidade base ácido acético) para 4-CBA (4-carboxibenzaldeído) contido no ácido tereftálico formado pela oxidação em fase líquida do p-xileno de partida
15 com ar, sob a presença de um catalisador, usando o ácido acético como o solvente (a quantidade de combustão de ácido acético (unidade base ácido acético) representa a quantidade de ácido acético perdida pela combustão como a quantidade de ácido tereftálico resultante (kg/ton de TPA)).

[Figura 3] é uma vista, que ilustra as quantidades de Co + Mn, preparado quando da formação do ácido tereftálico com o conteúdo de 4-CBA (4-carboxibenzaldeído) de 2.000 ppm e de 3.500 ppm em cada uma das temperaturas de reação, na oxidação em fase líquida do p-xileno do material de partida em ar, mediante a presença de um catalisador usando o ácido acético como um solvente (símbolo O: 3.500 rpm de conteúdo de 4-CBA,
20 símbolo ●: conteúdo de 2.000 ppm de 4-CBA) (a temperatura de reação é mostrado pelo índice (x) para (temperatura de reação – 185)). Como um resultado, a fórmula relacional entre a temperatura da reação (temperatura da reação – 185) (x) mediante a formação do ácido tereftálico com 3.500 ppm de 4-CBA e a concentração de um catalisador metálico preparado (quantidade de
25

Co + Mn) (y) é apresentada no desenho. Cada qual sendo preparado em $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn}) = 1,7$.

[Figura 4] ilustra o progresso para a concentração do catalisador de oxidação (Co, Mn, Br) em um solvente suprido, preparado mediante a produção contínua de ácido tereftálico através de oxidação em ar em fase líquida de p-xileno (em um intervalo de 6 horas) (o conteúdo de 4-CBA em ácido tereftálico foi de 1.800 a 3.300 no curso do processo).

[Figura 5] mostra uma diferença de pressão (pressão diferencial) gerada em um leito de catalisador de hidrogenação, mediante a condução da purificação por hidrogenação após a produção contínua de ácido tereftálico através da oxidação em ar em fase líquida de p-xileno (idêntica à Figura 4), e então condução da purificação de hidrogênio após a conversão do ácido tereftálico em uma solução aquosa. A vista também mostra o conteúdo de cinzas do ácido tereftálico suprido ao vaso de purificação por hidrogenação.

[Figura 6] é uma vista, que mostra a razão de Br/Mn (pelo símbolo o), nos exemplos de condução da preparação do catalisador (Co, Mn, Br) para a formação do ácido tereftálico com um conteúdo de 4-CBA de cerca de 2.500 ppm (dentro de uma faixa de 2300 a 2800 ppm) em cada uma das temperaturas, através de oxidação em ar em fase líquida, usando o p-xileno como o material de partida, aqueles exemplos, antes abruptos, aumentam a formação do conteúdo de cinzas (Exemplo de Referência 4, Exemplo 8, Exemplo 10, Exemplo 14) (como um resultado, a razão de Br/Mn (y) é correlacionada pela relação com a temperatura de reação (temperatura de reação - 185) (x) e uma equação da relação correlacionada é apresentada o gráfico). Deste modo, a região Br/Mn no lado inferior da equação de relação no desenho em cada uma das temperaturas de reação pode ser definida como uma região de alto conteúdo de cinzas).

[Figura 7] é uma vista, que mostra a razão $\text{Br}/(\text{Co} + \text{Mn})$ e a

quantidade de Co + Mn para a composição de catalisador preparada (Co, Mn, Br) mediante a formação de ácido tereftálico com um conteúdo de 4-CBA de cerca de 2.500 ppm (2.330 a 2.720 ppm) através de oxidação em ar em fase líquida de p-xileno como o material de partida, com a temperatura da reação constituindo um parâmetro.

Descrição dos Numerais de Referência

- | | |
|----|--|
| | 1... vaso de reação de oxidação, |
| | 2... resfriador – condensado, |
| | 3... separador gás- líquido, |
| 10 | 4... cristalizador, |
| | 5... condensador, |
| | 6... separador de sólido – líquido, |
| | 7... secador, |
| | 8... tremonha do produto, |
| 15 | 9... dispositivo de suprimento de pó, |
| | 10... vaso de preparação da suspensão, |
| | 11... vaso de dissolução, |
| | 12... aquecedor, |
| | 13... vaso de purificação por hidrogenação, |
| 20 | 14... cristalizador (cristalizadores plurais), |
| | 15... separador de sólido – líquido, |
| | 16... secador, |
| | 17... tremonha do produto. |

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um ácido carboxílico aromático bruto, para o uso no estágio do processo de purificação por hidrogenação, caracterizado pelo fato de ser através da condução da oxidação em fase líquida com um gás contendo oxigênio, usando um hidrocarboneto dialquil aromático como um material de partida em um solvente ácido acético, mediante a presença de um catalisador metálico, que compreende cobalto (Co) e manganês (Mn), e bromo (Br) como um promotor de oxidação, e conduzindo a purificação por hidrogenação por meio de um catalisador de metal nobre suportado em carbono, de um modo a produzir um ácido dicarboxílico aromático, incluindo:

1) controlar a composição de catalisador para a oxidação em fase líquida, para a produção do ácido dicarboxílico aromático bruto, de um modo tal que ele contenha:

(1) o conteúdo de metal catalisador (Co + Mn), em uma quantidade de 2.650 ppm, ou menos, e em uma quantidade de mais do que o conteúdo representado por uma relação:

$$(Co + Mn) = 0,460 (t-185)^3 + 18,4 (t-185)^2 - 277,5 (t-185) + 2065$$

na qual:

(Co + Mn) é o conteúdo de (Co + Mn) (ppm),

t é a temperatura de reação (°C) (faixa de temperatura: 185 a 200°C)),

(2) a razão, em peso, de Mn/Co é controlada dentro de uma faixa de 0,2 a 1,5, de um modo preferido de 0,2 a 1,

(3) o conteúdo de Br está contido em uma quantidade de 1,7, ou menos, como uma razão em peso, Br (Co + Mn) e em uma quantidade de, ou mais, representada por uma relação:

$$Br/Mn = 0,00115 (t-185)^3 + 0,0361 (t-185)^2 - 0,5803 (t-185) + 5,18$$

em que:

Br/Mn é a razão em peso de Br/Mn (p/p), e

t é a temperatura da reação (°C) (faixa de temperatura: 185 a 200°C)),

2) conduzir a reação de oxidação em uma temperatura de reação para a oxidação em fase líquida dentro de uma faixa de 185 a 197°C, e

3) produzir um ácido dicarboxílico aromático bruto com o conteúdo de 2.000 a 3.500 ppm de um aldeído monocarboxílico aromático como o produto intermediário da reação de oxidação em fase líquida.

2. Processo para a produção de um ácido dicarboxílico aromático bruto, para o uso em purificação por hidrogenação como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto dialquil aromático é p- xileno, o ácido dicarboxílico aromático é o ácido tereftálico, e o ácido monocarboxílico aromático é 4-carboxibenzaldeído.

3. Processo para a produção de um ácido dicarboxílico aromático bruto, para o uso em purificação por hidrogenação como definida na reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o período de tempo de residência médio da mistura de partida para a reação de oxidação em fase líquida é de 0,7 a 1,5 horas e, de um modo preferido, de 1 a 1,3 horas, e o conteúdo de água no solvente da reação é controlado a de 8 a 15%, em peso, e, de um modo preferido, de 10 a 13%, em peso.

FIG. 1

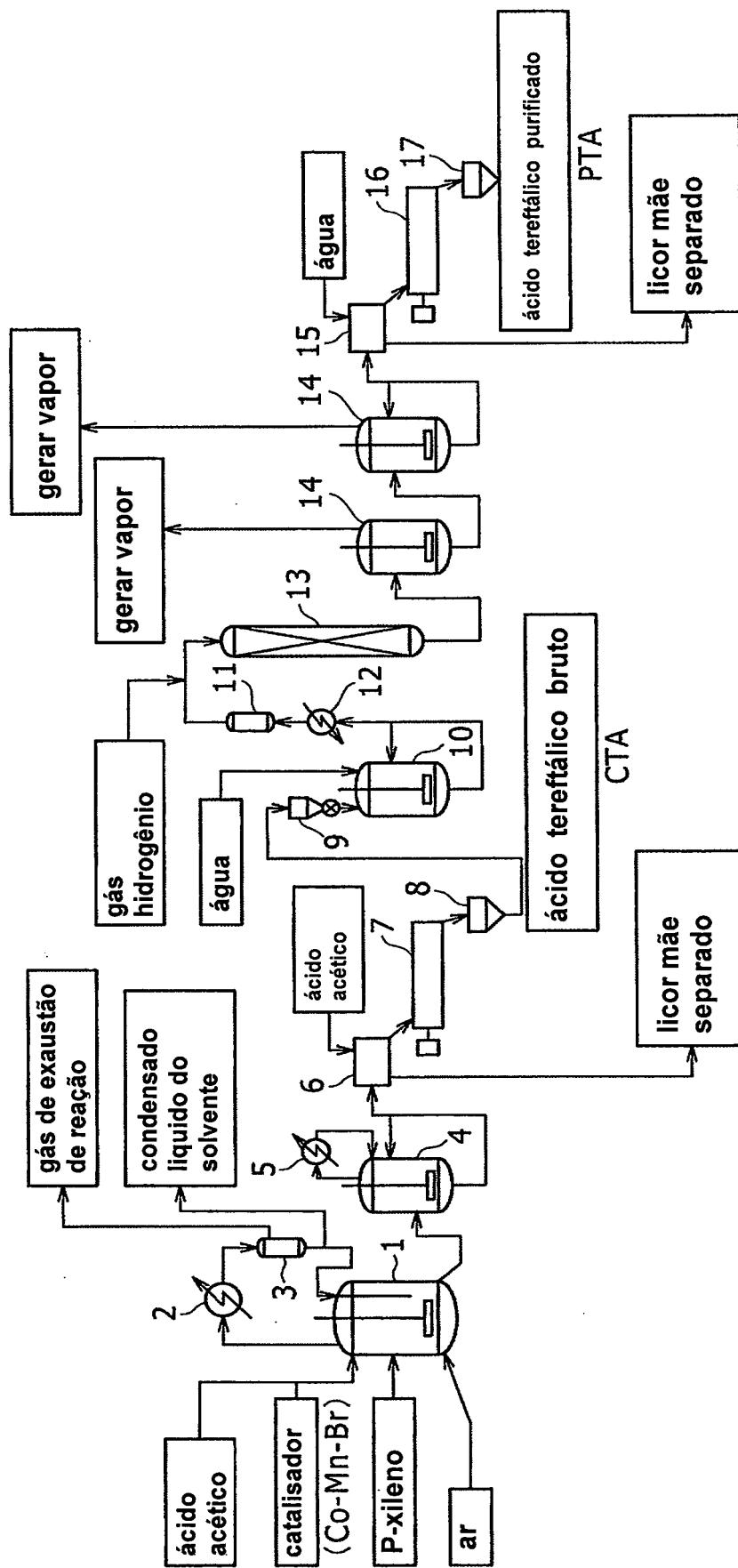


FIG. 2

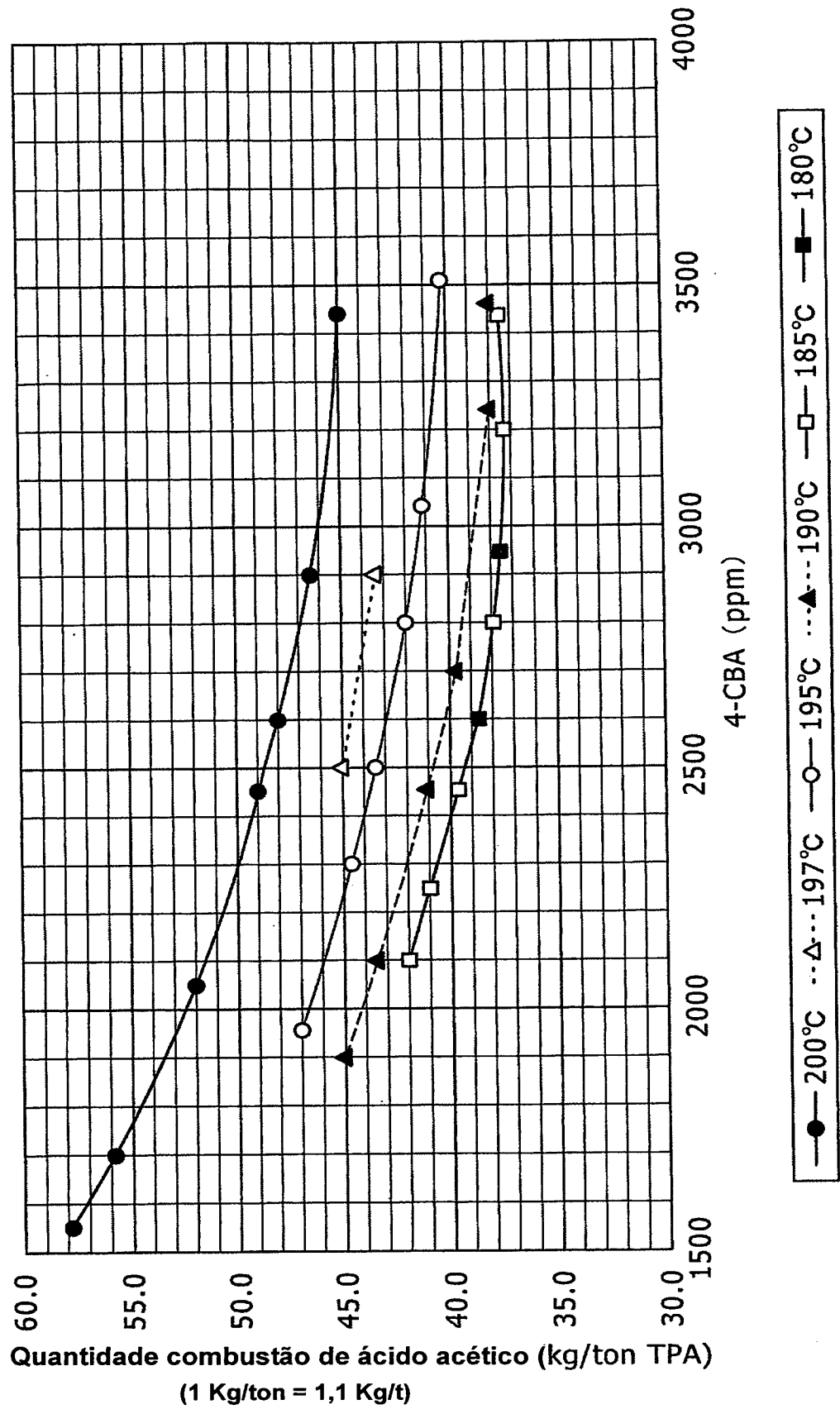


FIG. 3

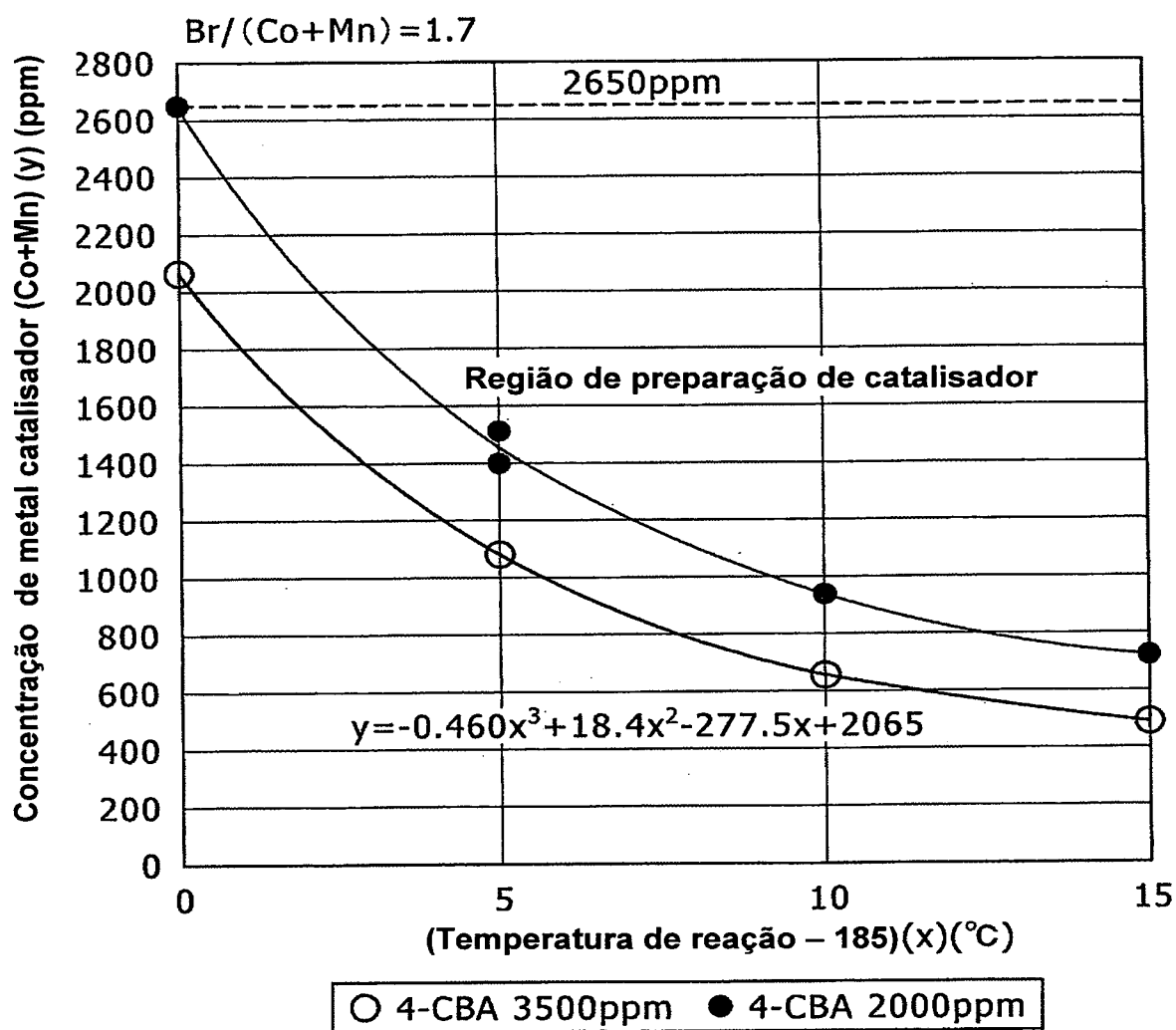


FIG. 4

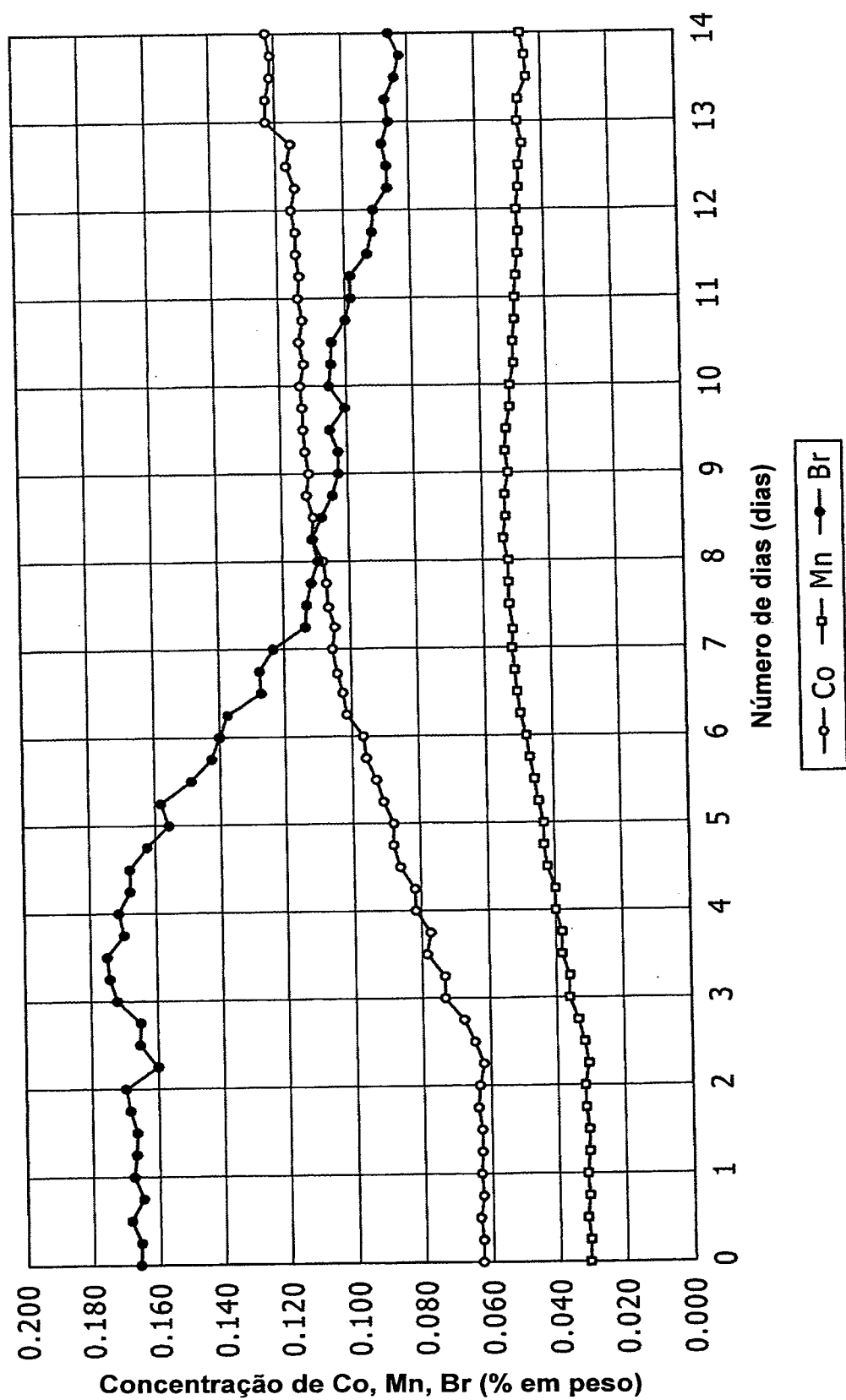


FIG. 5

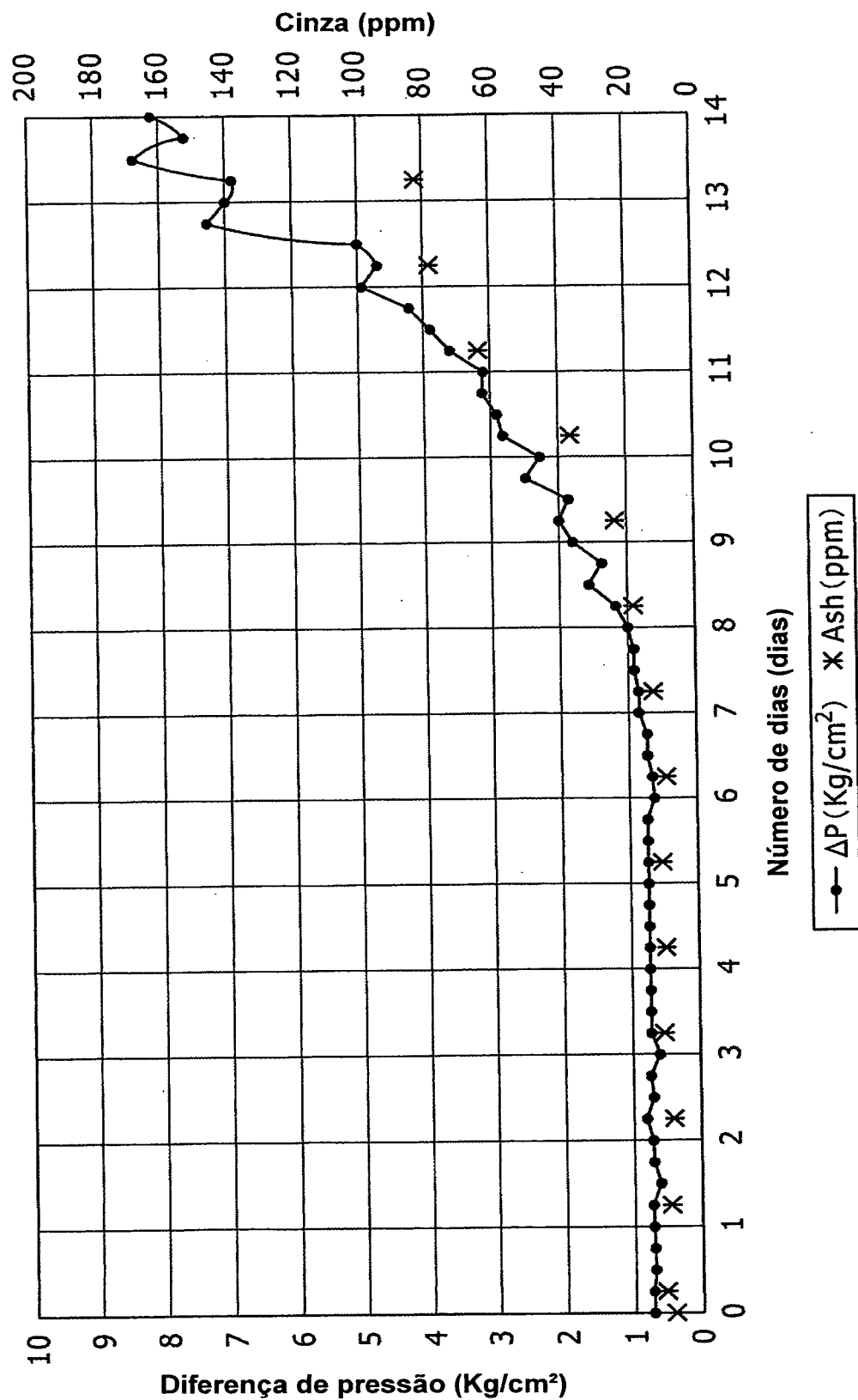


FIG. 6

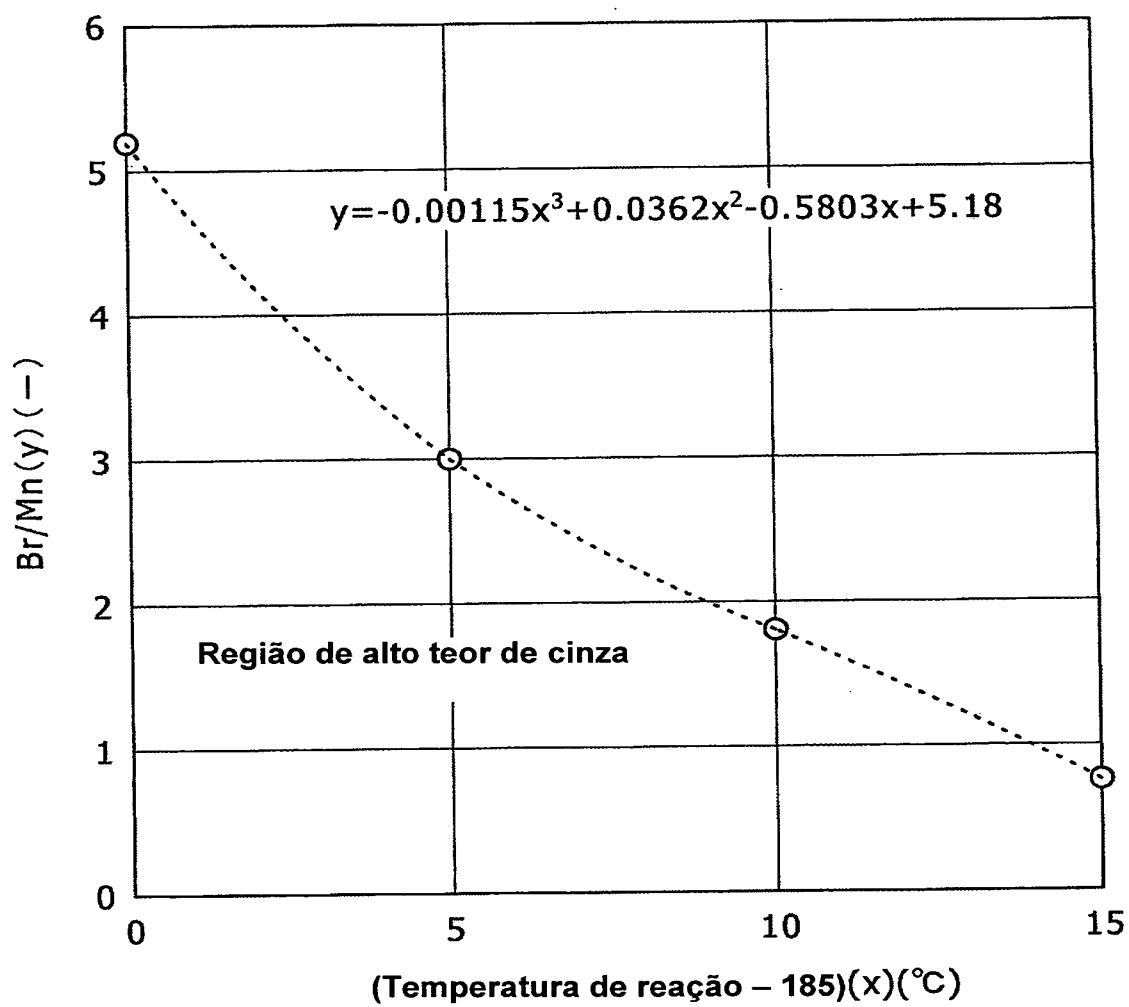
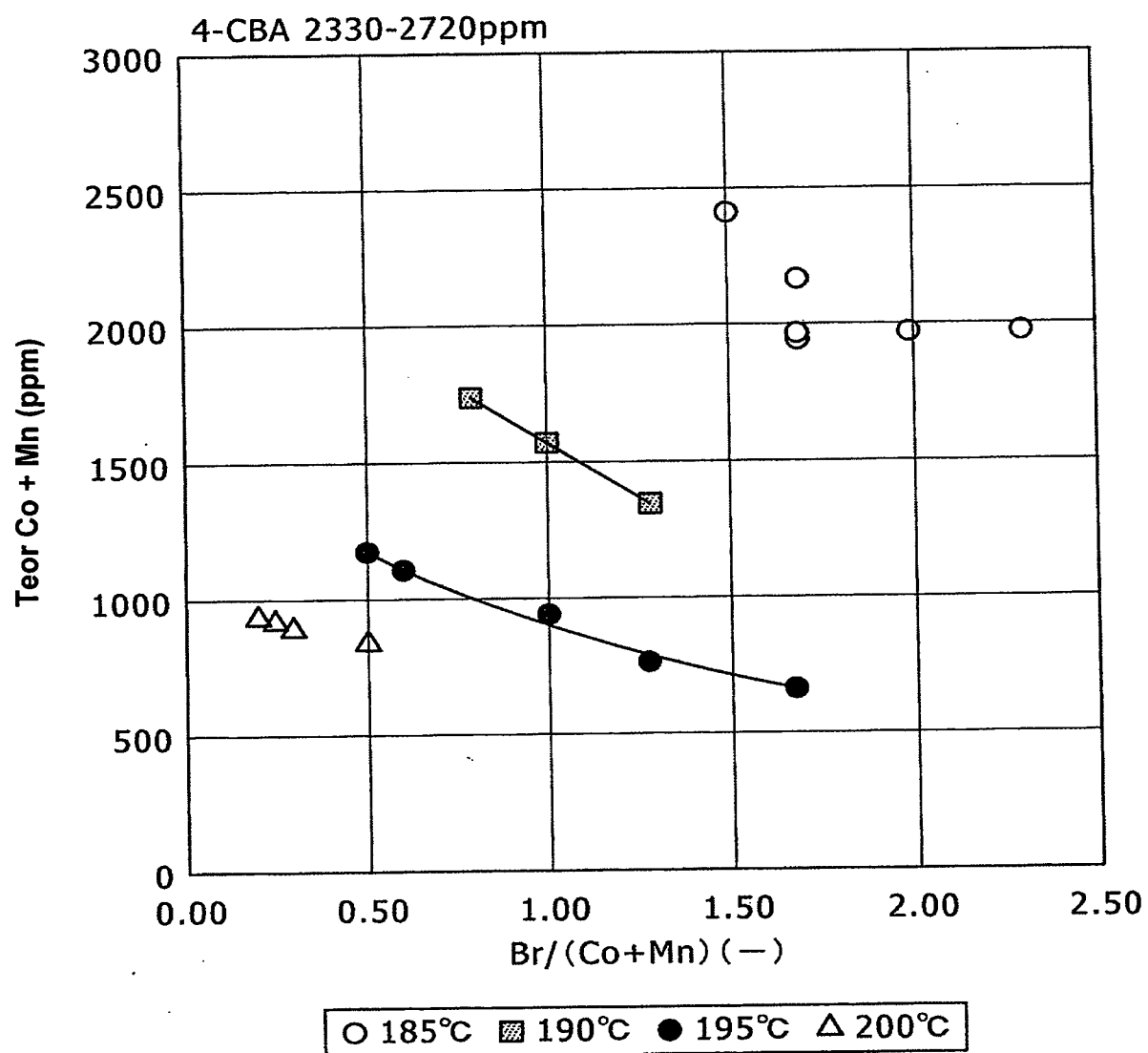


FIG. 7



RESUMO

“PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO AROMÁTICO BRUTO, E DE UM ÁCIDO DICARBOXÍLICO AROMÁTICO BRUTO”

Em conexão com o processo para a produção de um ácido dicarboxílico aromático altamente purificado, através da oxidação em fase líquida de um hidrocarboneto aromático alquilado por meio de um gás contendo oxigênio na presença de um catalisador contendo Co, Mn e Br, para dessa maneira, obter um ácido dicarboxílico aromático bruto e subsequente purificação por hidrogenação do ácido dicarboxílico aromático bruto na forma de uma solução aquosa, pretende-se prover produção econômica de um ácido dicarboxílico aromático bruto a ser alimentado para purificação por hidrogenação, na qual aldeídos monocarboxílicos aromáticos são contidos em uma quantidade de 2.000 a 3.500 ppm, para prover a quantidade de catalisador de oxidação regulada de modo a não ter influência na duração da atividade do catalisador da purificação por hidrogenação e para prover relevantes condições de reação. Na formação de um ácido dicarboxílico aromático através de oxidação na fase líquida de um hidrocarboneto aromático dialquilado com o uso de um solvente de ácido acético, tem sido obtida redução da quantidade de ácido acético perdida pela combustão na reação de oxidação, conseqüentemente supressão da geração de conteúdos de cinza no ácido dicarboxílico aromático produzido e regulação da composição de catalisador de oxidação confiando na relação com a temperatura da reação. Isto é, o ajuste da temperatura de reação de 185°C a 197°C, e considerando os valores de Co+Mn e a razão de Br/Mn calculados da fórmula racional correlativa aos mesmos com temperatura de reação como níveis de regulação pelo menos na temperatura de reação relevante, a regulação de catalisador é realizada de modo que a quantidade de Co+Mn seja 2650 ppm ou menor com a razão de Br/(Co+Mn) sendo 1, ou menor.