



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

(21) PI 0716923-0 A2



(22) Data de Depósito: 17/10/2007
(43) Data da Publicação: 12/11/2013
(RPI 2236)

(51) Int.Cl.:
C07C 57/04
C07C 57/07
C07C 51/43

(54) Título: PROCESSO PARA SEPARAR ÁCIDO
ACRÍLICO E ÁCIDO BENZÓICO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 19/10/2006 DE 10 2006 049 939.5,
19/10/2006 US 60/852674

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Armin Diefenbacher, Jörg Heilek, Klaus
Joachim Müller-Engel, Martin Dieterle

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007061055 de
17/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/046840de
24/04/2008

“PROCESSO PARA SEPARAR ÁCIDO ACRÍLICO E ÁCIDO BENZÓICO”

Descrição

A presente invenção diz respeito a um processo para separar
5 ácido acrílico e ácido benzóico presentes como o produto principal e sub-
produto bem como outros constituintes da mistura gasosa do produto em uma
mistura gasosa do produto de uma oxidação em fase gasosa heterogeneamente
catalisada parcial de um composto precursor C_3 de ácido acrílico, em que o
ácido acrílico e o ácido benzóico, juntos com outros constituintes da mistura
10 gasosa do produto que tem pontos de ebulição menores e maiores do que o
ácido acrílico, são convertidos da mistura gasosa do produto para uma fase
líquida P, e constituintes tendo um ponto de ebulição menor do que o ácido
benzóico e ácido acrílico são removidos da fase líquida P resultante usando
pelo menos um processo de separação térmica para deixar uma fase líquida P*
15 que compreende pelo menos 80 % em peso de ácido acrílico e, com base na
quantidade de ácido acrílico presente, pelo menos 0,1 % em peso de ácido
benzóico.

O ácido acrílico é um monômero importante que encontra uso
como tal e/ou na forma de seus ésteres alquílicos para obter os polímeros
20 usados no setor de higiene (por exemplo polímeros que super-absorvem água)
(conforme, por exemplo WO 02/055469 e WO 03/078378).

O ácido acrílico pode ser preparado, por exemplo através da
oxidação heterogeneamente catalisada parcial de um composto precursor C_3
(propileno, propano e/ou acroleína) (conforme, por exemplo EP-A 990636,
25 US-A 5198578, EP-A 1015410, EP-A 1484303, EP-A 1484308, EP-A
1484309 e US-A 2004/0242826).

O composto precursor C_3 usado é, apropriadamente de um
ponto de vista do pedido, em geral um composto precursor C_3 de pureza
comparativamente alta (conforme a DE-A 10131297). Não obstante, é

relativamente inconveniente e dispendioso obter, por exemplo, propileno bruto de tal pureza, e isto em geral envolve vários estágios de purificação de modo a isolar o composto precursor C_3 do ácido acrílico em uma alta pureza (conforme a DE-A 3521458). De acordo com a DE-A 12246119 e DE-A 10245585, o procedimento deve, em particular, ser tal que a mistura gasosa de reação resultante para a oxidação parcial não compreende nenhum hidrocarboneto C_4 possível como impureza indesejada que impedem o desempenho do catalisador. Uma desvantagem de um tal procedimento é que os estágios de purificação acima mencionados são complicados, o que é porque estes são em alguns casos utilizados somente com ação de separação comparativamente limitada para os propósitos de um composto precursor C_3 bruto economicamente viável (por exemplo, propileno bruto).

As investigações internas completas mostraram que, quando o composto precursor C_3 bruto (por exemplo, o propileno bruto) usado para a oxidação heterogeneamente catalisada parcial do composto precursor C_3 (por exemplo, do propileno) compreende ainda butadieno ou compostos que podem ser convertidos a butadieno no decorrer da oxidação parcial, o ácido benzóico pode ser formado como um sub-produto da formação do ácido acrílico. A causa da qual a formação ácido benzóico pode ser atribuída é presumivelmente as reações de Diels-Alder do butadieno com dienófilos C_3 tais como propileno, acroleína e ácido acrílico que estão presentes na mistura gasosa de reação da oxidação heterogeneamente catalisada parcial, que são provavelmente seguidas por uma oxidesidrogenação heterogeneamente catalisada do aduto para o aromático. O último é presumivelmente catalisado pelos mesmos catalisadores como a oxidação da fase gasosa atual alvo. Se apropriado, uma leve contaminação do composto precursor C_3 bruto (por exemplo do propileno bruto) com o-xileno também pode ser a causa da formação do sub-produto de ácido benzóico. O uso de catalisadores de óxido multimetálico com atividade elevada (ou de cargas de catalisador cuja

atividade de volume específico aumenta pelo menos uma vez na direção de um aumento de conversão de reagente), o uso adicional de vapor como um gás diluente inerte e um excesso de oxigênio molecular com relação aos compostos C_3 a ser parcialmente oxidados nas etapas de oxidação particulares (por exemplo, propileno $\rightarrow$ ácido acrílico) parecem promover a formação do sub-produto de ácido benzóico, como das temperaturas de reação elevadas e conversões do composto precursor C_3 particular no estágio de oxidação particular (por exemplo do propileno no primeiro estágio de oxidação de uma oxidação de dois estágios parcial de propileno para ácido acrílico, ou de acroleína no segundo estágio de oxidação de uma oxidação parcial do propileno para ácido acrílico, ou da acroleína em uma oxidação da acroleína independente parcial para ácido acrílico, ou do propano em uma oxidação parcial de um estágio de propano para ácido acrílico). As suposições acima mencionadas são sustentadas pelo fato de que, em muitos casos, somente benzaldeído mas não ácido benzóico é encontrado como um sub-produto da formação do ácido acrílico. De modo recíproco, o ácido benzóico é em geral acompanhado por benzaldeído como um sub-produto do ácido acrílico.

Tanto o benzaldeído quanto o ácido benzóico são associações indesejadas do ácido acrílico. Estas são indesejadas porque não são inteiramente inofensivas como os compostos aromáticos comparativamente reativos (isto se aplica correspondentemente aos ésteres do ácido benzóico). Quando o ácido acrílico e/ou seus ésteres alquílicos obtidos são usados, portanto, para preparar os polímeros que encontram uso no setor de higiene (por exemplo, polímeros que absorvem água em fraldas), é necessário assegurar que o ácido acrílico usado e/ou os acrilatos de alquila usados estão escrupulosamente isentos de ácido benzóico e benzaldeído.

É de conhecimento comum que o ácido acrílico pode ser removido da mistura gasosa do produto da oxidação em fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial de um composto precursor C_3 de ácido

acrílico (por exemplo, de propileno) através de uma combinação de diferentes processos de separação. A combinação utilizada no caso específico é em geral dependente do tipo e quantidade dos componentes secundários outro que não ácido acrílico que estão presentes na mistura gasosa do produto, e da pureza
5 desejada do ácido acrílico, que é em geral guiado pelo uso particular do ácido acrílico.

Um constituinte essencial de tais combinações de diferentes processos de separação é normalmente formado através de processos de separação térmica. Os processo de separação térmica são aqueles em que
10 fluxos gasosos (ascendentes) e líquidos (descendentes) são conduzidos em contra corrente em colunas de separação que compreendem separar os elementos internos, a transferência de calor e massa ocorrendo devido aos gradientes que existem entre os fluxos e ultimamente causando a separação desejada na coluna de separação.

15 Os exemplos de tais processos de separação térmica são condensação (parcial), condensação fracional (conforme a DE-A 19924532) e retificação. A ação de separação resultante tem base aqui em particular na diferença dos pontos de ebulição do ácido acrílico e os componentes secundários outro que não ácido acrílico. Um outro exemplo é aquele da
20 absorção. A ação de separação é aqui fundamentada é em particular na solubilidade diferente do ácido acrílico e os componentes secundários outro que não ácido acrílico no líquido de absorção. O acima também é verdadeiro dos processos de separação térmica de despojamento (um gás de despojamento absorve, de um líquido, componentes com afinidade diferente
25 presente na forma dissolvida nele) e dessorção (o processo reverso de absorção; as substâncias dissolvidas na fase líquida são removidas diminuindo-se a pressão parcial). O termo “processos de separação térmica” também compreende a destilação e retificação azeotrópicas (estes utilizam a tendência de diferir do ácido acrílico e os componentes secundários (os

constituintes outros que não ácido acrílico na mistura gasosa de reação da oxidação parcial) para formar azeótropos com agentes de azeotropismo adicionados).

A diferença do ponto de ebulição entre o ácido acrílico (141° C a 1 atm) e benzaldeído (178,1° C a 1 atm) é em geral insuficiente para remover o benzaldeído quantitativamente do ácido acrílico com um nível apropriado de complexidade usando os processos de separação térmica acima mencionados. Ao invés disso, a última remoção é normalmente obtida somente quando a diferença de reatividade do benzaldeído e ácido acrílico com os então chamados descontaminantes de aldeído (WO 03/014172) por exemplo hidrogenocarbonato de aminoguanidina, é adicionalmente utilizado. A reação do aldeído com o descontaminante de aldeído forma um novo componente secundário cujo ponto de ebulição se desvia a uma extensão significativamente maior do ponto de ebulição do ácido acrílico do que é o caso no caso do aldeído por si, de modo que, no término da reação com o descontaminante de aldeído, uma remoção quantitativa pode ser obtida em uma maneira simples através de uma via de retificação. Como uma alternativa, a EP-A 1159249 divulga a separação do benzaldeído e ácido acrílico presentes na mistura gasosa do produto da oxidação parcial pela combinação de um processo de separação térmica (condensação fracional) e uma cristalização (cristalização de suspensão) (conforme também a DE-A 10247240).

Ao contrário do acima, a diferença do ponto de ebulição entre ácido acrílico (141° C a 1 atm) e ácido benzóico (250° C a 1 atm) é tão maior que o uso de um processo de separação térmica cuja ação de separação é fundamentada nos pontos de ebulição diferentes dos constituintes da mistura é normalmente acompanhado por uma separação quantitativa do ácido acrílico e ácido benzóico (conforme DE-A 10336386, DE-A 19740252, DE-A 10247240) (outros componentes secundários são freqüentemente removidos

pela cristalização após a remoção do ácido benzóico). Não obstante, uma desvantagem de uma tal separação térmica é que a fração que compreende o ácido acrílico na forma enriquecida deve ser retirada da coluna de separação que compreende separar os elementos internos acima da alimentação da mistura a ser separada na coluna de separação. Não obstante, este é um comprometimento de demanda muito térmica, visto que a evaporação da quantidade total de ácido acrílico é demanda comparativamente energética (alto ponto de ebulição, entalpia alta de evaporação, evaporação múltipla devido ao refluxo).

É portanto um objetivo da presente invenção fornecer um processo para separar o ácido acrílico e o ácido benzóico presentes como o produto principal e sub-produto em uma mistura gasosa do produto de uma oxidação em fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial de um composto precursor C_3 de ácido acrílico, que não necessita do método de separação de energia intensiva acima mencionado.

Portanto, o processo é fornecido para separar o ácido acrílico e o ácido benzóico presentes como o produto principal e sub-produto bem como outros constituintes da mistura gasosa do produto em uma mistura gasosa do produto de uma oxidação em fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial de um composto precursor C_3 de ácido acrílico, em que o ácido acrílico e o ácido benzóico, juntos com outros constituintes da mistura gasosa do produto que tem pontos de ebulição menores e maiores do que o ácido acrílico, são convertidos a da mistura gasosa do produto para uma fase líquida P, e os constituintes tendo um ponto de ebulição menor do que o ácido benzóico e ácido acrílico (com base no ponto de ebulição das substâncias puras a 1 atm) (mas sem ácido benzóico; “sem ” aqui significa menos do que 10 % em peso, preferivelmente menos do que 5 % em peso, ainda muito menos do que 3 % em peso ou menos do que 2 % em peso ou menos do que 1 % em peso, e na melhor das hipóteses menos do que 0,75 % em peso, ou menos do que 0,1 %

em peso, ou 0 % em peso, com base em cada caso no teor de ácido benzóico da fase líquida P) são removidos da líquida P resultante usando pelo menos um processo de separação térmica para deixar uma fase líquida P* que compreende pelo menos 80 % em peso de ácido acrílico e, com base na

5 quantidade de ácido acrílico presente, pelo menos 0,1 % em peso (freqüentemente pelo menos 0,2 % em peso, ou pelo menos 0,3 % em peso, ou pelo menos 0,4 % em peso, ou pelo menos 0,5 % em peso, ou pelo menos 0,75 % em peso, ou pelo menos 1 % em peso) de ácido benzóico, que compreende separar o ácido benzóico do ácido acrílico através da

10 cristalização da fase líquida P*, o ácido acrílico acumulando nos cristais formados e o ácido benzóico no licor mãe restante.

O processo de acordo com a invenção é fundamentado na descoberta surpreendente de que o coeficiente de depleção A^{BZA} (com base no processo) associado com a cristalização é regularmente de ≥ 15 . O coeficiente

15 de depleção A^{BZA} é em geral entendido significar a razão quantitativa do ácido benzóico restante no licor mãe para o ácido benzóico restante nos cristais (em cada caso expressado como % em peso com base na quantidade total do licor mãe ou na quantidade total dos cristais). Uma remoção do cristal/substância principal até um grau de mais do que 90 % em peso, preferivelmente a um

20 grau de mais do que 95 % em peso, ou 97 ou 98, ou 99 % em peso de sua quantidade total é em geral suficiente para determinar A^{BZA} (a influência do teor de umidade residual nos cristais é em geral insignificante). Um A^{BZA} de ≥ 15 demonstra que não existe essencialmente nenhuma incorporação do ácido benzóico nos cristais na formação dos cristais do ácido acrílico. Isto forma a

25 base da eficiência marcada do procedimento inventivo.

No caso do ácido diacrílico (A^{DA}), ácido acético (A^{AA}) e ácido propiônico (A^{PA}) como componentes secundários de ácido acrílico, o coeficiente de depleção correspondente é tipicamente em valores de ≤ 10 . Em outras palavras, estes também são incorporados nos cristais de ácido acrílico e

podem ser extraídos desses cristais somente com dificuldade, por exemplo, pela lavagem adequada.

Em outras palavras, uma remoção cristalina dessas impurezas do ácido acrílico em geral requer o uso de processos de cristalização de múltiplas etapas menos eficientes e de capital mais intensivo, como
5 recomendado, por exemplo, na EP-A 616998 na forma de uma combinação de múltiplas etapas de cristalização dinâmica e estática, e necessita bem como o processo de múltiplas etapas, pelo menos um cristalizador dinâmico e pelo menos um estático. Na melhor das hipóteses, sob condições limitadoras
10 particulares da cristalização (conforme, em particular a WO 03/078378 e WO 01/77056), os cristais de ácido acrílico são formados a partir de que o ácido acético e o ácido propiônico possam ser removidos de modo comparativamente eficaz pela lavagem subsequente com fusão de ácido acrílico puro. A maior A^{BZA} é, a mais atrativa é um remoção cristalina do
15 ácido benzóico a partir do ácido acrílico.

Com as descobertas experimentais acima mencionadas, os procedimentos inventivos abrem a possibilidade, na via para o ácido acrílico adequado para os super-absorventes, de maneira essencialmente quantitativa remover a contaminação do ácido benzóico, que obstrui um tal uso, da fase
20 líquida P* em uma etapa de cristalização com lavagem subsequente dos cristais com um fundido de ácido acrílico pré-purificado.

As frases “ácido acrílico como o produto principal” e “ácido benzóico como o sub-produto” neste documento são intencionadas significar apenas que a mistura gasosa do produto de oxidação parcial compreende
25 significativamente mais ácido acrílico do que ácido benzóico. Em outras palavras, o ácido acrílico é o produto alvo desejado da oxidação parcial, enquanto o ácido benzóico é um sub-produto basicamente indesejado deste.

O processo de acordo com a invenção é aplicável em particular àquelas fase líquidas P*, cujo teor de ácido acrílico é pelo menos de 85 % em

peso, ou pelo menos de 90 % em peso, ou pelo menos 95 % em peso, ou pelo menos 96 % em peso, ou pelo menos 97 % em peso, ou pelo menos 98 % em peso, ou pelo menos 99 % em peso, ou pelo menos 99,5 % em peso ou mais.

Neste processo, em todo o acima mencionado (e naturalmente
5 também em um teor de 80 % em peso de ácido acrílico na fase líquida P*) os teores de ácido acrílico da fase líquida P*, o teor de ácido benzóico com base na quantidade de ácido acrílico presente pode, por exemplo, em cada caso ser de 0,1 a 20 % em peso, ou 0,2 a 15 % em peso, ou 0,3 a 10 % em peso, ou de 0,4 a 8 % em peso, ou de 0,5 a 6 % em peso, ou de 0,75 a 4 % em peso, ou de
10 1 a 3 % em peso. Em geral, o teor de ácido benzóico da fase líquida P*, com base no ácido acrílico presente, não é maior do que 100 % em peso, freqüentemente não maior do que 75 % em peso, ou não maior do que 50 % em peso. O uso do processo de acordo com a invenção é especialmente vantajoso quando o teor na fase líquida P* do ácido benzóico (não é 0 e) é
15 pelo menos 50 % em peso, ou pelo menos 75 % em peso, ou pelo menos 100 % em peso, ou pelo menos 125 % em peso, ou pelo menos 150 % em peso, ou pelo menos 175 % em peso, ou pelo menos 200 % em peso, ou pelo menos 250 % em peso, ou pelo menos 300 % em peso, ou pelo menos 400 % em peso, ou pelo menos 500 % em peso do peso do benzaldeído presente na fase
20 líquida P*. Naturalmente, a fase líquida P* a ser tratada de acordo com a invenção também pode não compreender qualquer benzaldeído.

O processo de acordo com a invenção é de significado particular quando este é praticado em uma tal maneira que o licor mãe restante na remoção cristalina (fora da fase líquida P*) é reciclada pelo menos
25 parcialmente em pelo menos um dos processos de separação térmica utilizados para obter a fase líquida P* a partir da fase líquida P e/ou em pelo menos um dos processos utilizados para a conversão combinada do ácido acrílico e ácido benzóico presente na mistura gasosa do produto da oxidação em fase gasosa parcial para a fase líquida P (normalmente baixo do topo das

colunas de separação que compreendem separar os elementos internos usados).

A estrutura básica de tal uso combinado do processo de separação de cristalização distinto e dos processos de separação não distintos para obter a fase líquida P* a partir da mistura gasosa do produto de oxidação em fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial do pelo menos um composto precursor C₃ é conhecida da DE-A 19606877.

Um processo de se separação não distinto é definido como um processo de separação em que a composição da fase que compreende o produto alvo enriquecido e é formado quando o processo de separação é utilizado é dependente de um grau indicado na composição da mistura a ser separada, enquanto o tratamento de cristalização inventivo é um processo de separação distinto até o grau que a composição dos cristais de ácido acrílico que se forma é muito independente (de modo ideal completamente independente) da composição da fase líquida P*. Em outras palavras, no processo de separação distinto de cristalização, um estabelecimento único de equilíbrio é suficiente de um ponto de vista termodinâmico para obter a ação de separação desejada, enquanto, nos processos de separação não distintos, vários estabelecimentos de equilíbrio sucessivos foram passados através de um ponto de vista termodinâmico (ver: estágios de separação de McCabe-Thiele), de modo a trazer cerca de uma ação de separação significativa.

No caso de uma tal combinação de um processo de separação distinto e de pelo menos um processo de separação não distinto, o processo de acordo com a invenção é de significado aumentada em respeito de que, na operação contínua de um tal procedimento, o ácido benzóico acumula na fase líquida P* a ser tratada de acordo com a invenção como um resultado da reciclagem do licor mãe, visto que o licor mãe compreende o ácido benzóico na forma enriquecida. Em outras palavras, mesmo os teores de ácido benzóico

comparativamente baixos na mistura gasosa do produto da oxidação em fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial pode deste modo se tornar um sério problema que pode somente ser bem tratado com sensibilidade em virtude de A^{BZA} (com base no processo) regularmente sendo ≥ 15 de acordo com a descoberta inventiva. No caso dos coeficientes de depleção A^{BZA} de < 15 um procedimento a ser praticado como descrito seria extremamente eficiente. A eficiência necessária, especialmente na escala industrial, é adquirida somente em virtude de A^{BZA} no processo de acordo com a invenção regularmente sendo de ≥ 15 .

Não obstante, o fato apenas mencionado também é relevante quando as principais substâncias obtidas no processo de acordo com a invenção, para o propósito de aumentar o rendimento, são novamente cristalizadas, ou quando os fluxos secundários que compreendem ácido benzóico que ocorrem no processo de separação não distinto são do mesmo modo tratados pela cristalização para aumentar o rendimento.

O tratamento de cristalização inventivo da fase líquida P^* não é no princípio submetido a nenhuma restrição, incluindo o processo para remover o licor mãe dos cristais (todos os processos de remoção do licor mãe/cristal detalhados nos documentos citados da técnica anterior podem ser utilizados).

Em outras palavras, este pode ser realizado em um ou mais estágios, de modo contínuo ou às porções. Em particular, este também pode ser realizado como uma cristalização fracional. Tipicamente, em uma cristalização fracional, todos os estágios que geram os cristais de ácido acrílico que são mais puros (especialmente mais livres de ácido benzóico) do que a fase líquida P^* fornecidos são conhecidos como estágios de purificação e todos os outros estágios que separam estágios. Apropriadamente, os processos de múltiplos estágios são operados pelo princípio contra corrente, em que, após a cristalização em cada estágio, os cristais são removidos do

licor mãe e estes cristais do estágio particular são alimentados com o próximo grau mais alto de pureza, enquanto o resíduo de cristalização do estágio particular é alimentado com o próximo grau de pureza mais baixo.

Em geral, a temperatura da fase líquida P^* durante a remoção cristalina é entre -25°C e $+14^{\circ}\text{C}$, em particular entre $+12^{\circ}\text{C}$ e -5°C .

Por exemplo, o processo de acordo com a invenção pode ser realizado como uma cristalização de camada (conforme a DE-A 2606364, EP-A 616998, EP-A 648520 e EP-A 776875). Nesta cristalização, os cristais são congelados na forma de camadas contínuas, firmemente aderentes. Os cristais depositados são separados do banho residual restante (o licor mãe) devido o resíduo individual simplesmente fluir. Em princípio, uma distinção é retirada entre os processos de cristalização da camada “estática” e “dinâmica”. Um aspecto característico da cristalização da camada dinâmica das fases líquidas P^* é uma convecção forçada da fase líquida P^* . isto pode ser efetuado bombeando-se a circulação da fase líquida P^* através de tubos com um fluxo completo, pela introdução da fase líquida P^* como uma película de gotejamento (por exemplo de acordo com a EP-A 616998) ou pela introdução de gás inerte em uma fase líquida P^* ou pela pulsação.

Nos processos estáticos, a fase líquida P^* é no repouso (por exemplo em trocadores de calor de feixe de tubos ou de placa) e depósitos nas como resultado da redução da lenta temperatura no lado secundário. Subseqüentemente, o banho residual (substância principal) é descarregado, mais frações altamente contaminadas são retiradas da camada cristalina pelo lento aumento da temperatura e o produto bruto é subseqüentemente fundido (conforme a WO 01/77056).

De acordo com a invenção, a etapa de cristalização inventiva, no caso de todas as fases líquidas P^* descritas neste documento, não obstante, será preferivelmente realizada de acordo com o ensinamento WO 01/77056, WO 02/055469 e WO 03/078378 como uma cristalização de suspensão.

Em geral, uma suspensão cristalina que compreende cristais de ácido acrílico em suspensão é obtida resfriando-se a fase líquida P*, os cristais de ácido acrílico tendo um teor de ácido benzóico mais baixo e o banho residual restante (substância principal) um teor de ácido benzóico mais alto (relativamente, com base na quantidade total particular) do que a fase líquida P* a ser purificada. Os cristais de ácido acrílico podem crescer diretamente em suspensão e/ou ser depositados como uma camada em uma parede resfriada das quais estes são subsequenteiramente raspados e novamente colocados em suspensão no banho residual (substância principal).

Todos os processos de catalizadores de suspensão e cristalização de suspensão detalhados nas WO 01/77056, WO 02/055469, WO 03/078378 e no Research Disclosure Database Número 496005 (publicado em agosto de 2005) são úteis de acordo com a invenção. Em geral, a suspensão cristalina de ácido acrílico gerada tem um teor de sólidos de 20 a 40 % em peso.

Além disso, todos os processos especificados nas publicações WO acima mencionadas são úteis para a separação dos cristais de suspensão que formaram e o licor mãe que restou (por exemplo processos de separação mecânica tais como centrifugação). A preferência é dada de acordo com a invenção para separar em uma coluna de lavagem. Isto é preferivelmente uma coluna de lavagem com o transporte forçado dos cristais de ácido acrílico depositados. A fração de volume de cristais no leito cristalino em geral atinge valores de $> 0,5$. Em geral, a coluna de lavagem é operada em valores de 0,6 a 0,75. O líquido de lavagem usado é vantajosamente o banho dos cristais de ácido acrílico purificados (removido) anteriormente na coluna de lavagem. A lavagem é normalmente efetuada em contra corrente. O processo de acordo com a invenção deste modo em particular compreende os processos que compreendem as seguintes etapas do processo:

a) cristalização do ácido acrílico de uma fase líquida P*;

b) separação dos cristais de ácido acrílico do licor mãe restante (fundido residual, fase residual líquida);

c) fusão pelo menos parcial dos cristais de ácido acrílico removidos e

5 d) reciclagem pelo menos parcial dos cristais de ácido acrílico banhos para a etapa b) e/ou para a etapa a).

A preferência é dada para efetuar a etapa b) através da lavagem contra corrente com cristais de ácido acrílico que foram anteriormente removidos, fundidos e reciclados na etapa b).

10 Vantajosamente de acordo com a invenção (mas não necessariamente), a fase líquida P* compreende água quando o processo de acordo com a invenção é utilizado, visto que a formação dos cristais de ácido acrílico na presença de água, de acordo com o ensinamento da WO 01/77056 e WO 03/078378, causa uma forma cristalina particularmente favorável para a
15 separação subsequente dos cristais do licor mãe restante. Isto é especialmente verdade quando a cristalização é realizada como uma cristalização de suspensão, e mesmo mais verdade quando a remoção do licor mãe subsequente é realizada em uma coluna de lavagem, e ainda mais verdade quando o líquido de lavagem usado é o banho dos cristais de ácido acrílico
20 que já foram purificados na coluna de lavagem.

Em outras palavras, o processo de acordo com a invenção compreende em particular os processos em que a fase líquida P* a ser tratada pela cristalização é convertida sob a ação de condições geladas a uma suspensão cristalina que consiste de cristais de ácido acrílico e fase líquida
25 residual (fundido residual), a proporção em peso do ácido benzóico nos cristais de ácido acrílico sendo menores e a proporção em peso da fase residual líquida (o licor mãe) de ácido benzóico sendo maior do que a proporção em peso do ácido benzóico na fase líquida P*, uma porção do licor mãe restante é mecanicamente removida se apropriado a partir da suspensão

cristalina, e os cristais de ácido acrílico são soltos em uma coluna de lavagem do licor mãe resultante, com a condição de que

a) a fase líquida P*, com base no ácido acrílico nesta presente, compreende pelo menos 50 ppm em peso ou de 0,20 a 20 % em peso, freqüentemente 15 ou a 10 % em peso, de água, e

b) o líquido de lavagem usado é o banho de cristais de ácido acrílico purificado na coluna de lavagem.

Além disso, é vantajoso de acordo com a invenção quando o teor da fase líquida P* nos procedimentos acima descritos (ou completamente em geral quando o processo de acordo com a invenção é utilizado), com base no ácido acrílico presente na fase líquida P*, é de 0,2 ou 0,4 a 8, ou até 10, ou até 20 % em peso.

Todas as aplicações acima mencionadas em particular quando a coluna de lavagem é uma coluna de lavagem com transporte forçado dos cristais de ácido acrílico, em particular quando este está em uma coluna de lavagem hidráulica ou mecânica de acordo com a WO 01/77056 e é operada como aqui detalhado.

Todo o acima mencionado é verdadeiro em particular quando a coluna de lavagem é planejada e operada de acordo com os ensinamentos da WO 03/041832 e da WO 03/041833.

Em princípio, a oxidação da fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial antes do uso do processo de separação de acordo com a invenção pode ser realizada em uma tal maneira como é conhecido da técnica anterior (aparte do fato de que o precursor composto precursor C₃ bruto usado para obter a mistura de reação gasosa de partida pode ter uma pureza inferior).

Em outras palavras, esta pode ser realizada, por exemplo, como descrito na DE-A 10351269, DE-A 10245585, DE 10200502-27988, EP-A 1695954, DE-A 10351269, EP-A 990636, EP-A 1106598, DE-A102005010111, DE-A 1020050130399, DE-A 102004025445, DE-A

102004021764, DE-A 10338529, DE-A 10337788, DE-A 10360396, DE-A 10316465, DE-A 10313210, DE-A 10313214, DE-A 10313213, DE-A 10313212, DE 102005062026.4, DE-A 10313211, DE-A 10313208 e DE-A 10313209, e a técnica anterior descrita nestes documentos.

5 Em particular, o processo de acordo com a invenção é aplicável à mistura gasosa do produto de uma oxidação em fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial de dois estágios de propileno para ácido acrílico. No primeiro estágio de reação, o propileno é essencialmente oxidado de modo parcial para acroleína, e, no segundo estágio de reação, a acroleína
10 obtida no primeiro estágio de reação é parcialmente oxidada para ácido acrílico. Tipicamente, a acroleína, como um constituinte da mistura gasosa do produto do primeiro estágio de reação, se apropriado suplementado por oxigênio molecular ou por uma mistura de oxigênio molecular e gás inerte, é alimentada para a Segunda etapa de reação.

15 O processo de acordo com a invenção é relevante em particular quando a conversão do propileno U^P na oxidação parcial do propileno é ≥ 91 % em mol, ou ≥ 92 % em mol, ou ≥ 93 % em mol, ou ≥ 94 % em mol, ou ≥ 95 % em mol, ou ≥ 96 % em mol, ou ≥ 97 % em mol, ou ≥ 98 % em mol, ou ≥ 99 % em mol.

20 O processo de acordo com a invenção também é relevante em particular quando a conversão da acroleína U^A na oxidação parcial da acroleína é ≥ 96 % em mol, ou ≥ 97 % em mol, ou ≥ 98 % em mol, ou $\geq 98,5$ % em mol, ou ≥ 99 % em mol, ou $\geq 99,5$ % em mol, ou $\geq 99,8$ % em mol ou mais.

25 Isto é porque as conversões acima mencionadas (estas sempre são fundamentadas na passagem única da mistura de reação gasosa através do leito do catalisador), quando o mesmo sistema catalisador é usado, são normalmente obtidas quando a temperatura de reação no estágio de reação particular é selecionada em um nível elevado e/ou uma carga catalisadora que

compreende os catalisadores tendo a atividade elevada é usado. Ambos promovem a sub-produção do ácido benzóico.

5 O acima mencionado é verdade em particular no caso da oxidação parcial de dois estágios do propileno para ácido acrílico já divulgada.

O leito do catalisador para a oxidação heterogeneamente catalisada parcial do composto precursor C_3 em geral será um leito fixo. Os catalisadores (leito fixo) particularmente ativos para a oxidação parcial do propileno são aqueles cuja composição ativa é uma composição de óxido multi-metálico cuja superfície específica é de 0,1 a 120 m^2/g , ou de 0,2 a 50 m^2/g , ou de 1 a 20 m^2/g , ou de 2 a 10 m^2/g .

Além disso, com respeito à atividade dos catalisadores (leito fixo) da oxidação parcial do propileno para acroleína, é favorável quando o diâmetro de poro numericamente mais comum de sua composição ativa de 15 óxido multi-metálico é de 0,1 a 1 μm .

A atividade dos catalisadores (leito fixo) para a oxidação parcial do propileno para acroleína está presente especialmente quando o diâmetro de poro numericamente mais comum acima mencionado e uma das áreas de superfície específicas acima mencionados estão presentes na 20 combinação a composição ativa do óxido multi-metálico.

O volume de poro total das composições ativas de óxido multi-metálico (catalisadores) acima mencionadas com atividade elevada é vantajosamente ao mesmo tempo de 0,1 a 1,00 ml/g, usualmente de 0,10 a 0,80 ml/g, ou de 0,20 a 0,40 ml/g.

25 Frequentemente, é ainda suficiente quando os catalisadores para a oxidação heterogeneamente catalisada parcial do propileno para acroleína compreendem os catalisadores acima mencionados.

Os catalisadores (leito fixo) particularmente ativos para a oxidação parcial da acroleína (especialmente como o segundo estágio de

reação da um oxidação parcial do propileno de dois estágios para ácido acrílico) são aqueles cuja composição ativa é uma composição de óxido multi-metálico cuja área de superfície específica é de 0,1 a 150 m²/g, ou de 0,2 a 50 m²/g, ou de 1 a 20 m²/g ou de 2 a 10 m²/g.

5 Além disso, com respeito à atividade dos catalisadores (leito fixo) da oxidação parcial da acroleína para ácido acrílico, é favorável quando o diâmetro de poro numericamente mais comum de sua composição ativa de óxido multi-metálico é de 0,1 a 1 µm.

10 A atividade elevada dos catalisadores (leito fixo) para a oxidação parcial da acroleína para ácido acrílico é presente especialmente quando o diâmetro de poro numericamente mais comum acima mencionado e uma das áreas de superfície específicas acima mencionadas estão presentes em combinação com a composição ativa de óxido multi-metálico.

15 O volume de poro total das composições ativas de óxido multi-metálico acima mencionadas (catalisadores) com atividade elevada é vantajosamente ao mesmo tempo de 0,1 a 0,90 ml/g, usualmente de 0,20 a 0,80 ml/g, ou de 0,30 a 0,70 ml/g.

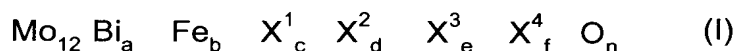
20 Frequentemente, é ainda suficiente quando os catalisadores para a oxidação heterogeneamente catalisada parcial de acroleína para ácido acrílico compreende os catalisadores acima mencionados.

25 Em princípio, nas duas oxidações parciais detalhadas acima, a atividade de volume específico do leito catalisador (especialmente leito catalisador fixo) na direção do fluxo da mistura de reação gasosa pode ser constante pela extensão do caminho do fluxo. Não obstante, relevância particular para o processo de acordo com a invenção surge quando esta atividade específica do volume do leito catalisador (fixo) aumenta pelo menos uma vez (de modo contínuo ou repentino, ou às etapas) na direção do fluxo da mistura de reação gasosa no caso particular. Em todos os casos acima mencionados, também é vantajoso quando a composição ativa não muda na

extensão do caminho de fluxo.

Os catalisadores acima mencionados podem ser catalisadores revestidos ou catalisadores sozinhos. A geometria dos catalisadores pode em princípio ser como desejada. É possível usar esferas, polígonos, cilindros ou anéis sólidos. A dimensão mais extensa dos corpos catalisadores formados é 5 apropriadamente de 1 a 10 mm, ou de 2 a 8 mm. Isto é entendido significar a linha direta mais longa que conecta dois pontos na superfície do corpo catalisador formado. A atividade de volume específico do leito catalisador fixo pode ser realizada pela diluição apropriada dos catalisadores com corpos 10 formados essencialmente inertes (corpos diluentes formados). Sua geometria pode corresponder essencialmente àquela dos corpos catalisadores formados. Os materiais úteis para tais corpos formados inertes são em princípio todos aqueles que também são adequados como um material de suporte para os catalisadores revestidos adequados de acordo com a invenção. Tais materiais 15 são em particular óxidos não porosos tais como óxidos de alumínio, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbetos de silício, silicatos tais como silicato de magnésio ou silicato de alumínio, ou esteatita.

As composições ativas de óxido multi-metálico para os catalisadores para a oxidação parcial do propileno → acroleína com atividade 20 elevada compreendem, apropriadamente de acordo com a invenção, os elementos metálicos Mo, Fe e Bi. Estes são de atividade particularmente elevada quando sua estequiometria satisfaz a seguinte fórmula I:



onde

X^1 = níquel e/ou cobalto

25 X^2 = tálio, um metal alcalino e/ou um metal alcalino terroso,

X^3 = zinco, fósforo, arsênico, boro, antimônio, estanho, cério, chumbo e/ou tungstênio,

X^4 = silício, alumínio, titânio e/ou zircônio,

a = de 0,5 a 5,

b = de 0,01 a 5, preferivelmente de 2 a 4,

c = de 0 a 10, preferivelmente de 3 a 10,

d = de 0 a 2, preferivelmente de 0,02 a 2,

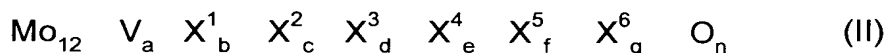
5 e = de 0 a 8, preferivelmente de 0 a 5,

f = de 0 a 10 e

n = um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos outros que não oxigênio em (I).

10 O acima mencionado é especialmente verdade quando a composição ativa tem as propriedades já tratadas que dizem respeito à área de superfície e volume de poro específicos.

As composições ativas de óxido multi-metálico para os catalisadores para a oxidação parcial acroleína → ácido acrílico com atividade elevada compreende, apropriadamente de acordo com a invenção, os
15 elementos metálicos Mo e V. Estes são de atividade particularmente elevada quando sua estequiometria satisfaz a seguinte fórmula II:



onde

$\text{X}^1 = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ e/ou Ce ,

$\text{X}^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ e/ou Zn ,

20 $\text{X}^3 = \text{Sb}$ e/ou Bi ,

$\text{X}^4 =$ um ou mais metais alcalinos,

$\text{X}^5 =$ um de mais metais alcalinos terrosos,

$\text{X}^6 = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}$ e/ou Zr ,

a = de 1 a 6,

25 b = de 0,2 a 4,

c = de 0,5 a 18,

d = de 0 a 40,

e = de 0 a 2,

$f = \text{de } 0 \text{ a } 4,$

$g = \text{de } 0 \text{ a } 40 \text{ e}$

$n = \text{um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos outro que não oxigênio em (II).}$

5 As formas de realização particularmente ativas entre os óxidos multi-metálicos ativos (II) são aquelas que são abrangidas pelas seguintes definições das variáveis da fórmula geral II:

$X^1 = \text{W, Nb e/ou Cr,}$

$X^2 = \text{Cu, Ni, Co e/ou Fe,}$

10 $X^3 = \text{Sb,}$

$X^4 = \text{Na e/ou K,}$

$X^5 = \text{Ca, Sr, e/ou Ba,}$

$X^6 = \text{Si, Al e/ou Ti,}$

$a = \text{de } 1,5 \text{ a } 5,$

15 $b = \text{de } 0,5 \text{ a } 2,$

$c = \text{de } 0,5 \text{ a } 3,$

$d = \text{de } 0 \text{ a } 2,$

$e = \text{de } 0 \text{ a } 0,2,$

$f = \text{de } 0 \text{ a } 1 \text{ e}$

20 $n = \text{um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos outro que não oxigênio em (II).}$

Vantajosamente, as oxidações de fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial de um composto precursor C_3 são realizadas em reatores de feixe de tubo. O leito catalisador fixo é disposto nos
25 tubos de reação do reator de feixe de tubo. Os tubos do catalisador são fluxados ao redor por um carregador de calor líquido (em geral um metal fundido ou um metal líquido), de modo a remover o calor da reação.

A carga do leito catalisador (fixado) com propileno ou acroleína em ambos os casos pode ser $\geq 70 \text{ NI/l}\cdot\text{h}$ ou $\geq 90 \text{ NI/l}\cdot\text{h}$, ou ≥ 110

NI/l·h, ou ≥ 130 NI/l·h, ou ≥ 140 NI/l·h, ou ≥ 160 NI/l·h, ou ≥ 180 NI/l·h, ou ≥ 240 NI/l·h, ou ≥ 300 NI/l·h.

Em geral, esta é, não obstante, ≤ 600 NI/l·h (os valores de carga são fundamentados em cada caso no volume do leito catalisador fixo, excluindo quaisquer seções adicionalmente usadas que consistem exclusivamente de material inerte.

Neste documento, a carga do leito catalisador (fixo) com mistura de reação gasosa de partida é entendida significar a quantidade de mistura de reação gasosa de partida nos litros padrão (NI; o volume em litros que a quantidade correspondente de mistura de reação gasosa de partida seria retirada sob condições padrão, isto é, a 25°C e 1 bar) que é conduzida através de um litro de leito catalisador (fixo) por hora. A carga do leito catalisador (fixo) também pode ser fundamentada somente em um componente da mistura de reação gasosa de partida. Neste caso, é a quantidade deste componente em litros padrão que é conduzida através de um litro do catalisador (fixo) por uma hora como um constituinte da mistura de reação gasosa de partida correspondente.

Neste documento, os gases inertes são entendidos muito em geral ser aqueles gases que, no curso da oxidação parcial, em cada caso sozinho, permanece quimicamente não carregado até um grau de pelo menos 95 % em mol, preferivelmente a um grau de pelo menos 97 % em mol e mais preferivelmente a um grau de 99 % em mol ou mais.

A temperatura de reação na oxidação parcial do propileno $\rightarrow$ da acroleína é em geral de 270 a 450°C ou de 280 a 420°C , preferivelmente de 300 a 380°C . A temperatura de reação na oxidação parcial de acroleína $\rightarrow$ ácido acrílico é em geral de 200 a 370°C ou de 200 a 320°C , preferivelmente de 220 a 300°C .

A pressão de trabalho nas oxidações inventivas parciais podem em geral estar abaixo da pressão padrão (por exemplo até 0,5 atm; a mistura

de reação gasosa é sugada através) ou acima da pressão padrão. Tipicamente, a pressão de trabalho estará em valores de 1 a 5 atm, freqüentemente de 1,5 a 3,5 atm. Normalmente, a pressão de trabalho nas oxidações inventivas parciais não excederão 100 atm.

5 Uma fonte útil para o oxigênio molecular necessário como um agente de oxidação no curso das oxidações parciais é ar ou ar exaurido em nitrogênio molecular.

10 Os catalisadores a serem usados para a oxidação inventiva parcial do propileno (para acroleína) ou acroleína (para ácido acrílico) são em geral selecionados tal que a seletividade da formação do produto alvo (acroleína ou ácido acrílico) é em geral ≥ 83 % em mol, freqüentemente ≥ 85 % em mol, ou ≥ 88 % em mol, freqüentemente ≥ 90 % em mol, ou ≥ 93 % em mol ou mais.

15 As misturas de reação gasosas de partida típicas para a oxidação parcial do propileno (para acroleína) pode, por exemplo compreender:

De 5 a 12 % em volume de propileno,

De 2 a 15 % em volume de água,

De ≥ 0 a 10 % em volume de propano,

20 De $\geq 0,1$ a 5 % em volume de constituintes outros que não propileno, propano, água, oxigênio e nitrogênio

e oxigênio molecular suficiente, que a razão molar de oxigênio molecular para propileno é de 1 a 3, e

25 como o restante até 100 % em volume da quantidade total, nitrogênio molecular.

Alternativamente, a mistura de reação gasosa de partida para a oxidação parcial do propileno (para acroleína) pode compreender:

De 6 a 10 % em volume de propileno,

De 8 a 18 % em volume de oxigênio molecular,

De 6 a 30 % em volume de propano e

De 32 a 72 % em volume de nitrogênio molecular.

5 As misturas de reação para a oxidação parcial de propileno → acroleína também podem compreender até 20 % em volume de H_2 .

As misturas de reação gasosas de partida para a oxidação parcial da acroleína (para ácido acrílico) compreendem, por exemplo:

De 4 a 8 % em volume de acroleína,

De 2 a 9 % em volume de oxigênio molecular,

10 De 0 a 30 % em volume de propano,

De 30 a 75 % em volume de nitrogênio molecular e

De 5 a 30 % em volume de vapor,

ou

de 3 a 25 % em volume de acroleína,

15 de 5 a 65 % em volume de oxigênio molecular,

de 6 a 70 % em volume de propano,

de 0 a 20 % em volume de hidrogênio molecular e

de 5 a 65 % em volume de vapor.

20 As oxidações parciais particularmente relevantes de acordo com a invenção são aquelas de propileno (para acroleína) ou de acroleína (para ácido acrílico), em que a mistura gasosa do produto ainda compreende de ≥ 0 a 4 % em volume (por exemplo até 0,5 % em volume, ou até 1 % em volume, ou até 1,5 % em volume, ou até 2 % em volume, ou até 2,5 % em volume) de oxigênio molecular.

25 Em princípio, os teores orgânicos na fase líquida P* de seus constituintes podem ser determinados pela cromatografia gasosa.

Para a conversão do ácido acrílico e ácido benzóico presentes na mistura gasosa do produto da oxidação parcial a ser realizada de acordo com a invenção para a fase líquida P, as medidas absorventes e/ou de

condensação são úteis em princípio.

Os exemplos de absorventes úteis incluem água, soluções aquosas (estas podem compreender, por exemplo, de 0,1 a 10 % em peso de ácido acético, 0,1 a 5 % em peso de ácido acrílico e de 80 a 99,8 % em peso de água) e/ou solventes orgânicos (especialmente hidrofóbicos) (por exemplo, éter difenílico, ftalato de difenila e/ou dimetila). Antes da absorção, a mistura gasosa do produto da oxidação parcial pode, apropriadamente de um ponto de vista aplicação, também ser submetido a um resfriamento direto e/ou indireto.

Absorção e/ou processos de condensação adequados de acordo com a invenção, são descritos, por exemplo nos documentos DE-A 10336386, WO 01/96271, DE-A 19631645, DE-A 19501325, EP-A 982289, DE-A 19838845, WO 02/076917, EP-A 1695954, EP-A 695736, EP-A 778225, EP-A 1041062, EP-A 982287, EP-A 982288, US 2004/0242826, EP-A 792867, EP-A 784046, EP-A 695736, EP-A 1125912, EP-A 1388533 e a literatura citada sobre esse assunto nestes documentos.

O ácido acrílico e ácido benzóico presentes na mistura gasosa do produto podem, entretanto, por exemplo também ser liquefeitas condensando-se os constituintes tendo um ponto de ebulição mais alto do que a água na mistura gasosa do produto.

Tanto a conversão de absorção e de condensação para o ácido acrílico e ácido benzóico para a fase líquida P, como sua conversão para a fase líquida P*, são tipicamente garantidas nas colunas de separação que compreendem os elementos internos de separação (para aumentar a área de superfície de troca).

A absorção e a condensação também podem ser utilizadas super-impostas uma com a outra.

As colunas de separação adequadas com respeito aos processos de absorção e/ou condensação acima mencionados são divulgadas em particular nas DE-A 10336386, EP-A 1125912 e US 2004/0242826 A1.

Os elementos internos de separação úteis são em princípio todos elementos internos conhecidos ser de separação ativa. Em outras palavras, é possível usar bandejas tais como bandejas de *bubble-cap*, bandejas de fluxo duplo ou bandejas de válvulas, acondicionamentos aleatórios, por exemplo anéis de Raschig, ou acondicionamentos estruturados, por exemplo
5 acondicionamentos de Sulzer, como elementos internos de separação.

Na coluna de separação, a mistura gasosa do produto, se apropriado anteriormente resfriado, da oxidação parcial é em geral conduzido do fundo para cima em uma maneira ascendente. Em uma condensação de
10 absorção, o absorvente na coluna de separação é normalmente movido (conduzido) do topo para baixo.

A fase líquida P* que compreende ácido acrílico e ácido benzóico pode ser retirado da coluna de separação, apropriadamente de um ponto de vista da aplicação, do fundo da coluna líquida ou por intermédio da
15 remoção retiradora lateral de líquido abaixo da alimentação da mistura gasosa do produto que foi resfriado se apropriado.

Usando pelo menos um processo de separação térmica, os constituintes tendo um ponto de ebulição menor (com base na pressão atmosférica) do que o ácido benzóico e ácido acrílico são agora removidos da
20 fase líquida P.

Vantajosamente, de acordo com a invenção, o pelo menos um processo de separação térmica é utilizado tal que a remoção de baixa ebulição captura aqueles constituintes da fase líquida P cujo ponto de ebulição, como uma substância pura e na pressão atmosférica, é $\leq$ do que o ponto de ebulição
25 da água.

Um processo de separação térmica a ser utilizado particularmente de modo favorável é separar com um gás (por exemplo, ar, nitrogênio molecular ou outro gás).

Para esta finalidade, este gás é conduzido através da fase

líquida P (vantajosamente a partir de um ponto de vista da aplicação em contra corrente em uma coluna de separação que compreende separar os elementos internos) e separa os constituintes de ponto de ebulição baixo presentes para fora desta. Vantajosamente, a fase líquida P é aquecida
5 anteriormente para este propósito. Apropriadamente, a separação é efetuada em uma pressão de trabalho abaixo da pressão atmosférica.

Como um resultado da última medida, a separação tem uma dessorção super-imposta nesta. Foi apreciado que a dessorção também pode ser usada sozinha para a remoção de um ponto de ebulição baixo.

10 Alternativamente à separação e/ou dessorção, ou ainda depois disso, uma remoção de baixo ponto de ebulição de retificação pode ser realizada. Especialmente com a finalidade de fixar a linha de separação no ponto de ebulição da água, é apropriado realizar a remoção de baixo ponto de ebulição de retificação pelo menos parcialmente como uma retificação
15 azeotrópica. Os exemplos de agentes de azeotropismo adequados neste respeito incluem heptano, dimetilcicloexano, etilcicloexano, tolueno, etilbenzeno, octano, clorobenzeno, xileno ou misturas (por exemplo aquelas de 60 % em peso de tolueno e 40 % em peso de heptano) destes. Os agentes de azeotropismo alternativos que podem ser usados também são metil isobutil
20 cetona ou acetato de isopropila.

Outros agentes de azeotropismo adequados são divulgados na US 2004/0242826, EP-A 778255, EP-A 695736 e a técnica anterior citada nestes documentos. As retificações tipicamente acima mencionadas são do mesmo modo vantajosamente realizadas em pressões de trabalho abaixo da
25 pressão atmosférica. Será apreciado que cada um dos processos de separação térmica acima mencionados podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com um ou mais dos outros processos de separação térmica mencionados.

Visto que, de acordo com a invenção, os processos de separação térmica são vantajosamente utilizados somente para o propósito de

remoção de baixo ponto de ebulição, o procedimento inventivo é acompanhado, como uma outra vantagem, por um grau particularmente menor de uma formação polimérica indesejável e/ou uma demanda particularmente baixa para os inibidores de polimerização.

5 Não obstante, será apreciado que todas as etapas do processo detalhadas neste documento são realizadas com a inibição da polimerização. O procedimento pode ser como descrito na técnica anterior citada. Uma posição de resistência entre a totalidade dos estabilizantes do processo de ácido acrílico disponíveis é ocupado pelo dibenzo-1,4-tiazina (PTZ), 4-
10 hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino 1-oxila (4-OH-TEMPO) e p-metóxifenol (MEHQ), que pode ser parte das misturas a ser tratadas de acordo com a invenção, especialmente das fases líquidas, em cada caso sozinho, ou em pares, ou como uma mistura ternária. Tipicamente, a quantidade total dos inibidores de polimerização presentes nas fases líquidas que compreendem
15 ácido acrílico, com base na quantidade total do ácido acrílico presente nesta, é de 0,001 a 2 % em peso.

Após realizar a remoção de baixo ponto de ebulição descrita, o que em geral resta é uma fase líquida P* que compreende pelo menos 80 % em peso do ácido acrílico e, com base na quantidade de ácido acrílico
20 presente, pelo menos 0,1 % em peso do ácido benzóico. Com base no ácido acrílico presente na fase líquida P* este vantajosamente compreende pelo menos 50 ppm em peso ou pelo menos 0,2 % em peso, ou de 0,2 a 15 % em peso de água.

Devido à formação indesejada dos oligômeros de ácido
25 acrílico (Michael adducts) nas fases líquidas que compreendem ácido acrílico quando estes são deixados sozinhos, a remoção cristalina inventiva é utilizada como possível imediatamente após a fase líquida P* ser obtida. A dissociação térmica dos oligômeros do ácido acrílico que são de outro modo acumulados nas principais substâncias permite que o ácido acrílico presente neste sejam

recuperados e reciclados em um dos processos de separação térmica utilizados para obter a fase líquida P e/ou P*.

Em geral, o processo de acordo com a invenção será seguido por um processo em que os cristais de ácido acrílico são banhos e polimerizados isentos de radicais a polímeros. Frequentemente, os polímeros acima mencionados serão poliacrilatos de super-absorção.

Exemplo

Um tanque agitado que tem uma capacidade de 2 litros foi usado. A geometria do tanque agitado foi cilíndrica, com um diâmetro interno de 110 mm. O tanque agitado foi fabricado a partir de vidro. Não obstante, o fundo do tanque agitado foi fabricado na forma revestida de aço inoxidável. A espessura da parede de aço inoxidável foi de 2 mm. A separação das duas paredes foi de aproximadamente 1 cm. O espaço entre as duas paredes foi fluxado através de uma mistura que consiste de 30 % em peso de água, 40 % em peso de metanol e 30 % em peso de etileno glicol como um meio de resfriamento (pelo menos 75 l/h).

Os teores do tanque agitado foram agitados por intermédio de um agitador de pá dupla (a altura da pá foi de 50 mm, o diâmetro de 57 mm, e a velocidade rotacional foi de 500 rpm).

Em todos os experimentos, o tanque agitado foi enchido com de 1500 a 1650 g de ácido acrílico glacial cujo teor ácido acrílico foi de $\geq 99,5$ % em peso e que foi dopado com diferentes teores de ácido benzóico (sua temperatura foi de 25° C). Seu teor de água foi de 148 ppm em peso. Além disso, o ácido acrílico glacial foi inibido por polimerização por um teor aproximadamente de 250 a 270 ppm em de fenotiazina (PTZ). A temperatura do meio de resfriamento (em cada caso procedendo de uma temperatura de partida de 11° C) foi continuamente diminuída com taxas de resfriamento de 15 K/h a 60 K/h.

O processo de cristalização foi interrompido em cada caso uma

vez que uma camada cristalina tendo uma massa M da espessura da camada de aproximadamente 10 mm foi depositada no fundo do tanque. O tanque agitado foi montado para ser giratório. Com a interrupção do processo de cristalização, o tanque agitado foi virado na sua parte superior de modo a
5 deixar o licor mãe restante (ácido principal) flua para fora. Subseqüentemente, o licor mãe que fluiu para fora e os cristais depositados foram cada um analisados quanto seu teor de ácido benzóico, e o coeficiente de depleção particular A^{BZA} foi determinado a partir dos resultados da análise.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela baixo. Isto
10 adicionalmente mostra a taxa de desenvolvimento cristalino W em mm/min e o tempo de resfriamento t em minutos.

O Pedido de Patente Provisório US Nº 60/852674, depositado em 10.19.2006, é incorporado no presente Pedido de Patente como literatura de referência.

15 Com respeito aos ensinamento acima mencionados, várias mudanças e desvios da presente invenção são possíveis. Pode-se portanto assumir que a invenção, dentro do escopo das reivindicações em anexo, podem ser diferentemente realizadas do modo aqui especificamente descrito.

Tabela

	Teor de ácido benzoico (% em peso)	% em peso de PTZ	Taxa de resfriamento (K/h)	d (mm)	M (g)	W (mm/min)	T (min)	A ^{BZA}
Amostra A	1	270	15	12,9	161,2	0,152	85	54,1
Amostra B	1.5	270	30	7,2	89,9	0,206	35	31,5
Amostra C	1.5	270	60	10,8	120,7	0,300	36	30,3

Acrilato de alila, benzaldeído, comarona e furfurais, como impurezas de ácido acrílico, do mesmo modo regularmente têm os coeficientes de depleção a de $\gg 20$. Ao contrário, os coeficientes de depleção a para o ácido diacrílico, ácido acético e ácido propiônico como impurezas do ácido acrílico estão em valores de < 10 . O alto coeficiente de depleção encontrado para o ácido benzoico é surpreendentemente contra esse fundamento

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para separar ácido acrílico e ácido benzóico presente como o produto principal e sub-produto bem como outros constituintes da mistura gasosa do produto em uma mistura gasosa do produto de uma oxidação em fase gasosa heterogeneamente catalisada parcial de um composto precursor C_3 de ácido acrílico, em que o ácido acrílico e o ácido benzóico, junto com outros constituintes da mistura gasosa do produto que tem pontos de ebulição menores e maiores do que o ácido acrílico, são convertidos a partir da mistura gasosa do produto para uma fase líquida P, e os constituintes tendo um ponto de ebulição menor do que o ácido benzóico e ácido acrílico são removidos da fase líquida P resultante usando pelo menos um processo de separação térmica para deixar uma fase líquida P* que compreende pelo menos 80 % em peso de ácido acrílico e, com base na quantidade de ácido acrílico presente, pelo menos 0,1 % em peso de ácido benzóico, caracterizado pelo fato de que compreende separar o ácido benzóico do ácido acrílico através da cristalização da fase líquida P*, o ácido acrílico acumulando nos cristais formados e o ácido benzóico no licor mãe restante.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P* compreende pelo menos 90 % em peso de ácido acrílico.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P* compreende pelo menos 95 % em peso de ácido acrílico.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P*, com base na quantidade de ácido acrílico presente, compreende pelo menos 0,3 % em peso de ácido benzóico.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de

1 a 3, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P*, com base na quantidade de ácido acrílico presente, compreende pelo menos 0,5 % em peso de ácido benzóico.

5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o teor na fase líquida P* do ácido benzóico é pelo menos de 50 % em peso do peso do benzaldeído presente na fase líquida P*.

10 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o teor na fase líquida P* do ácido benzóico é pelo menos de 100 % em peso do benzaldeído presente na fase líquida P*.

15 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o teor na fase líquida P* do ácido benzóico é pelo menos 150 % em peso do benzaldeído presente na fase líquida P*.

20 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o licor mãe restante na remoção cristalina é reciclado pelo menos parcialmente em pelo menos um dos processos de separação térmica utilizados para obter a fase líquida P* a partir da fase líquida P e/ou em pelo menos um dos processos utilizados para a conversão combinada do ácido acrílico e ácido benzóico presentes no gás do produto da oxidação em fase gasosa parcial na fase líquida P.

25 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a remoção cristalina do ácido acrílico para fora da fase P* é efetuada em um estágio.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a remoção cristalina do ácido acrílico para fora da fase P* é efetuada em mais do que um estágio.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a remoção cristalina do ácido acrílico é efetuada através da cristalização de camadas.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a remoção cristalina do ácido acrílico é efetuada através da cristalização de suspensão.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que os cristais de suspensão formados são separados do licor mãe restante em uma coluna de lavagem.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o líquido de lavagem usado é o banho de cristais de ácido acrílico removidos anteriormente na coluna de lavagem.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas de processo:

a) cristalização do ácido acrílico para fora de uma fase líquida P^* ,

b) separação dos cristais de ácido acrílico do licor mãe restante,

c) fusão pelo menos parcial dos cristais de ácido acrílico removidos e

d) reciclagem pelo menos parcial dos cristais fundidos de ácido acrílico para a etapa b) e/ou para a etapa a).

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P^* compreende pelo menos 150 ppm em peso de água.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o ácido acrílico e ácido benzóico presentes na mistura gasosa do produto de oxidação em fase gasosa parcial são convertidos por absorção por intermédio de uma solução aquosa.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizado pelo fato de que o composto precursor C_3 é propileno.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizado pelo fato de que o composto precursor C_3 é propano.

5

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizado pelo fato de que o composto precursor C_3 é acroleína e a conversão da acroleína na oxidação parcial da acroleína é de $\geq 99,5$ % em mol.

10

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 21, caracterizado pelo fato de que é seguido por um processo em que os cristais de ácido acrílico são banhos e polimerizados de um modo isento de radicais para polímeros.

RESUMO**“PROCESSO PARA SEPARAR ÁCIDO ACRÍLICO E ÁCIDO BENZÓICO”**

5 Processo para separar ácido acrílico e ácido benzóico presente
na mistura gasosa do produto de uma oxidação parcial para ácido acrílico, em
que o ácido acrílico e o ácido benzóico são primeiro convertidos para uma
fase líquida, os constituintes tendo um ponto de ebulição menor do que o
ácido benzóico e ácido acrílico são removidos desta através de processos de
separação térmica, e o ácido acrílico é removido através da cristalização da
10 fase líquida restante.