

(11) Número de Publicação: **PT 1866273 E**

(51) Classificação Internacional:

C07C 51/265 (2007.10) **B01D 3/00** (2007.10)
B01D 3/14 (2007.10) **C07C 63/15** (2007.10)
C07C 63/00 (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2006.03.20**

(30) Prioridade(s): **2005.03.21 US 663792 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2007.12.19**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.07.14**
164/2010

(73) Titular(es):

BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
4101 WINFIELD ROAD WARRENVILLE, ILLINOIS
60555 US

(72) Inventor(es):

THOMAS M. BARTOS US
LINUS K. LEUNG US

(74) Mandatário:

PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA
RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO E DISPOSITIVO PARA PRODUZIR ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS INCLUINDO SUAS FORMAS PURAS**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

"PROCESSO E DISPOSITIVO PARA PRODUZIR ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS INCLUINDO SUAS FORMAS PURAS"

Campo da Invenção

Esta invenção refere-se a um processo e dispositivo para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos por oxidação de material de alimentação aromático para se obter um produto de ácido carboxílico aromático impuro numa mistura reaccional de oxidação em fase líquida e separação de um efluente gasoso de alta temperatura e pressão da oxidação em fase líquida para se recuperar água líquida e um solvente reaccional líquido para oxidação e distribuição dos subprodutos da oxidação entre os líquidos e uma fase gasosa que também resulta da separação.

Antecedentes da Invenção

O ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos são amplamente utilizados na produção de poliésteres, correntemente através de reacção com etilenoglicol, alquilenoglicóis superiores ou suas combinações, para conversão em fibras, películas, recipientes, garrafas e outros materiais de embalagem e artigos moldados.

Na prática comercial, os ácidos carboxílicos aromáticos são correntemente produzidos por oxidação em fase líquida num solvente de ácido acético aquoso de matérias-primas de benzeno e

naftaleno substituído com metilo, em que as posições dos substituintes metilo correspondem às posições dos grupos carboxilo no produto de ácido carboxílico aromático desejado, com ar ou outra fonte de oxigénio, que é normalmente gasoso, na presença de um catalisador promovido com boro compreendendo cobalto e manganês. A oxidação é exotérmica e origina ácido carboxílico aromático em conjunto com subprodutos, incluindo produtos de oxidação parciais ou intermédios da matéria-prima aromática e produtos reaccionais de ácido acético, tais como metanol, acetato de metilo e brometo de metilo. É também formada água como subproduto. Ácido carboxílico aromático, tipicamente acompanhado por subprodutos de oxidação da matéria-prima são correntemente formados dissolvidos ou como sólidos suspensos na mistura reacional de fase líquida e são, correntemente, recuperados por técnicas de cristalização e de separação sólido-líquido. A reacção de oxidação exotérmica é correntemente realizada num vaso reacional adequado a temperatura e pressão elevadas. Uma mistura reacional em fase líquida é mantida no vaso e a fase de vapor formada como resultado da oxidação exotérmica é evaporada da fase líquida e removida do reactor para controlar a temperatura da reacção. A fase de vapor compreende vapor de água, solvente reacional de ácido acético vaporizado e pequenas quantidades de subprodutos de oxidação, incluindo suprodutos de solvente e da matéria-prima. Esta contém também usualmente oxigénio gasoso não consumido na oxidação, quantidades menores de matéria-prima por reagir, óxidos de carbono e quando a fonte de oxigénio para o processo é ar ou outra mistura gasosa contendo oxigénio, azoto, óxidos de carbono e outros componentes gasosos inertes do gás que serve como fonte.

As formas puras de ácidos carboxílicos aromáticos são, frequentemente, favorecidas para utilização na produção de poliésteres para aplicações importantes, tais como fibras e garrafas, por causa das impurezas, tais como os subprodutos gerados a partir de matérias-primas aromáticas em tais processos de oxidação e, mais geralmente, várias espécies aromáticas substituídas com carbonilo são conhecidas como provocando ou estando correlacionadas com a formação de cor em poliésteres feitos a partir destes ácidos e, por sua vez, perda de cor em produtos convertidos de poliéster. Ácidos carboxílicos aromáticos, com níveis reduzidos de impurezas podem ser produzidos oxidando ainda mais os produtos em bruto da oxidação em fase líquida como descrito atrás a um ou mais níveis progressivamente inferiores de temperaturas e oxigénio e durante a cristalização para recuperar produtos da oxidação, para a conversão dos produtos da oxidação parcial da matéria-prima no produto ácido desejado, tal como conhecido dos documentos U.S. 4877900, 4772748 e 4286101. As formas puras preferidas do ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos com teores de impurezas inferiores, tais como ácido tereftálico purificado ou "PTA", são feitas hidrogenando cataliticamente formas menos puras dos ácidos, tais como o produto em bruto compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos gerados por oxidação em fase líquida da matéria-prima aromática ou os assim designados produtos de pureza média, em solução a temperatura e pressão elevadas, utilizando um catalisador de metal nobre. Na prática comercial, a oxidação em fase líquida de materiais de alimentação alquilaromáticos para originar ácido carboxílico aromático em bruto e a purificação do produto em bruto são, frequentemente, realizadas em processos integrados contínuos, em que o produto em bruto da oxidação em fase líquida é utilizado como material de partida para purificação.

A fase de vapor de alta temperatura e pressão gerada pela oxidação em fase líquida em tais processos é uma fonte potencialmente valiosa de solvente reaccional de ácido acético recuperável, material de alimentação por reagir e subprodutos reaccionais, assim como energia. O seu substancial teor de água, elevada temperatura e pressão e natureza corrosiva devida a componentes, tais como o brometo de metilo gasoso, solvente de ácido acético e água, contudo, colocam desafios técnicos e económicos para separar ou recuperar componentes para reciclar e recuperar o seu conteúdo energético. Além disso, as impurezas que permanecem por separar em correntes de processo recuperadas pode evitar a reutilização das correntes se as impurezas afectarem negativamente outros aspectos do processo ou a qualidade do produto. Como descrito no documento US 5200557, por exemplo, os ácidos monocarboxílicos afectam negativamente os catalisadores de hidrogenação utilizados nos processos de purificação, com ainda níveis mais baixos de resíduos de ácido acético, tais como os presentes nos produtos de ácido carboxílico aromático em bruto recuperados a partir dos líquidos da reacção de oxidação que são considerados prejudiciais.

A descrição de Patente Britânica 1373230, os documentos US N° 5304676; 5723656; 6143925; 6504051, a descrição de Patente Europeia 0498591 B1 e o Pedido Internacional WO 97/27168 descrevem processos para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos através de oxidação em fase líquida de materiais de alimentação aromáticos em que um efluente gasoso de alta pressão é removido da oxidação e tratado para recuperar e reciclar porções ou seus componentes e, em alguns casos, recuperar energia. A condensação do efluente gasoso, tal como no documento US 5304676, é eficaz para a recuperação de água, ácido acético e

outros componentes condensáveis do efluente gasoso mas separando água, ácido acético e outros componentes no condensado resultante, é tecnicamente complexa e economicamente impraticável. As separações de efluentes gasosos de alta pressão, tal como os processos dos documentos 5723656; 6143925; 6504051 e WO 97/27168 , podem ser eficazes para separar os efluentes gasosos para recuperar líquidos ricos em ácido acético e gases compreendendo vapor de água adequados para mais processamento. Contudo, certos subprodutos da oxidação tendem a distribuir-se pelas fase líquida e gasosa em tais separações, complicando a sua recuperação e afectando potencialmente negativamente outras correntes e passos do processo. Estas dificuldades são compreendidas pela acumulação de tais subprodutos em processos em que as correntes contendo subproduto, tais como a água-mãe remanescentes após recuperação das formas puras do ácido carboxílico aromático a partir de uma mistura reaccional líquida de purificação ou efluentes gasosos condensados líquidos das separações de alta pressão, são utilizados nas separações. Nenhum dos processos de acordo com as patentes citadas utiliza o líquido condensado a partir do efluente gasoso de alta pressão a partir de uma oxidação em fase líquida como solvente ou outro líquido compreendendo água na purificação de ácidos carboxílicos aromáticos impuros e as recuperações de materiais e energia em tais processos são frequentemente conseguidas à custa um do outro, por exemplo, devido a perda do teor de energia no arrefecimento ou despressurização para recuperar materiais, a queima de materiais para controlar as emissões atmosféricas e outras perdas de solvente de oxidação, matéria-prima e subprodutos que resultam se uma fase de vapor de alta temperatura e pressão da oxidação não for arrefecida ou despressurizada para remoção de tais materiais.

As impurezas remanescentes nas correntes recicladadas podem perturbar a operação do processo e prejudicar a qualidade do produto. Equipamento adicionado e passos do processo para a recuperação de materiais, energia ou ambos acrescentam ainda mais complexicidades ao processo e limitam, ou impossibilitam, a sua utilidade prática se estes aumentarem custos que ultrapassem os das poupanças de materiais e de energia. O impacto de tais factores, a perda de energia e a perda de materiais são aumentados pela escala das operações do processo. Em fábricas comerciais à escala mundial com capacidades anuais de 500000 a 1000000 ou mais toneladas de produto, mesmo percentagens fraccionais de centenas de partes por milhão de perdas de matéria-prima e solvente ou de conversão em indesejáveis e não utilizáveis subprodutos, menores ineficiências na recuperação de energia e adições incrementais ao tratamento de águas efluentes correspondem a perdas significativas práticas de materiais, aumentos no consumo de combustível ou de electricidade e mais processamento, assim como eficiências e economias de processo imprevisíveis devido a diferenças e a variações de custo relativas a energia, materiais e requisitos de tratamento das emissões e efluentes gasosos e líquidos.

Sumário da Invenção

Esta invenção proporciona um processo e dispositivo que, nas suas formas de realização e características proporciona, ou permite, a produção de ácidos carboxílicos aromáticos através de oxidação em fase líquida de materiais de alimentação de hidrocarbonetos aromáticos com um tratamento melhorado de uma fase de vapor de alta pressão da oxidação em fase líquida para

separaçāo e recuperāções do solvente da reacçāo de oxidaçāo, água e subprodutos da oxidaçāo. Nalgumas formas de realizāção, a invençāo pode também proporcionar recuperāções benéficas de energia a partir dos efluentes gasosos da oxidaçāo.

A invençāo proporciona também processos melhorados e dispositivos para a produçāo de ácidos carboxílicos aromáticos com controlo selectivo de subprodutos de materiais de alimentāção aromáticos e do solvente reaccional de ácido monocarboxílico para a oxidaçāo, gerados na oxidaçāo em fase líquida e transportados para um efluente gasoso da reacçāo de oxidaçāo ou de outro modo presente durante o tratamento do efluente gasoso para a separāção de água e do solvente da reacçāo de oxidaçāo deste. Tais subprodutos sāo, de um modo preferido, distribuídos de acordo com os aspectos da invençāo em uma ou mais fases líquidas compreendendo o solvente da reacçāo de oxidaçāo ou água que sāo separados a alta pressāo a partir de uma fase de vapor de alta pressāo a partir da oxidaçāo em fase líquida ou num gás de alta pressāo que resulta da separāção. Mantendo-se as outras coisas iguais, o controlo de tais subprodutos de acordo com a invençāo pode reduzir os níveis destes, presentes como impurezas nas correntes líquidas ou de vapor derivadas dos efluentes gasosos. Isto pode também facilitar o retorno de tais subprodutos para utilizar em passos de processo em que estes sāo úteis mais directamente ou em maiores concentrações do que se retidos sem a distribuiçāo nas fases líquida e de vapor que resultam da separāção.

Em processos integrados para a produçāo de formas puras de ácidos carboxílicos aromáticos compreendendo a oxidaçāo de material de alimentāção aromático numa mistura reaccional em fase líquida para se obter um produto em bruto compreendendo

ácido carboxílico aromático e subprodutos de oxidação do material de alimentação e purificação do produto em bruto por hidrogenação de uma sua solução num líquido compreendendo água, a invenção pode também eliminar ou reduzir os requisitos de água desmineralizada ou de água pura de outras fontes e proporciona um equilíbrio entre a água gerada na oxidação em fase líquida e a água utilizada na purificação não conseguido e substancialmente melhorado em relação a processos conhecidos. Adicionalmente, à separação substancial de solvente e água do efluente gasoso da reacção de oxidação para fases líquidas adequadas para retornar ou para utilizar nos passos de oxidação e purificação, os processos inventados incluem formas de realização que compreendem o direcionamento para a separação como refluxo um líquido compreendendo uma água-mãe de purificação remanescente após a recuperação de um produto de ácido carboxílico aromático purificado a partir de uma solução de reacção de purificação. Em tais formas de realização, não apenas os subprodutos da oxidação, por exemplo, os intermediários de oxidação de carboxibenzaldeído e ácido toluico convertíveis em ácido tereftálico ou isoftálico como produtos de ácido aromático desejado, mas também ácido monocarboxílico solvente, tais como resíduos de solvente nos produtos de ácido carboxílico aromático impuro utilizados para formar soluções de purificação e subprodutos de solvente remanescentes em gases que resultam da separação, podem ser retornados para a oxidação.

As recuperações de ácido monocarboxílico solvente, seus produtos reaccionais gerados na oxidação em fase líquida, material de alimentação aromático por reagir a partir da oxidação ou suas combinações presentes numa fase de vapor de alta pressão remanescente após separação substancial do ácido monocarboxílico solvente e água na fase de vapor a partir da

oxidação, são ainda melhoradas de acordo com outras formas de realização em que um gás de alta pressão da separação é condensado para se recuperar líquido compreendendo água, enquanto se deixa um gás de exaustão do condensador de alta pressão arrefecido até uma temperatura à qual um ou mais agentes de purificação são eficazes para remover um ou mais do material de alimentação, solvente e subprodutos de oxidação do solvente. O gás resultante pode ser ainda tratado para separação do material de alimentação e/ou tais subprodutos de solvente, numa outra forma de realização, uma corrente compreendendo materiais de alimentação, subprodutos de solvente ou suas combinações pode ser dirigida para a oxidação em fase líquida.

Num aspecto, a invenção proporciona um dispositivo para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos. O dispositivo origina capacidades melhoradas de recuperação de energia e para evitar perdas de materiais na operação do processo. Nalgumas das suas formas de realização, o dispositivo está configurado para proporcionar benefícios adicionais reduzindo a corrosividade das correntes gasosas do processo, de forma a que os componentes do dispositivo e, nalguns casos, de sistemas auxiliares ou outro equipamento de processo podem ser construídos por metais e ligas com moderada resistência à corrosão, tais como o aço inox, aço macio ou aços duplex, como alternativas a titânio, aços com níquel e outros mais caros, metais altamente resistentes à corrosão convencionalmente utilizados na produção de ácido carboxílico aromático.

Resumidamente, o dispositivo de acordo com a invenção é para separar componentes de um efluente gasoso do reactor gerado na produção de ácidos carboxílicos aromáticos por oxidação em fase líquida de uma alimentação de hidrocarbonetos aromáticos

substituídos numa mistura reaccional em fase líquida e compreende um vaso substancialmente fechado, substancialmente em forma de coluna compreendendo (a) pelo menos uma entrada de gás inferior para receber e dirigir para um primeiro prato de uma zona de fraccionamento do dispositivo de uma fase de vapor da cabeça de alta pressão, removida de um vaso reaccional para a oxidação em fase líquida de um material de alimentação de hidrocarboneto aromático substituído com oxigénio gasoso numa mistura reaccional em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água sob condições tais que uma mistura reaccional em fase líquida seja mantida e uma fase de vapor da cabeça de alta pressão compreendendo vapores de água do ácido monocarboxílico solvente seja gerada no vaso reaccional; (b) uma zona de fraccionamento para fazer contactar as fases gasosa e líquida num fluxo em contra-corrente numa pluralidade de pratos teóricos de equilíbrio e compreendendo (1) uma primeira porção que é capaz de substancialmente separar água e ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor de alta pressão em contacto com um fluxo em contra-corrente de líquido de refluxo compreendendo componentes de um líquido de refluxo recebidos a partir de um passo intermédio da zona de fraccionamento, de forma que uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente seja removida para o líquido de refluxo e uma primeira fase de vapor intermédia pobre em ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água seja formada, em que a primeira porção está em comunicação de fluxo com uma porção intermédia da zona de fraccionamento para receber o líquido de refluxo desta e passagem da primeira fase de vapor intermédia para esta e que compreende meios para direcccionar o líquido de refluxo, em que a primeira fase líquida seja removida para um reservatório líquido; (2) uma porção intermédia que é capaz de separar água e subprodutos da oxidação em fase líquida

do material de alimentação de hidrocarboneto aromático substituído na primeira fase de vapor intermédia em contacto com um fluxo em contra-corrente do líquido de refluxo compreendendo componentes líquidos de um líquido de refluxo recebido de uma porção superior do dispositivo de separação, de forma a que os subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático são removidos para o líquido de refluxo e uma segunda fase de vapor intermédia de alta pressão compreendendo vapor de água substancialmente isento de ácido monocarboxílico, solvente e subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático seja formada, em que a porção intermédia está em comunicação de fluxo com uma porção superior da zona de fraccionamento para receber o líquido de refluxo desta e passagem da segunda fase de vapor intermédia para esta; e (3) uma porção superior que é capaz de separar substancialmente água e subprodutos de oxidação em fase líquida do ácido monocarboxílico solvente em, pelo menos, uma da segunda fase de vapor intermédia e um líquido de refluxo fornecido à porção superior em contacto com um fluxo em contra-corrente de líquido de refluxo, de forma a que uma segunda fase líquida compreendendo água substancialmente isenta do ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos seja removida para o líquido de refluxo e uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo vapor de água e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente e substancialmente livre de subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático seja formada, em que a porção superior compreende meios de recolha numa porção inferior desta para recolher, pelo menos, uma porção do líquido de refluxo, em que a segunda fase líquida é removida; (c) um reservatório líquido para receber da primeira porção da zona de fraccionamento líquido de refluxo em que a primeira fase líquida foi removida; (d) pelo menos uma saída de líquido em comunicação com o reservatório de líquido para remover líquido do

dispositivo; (e) pelo menos uma entrada de líquido para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção superior da zona de fraccionamento; (f) pelo menos uma entrada de líquido para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção inferior da zona de fraccionamento; (g) pelo menos uma saída de líquido em comunicação com o meio de recolha para remover do dispositivo, pelo menos, uma porção do líquido de refluxo, em que a segunda fase líquida é removida.

Numa forma de realização mais específica, a zona de fraccionamento proporciona, de um modo preferido, cerca de 20 a cerca de 80 pratos teóricos de equilíbrio. Uma primeira porção da zona de fraccionamento de acordo com outra forma de realização é capaz de separar água e ácido monocarboxílico solvente num vapor de alta pressão da oxidação em fase líquida de forma a que, pelo menos, 95% em peso do ácido monocarboxílico solvente seja removido para o líquido de refluxo. Noutra forma de realização, uma primeira porção da zona de fraccionamento proporciona, de um modo preferido, cerca de 20 a cerca de 70 pratos teóricos de equilíbrio. Noutra forma de realização, pelo menos uma saída em comunicação com o meio de recolha para retirar líquido de refluxo a que a segunda fase líquida foi removida e, pelo menos, uma saída para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção inferior da zona de fraccionamento são, de um modo preferido, separadas por de cerca de 1 a cerca de 10 pratos teóricos de equilíbrio. Ainda, noutra forma de realização, pelo menos, uma tal saída e, pelo menos, uma tal entrada para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção superior da zona de fraccionamento são separadas por de cerca de 1 a cerca de 10 pratos teóricos de equilíbrio.

Um dispositivo de acordo com outra forma de realização da invenção, comprehende, de um modo preferido, um vaso reaccional para oxidação em fase líquida de um material de alimentação de hidrocarboneto aromático substituído com oxigénio gasoso numa mistura reaccional em fase líquida comprehendendo solvente de ácido monocarboxílico e água sob condições tais que uma mistura reaccional em fase líquida seja mantida e uma fase de vapor na cabeça de alta pressão comprehendendo vapores de água de ácido monocarboxílico solvente seja gerada no vaso reaccional, em que o vaso reaccional comprehende, pelo menos, uma saída para remover a fase de vapor da cabeça de alta pressão deste, estando tal saída em comunicação de fluxo com, pelo menos, uma entrada de gás inferior para receber e direcccionar a fase de vapor da cabeça de alta pressão para o primeiro prato da zona de fraccionamento de um dispositivo de separação.

Noutras formas de realização, o dispositivo de acordo com as formas de realização da invenção está, de um modo preferido, adaptado para ser utilizado em processos integrados com processos para produzir formas puras de ácido carboxílico aromático comprehendendo o contacto de uma solução comprehendendo ácido carboxílico aromático e impurezas dissolvidas num líquido aquoso com hidrogénio, na presença de um catalisador de hidrogenação, a temperatura e pressão elevadas para formar uma mistura reaccional líquida de purificação e recuperação de um produto de ácido carboxílico aromático sólido com impurezas reduzidas a partir da mistura reaccional da purificação. Um dispositivo preferido para a produção de um ácido carboxílico aromático purificado através de um tal processo comprehende, pelo menos, um vaso reaccional adaptado para contactar uma solução reaccional de purificação líquida com hidrogénio a temperatura e pressão elevadas na presença de um catalisador de hidrogenação,

para formar uma mistura reacional líquida de purificação e, de um modo mais preferido, pelo menos um vaso de recuperação de produto em comunicação de fluxo com o vaso reacional para receber a mistura reacional líquida de purificação removida do vaso reacional e recuperação desta a partir de um produto de ácido carboxílico aromático sólido com níveis reduzidos de impurezas. De um modo preferido, um tal dispositivo inclui também um ou mais vasos adicionais, tais como para a dissolução de ácido carboxílico aromático bruto ou impuro num solvente reacional de purificação, filtração ou outra separação de um ácido carboxílico aromático purificado sólido de um meio líquido e lavagem do produto de ácido carboxílico aromático purificado sólido.

O dispositivo de acordo com uma forma de realização deste aspecto da invenção pode incluir também meios para recuperar energia na forma de trabalho ou por extracção de calor a partir de uma segunda fase de vapor de alta pressão removida do dispositivo de separação.

Noutro aspecto, a invenção proporciona um processo para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos. O processo compreende o contacto de um material de alimentação compreendendo, pelo menos, um precursor de hidrocarboneto aromático com o ácido com oxigénio gasoso numa mistura reacional de oxidação em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água e na presença de uma composição catalisadora compreendendo, pelo menos, um componente de metal pesado numa zona reacional a temperatura e pressão elevadas eficazes para manter uma mistura reacional de oxidação em fase líquida e para formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos da reacção dissolvidos ou suspensos na

mistura reaccional de oxidação em fase líquida e uma fase de vapor de alta pressão compreendendo ácido monocarboxílico solvente, água e quantidades menores do precursor de hidrocarboneto aromático e subprodutos de oxidação do precursor e do ácido monocarboxílico solvente; transferência de de uma fase de vapor de alta pressão da zona reaccional para uma zona de separação capaz de separar substancialmente ácido monocarboxílico solvente, água e subprodutos de oxidação em, pelo menos, uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase de vapor de alta pressão sem ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água de forma a que os subprodutos de oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático são, de um modo preferido, repartidos pela primeira fase líquida e os subprodutos da oxidação do ácido monocarboxílico solvente são, de um modo preferido, repartidos pela segunda fase de vapor de alta pressão; e remoção da zona de separação em correntes separadas de uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente livre de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação, numa segunda zona de vapor de alta pressão que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático.

Noutras formas de realização, a separação de água, ácido monocarboxílico solvente e subprodutos é realizada numa zona de separação fornecida com líquido de refluxo que, de um modo preferido, é um líquido compreendendo água e, de um modo mais preferido, é um líquido condensado compreendendo água condensada a partir de uma segunda fase de vapor de alta pressão removida

da zona de separação ou uma água-mãe resultante da recuperação de formas puras sólidas de ácido carboxílico aromático de uma mistura reaccional de purificação líquida ou uma sua combinação. Numa forma de realização ainda mais específica, a zona de separação é dividida em pratos e um primeiro líquido de refluxo fornecido num prato para separação substancial de água e ácido monocarboxílico solvente compreende uma água-mãe da purificação e um líquido de refluxo adicional fornecido num prato para repartição dos subprodutos de solvente numa segunda fase de vapor de alta pressão compreende líquido condensado recuperado a partir da segunda fase de vapor de alta pressão.

Noutra forma de realização, a invenção proporciona um processo para a produção de ácido carboxílico aromático compreendendo, em passos, pelo menos um passo de oxidação em fase líquida compreendendo o contacto de um material de alimentação compreendendo, pelo menos, um hidrocarboneto aromático substituído, em que os substituintes são oxidáveis em grupos ácido carboxílico com oxigénio gasoso numa mistura reaccional de oxidação em fase líquida compreendendo ácido monocarboxílico solvente e água, e na presença de uma composição catalisadora compreendendo, pelo menos, um componente de metal pesado e uma zona reaccional a temperatura e pressão elevadas eficazes para manter uma mistura reaccional de oxidação em fase líquida e para formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos reaccionais dissolvidos ou suspensos na mistura reaccional de oxidação em fase líquida e uma fase de vapor de alta pressão contendo água, ácido monocarboxílico, hidrocarboneto aromático substituído por reagir, oxigénio e subprodutos da reacção; e, pelo menos, um passo de purificação compreendendo o contacto com hidrogénio a temperatura e pressão elevadas na presença de um catalisador compreendendo um metal

catalisador de hidrogenação, uma solução reaccional de purificação compreendendo um líquido que compreende água e tem dissolvido ácido carboxílico aromático e impurezas recuperados a partir da mistura reaccional de oxidação em fase líquida de, pelo menos, um passo de oxidação em fase líquida para formar uma mistura reaccional líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas dissolvidas num líquido compreendendo água; e, pelo menos, um passo de separação de efluente gasoso compreendendo a transferência de uma fase de vapor de alta pressão removida da zona reaccional de, pelo menos, um passo de oxidação em fase líquida para uma zona de separação capaz de separar substancialmente ácido monocarboxílico solvente, água e subprodutos da oxidação em, pelo menos, uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase de vapor de alta pressão sem ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água, de forma a que os subprodutos da oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático sejam, de um modo preferido, distribuídos pela primeira fase líquida e os subprodutos do ácido monocarboxílico solvente sejam, de um modo preferido, distribuídos pela segunda fase de vapor de alta pressão e removendo da zona de separação uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação, e uma segunda fase de vapor de alta pressão que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático e, pelo menos, um passo compreendendo dirigir uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação removida da zona de separação em, pelo

menos, um passo de separação do efluente gasoso para uma zona de purificação de forma a que um líquido contendo água utilizado em, pelo menos, um passo de purificação ou para recuperação, separação ou lavagem de um seu produto, compreende o líquido condensado.

Oxidação em fase líquida, purificação e passos de separação de efluentes gasosos do processo de acordo com as formas de realização da invenção, de um modo preferido, são integrados de forma a que um produto de oxidação em fase líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos e uma fase de vapor de alta pressão de uma oxidação em fase líquida simples são dirigidos para purificação e separações de efluentes gasosos, respectivamente, com uma segunda fase líquida compreendendo água substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e os seus subprodutos da oxidação em fase líquida recuperada, em que a separação do efluente gasoso é dirigido para a purificação para utilização como líquido compreendendo água.

Noutra forma de realização um processo de acordo com a invenção compreende em passos, (a) o contacto de um material de alimentação compreendendo um precursor de hidrocarboneto aromático com um ácido carboxílico aromático e oxigénio gasoso numa mistura reaccional de oxidação em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água e na presença de uma composição catalisadora compreendendo um componente de metal pesado numa zona reaccional a temperatura e pressão elevadas eficazes para manter uma mistura reaccional líquida e para formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído dissolvidos ou suspensos na mistura reaccional de oxidação em fase líquida e uma fase de vapor de alta pressão que

compreende ácido monocarboxílico solvente, água, subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente; (b) recuperação da mistura reaccional de oxidação em fase líquida de um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos da reacção; (c) dissolução ou suspensão do produto sólido recuperado a partir da mistura reaccional de oxidação em fase líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído num líquido compreendendo água, pelo menos, uma porção da qual compreende uma segunda fase líquida recuperada de acordo com o passo (i), para formar uma solução de purificação; (d) contacto da solução de purificação a temperatura e pressão elevadas com hidrogénio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura reaccional líquida de purificação; (e) recuperação a partir da mistura reaccional líquida de purificação de um produto purificado sólido compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas e uma água-mãe de purificação líquida compreendendo água e quantidades menores de subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático substituído, seus derivados hidrogenados ou suas combinações; (f) transferência de uma fase de vapor de alta pressão do passo (a) compreendendo ácido monocarboxílico solvente, vapor de água, subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente para uma zona de separação fornecida com líquido de refluxo e capaz de separar substancialmente o ácido monocarboxílico solvente, água e subprodutos em, pelo menos, uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e em, pelo menos, uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase de vapor de alta pressão sem

ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água, de forma a que os subprodutos da oxidação do hidrocarboneto aromático substituído sejam substancialmente distribuídos pela primeira fase líquida e os subprodutos da oxidação do ácido monocarboxílico solvente sejam substancialmente distribuídos pela segunda fase de vapor de alta pressão; (g) remoção da zona de separação em correntes separadas de uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação, e uma segunda fase de vapor de alta pressão que é substancialmente isenta de subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático; e (h) direcccionar uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos removidos da zona de separação no passo (g) até, pelo menos, um dos passos (c), (d) ou (e) de forma a que um líquido compreendendo água em, pelo menos, um dos passos (c), (d) ou (e) compreende a segunda fase líquida.

Em formas de realização mais específicas, uma corrente líquida compreendendo o líquido rico em ácido monocarboxílico solvente da zona de separação é transferida para a zona reaccional. Noutras formas de realização, arrefecendo uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo água substancialmente isenta de subprodutos de oxidação de materiais de partida de hidrocarbonetos aromáticos para oxidação em fase líquida, que é removida de uma zona de separação, é condensada para recuperar líquido condensado compreendendo água por transferência de calor da segunda fase de vapor para um meio de permuta de calor para gerar vapor ou outro fluido aquecido sob pressão; o vapor resultante ou o fluido aquecido sob pressão pode ser utilizado para aquecimento noutros passos ou processos.

Alternativamente, uma tal segunda fase de vapor de alta pressão ou uma sua porção, ou um gás de exaustão de alta pressão remanescente após a condensação da segunda fase gasosa de vapor de alta pressão pode ser tratada em um ou mais passos adicionais para a recuperação de materiais de alimentação por reagir e solvente ou subprodutos do solvente, recuperação de energia por extração de calor, tais como por permuta de calor, recuperação de energia por conversão em energia mecânica, tal como num expansor ou outros dispositivo adequado, ou suas combinações.

Breve Descrição do Desenho

A invenção é descrita com referência ao desenho, em que:

A Figura 1 é um diagrama de fluxo que ilustra um dispositivo e processo de acordo com formas de realização preferidas da invenção, incluindo integração do dispositivo com outro equipamento utilizado para a produção e purificação de ácidos carboxílicos aromáticos de acordo com formas de realização da invenção; e

A Figura 2 é uma vista expandida de uma forma preferida de um dispositivo de acordo com formas de realização preferidas da invenção e úteis para realizar o processo de acordo com as suas formas de realização.

Descrição Detalhada

Os ácidos carboxílicos aromáticos para os quais a invenção é adequada incluem espécies mono e policarboxiladas possuindo um

ou mais anéis aromáticos e que podem ser produzidos por reacção de reagentes gasosos e líquidos num sistema em fase líquida. Exemplos de tais ácidos carboxílicos aromáticos incluem ácido tereftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido benzóico e ácidos naftalenodicarboxílicos. A invenção é particularmente adequada para a produção de formas puras de ácido tereftálico incluindo ácido tereftálico purificado e os assim designados ácidos tereftálicos de pureza média.

Um passo de oxidação do processo inventado é uma oxidação em fase líquida que compreende o contacto de oxigénio gasoso e um material de alimentação compreendendo um hidrocarboneto aromático possuindo substituintes oxidáveis em grupos ácido carboxílico numa mistura reacional em fase líquida compreendendo um solvente de ácido monocarboxílico e água na presença de uma composição catalisadora compreendendo, pelo menos, um componente de metal pesado. O passo de oxidação é realizado a uma temperatura e pressão elevadas eficazes para manter uma mistura reacional em fase líquida e formar uma fase de vapor de alta temperatura, alta pressão. A oxidação do material de alimentação aromático no passo de oxidação em fase líquida produz ácido carboxílico aromático assim como subprodutos da reacção, tais como produtos da oxidação parcial ou intermédios do material de alimentação aromático e subprodutos de solvente. O passo de oxidação em fase líquida e os passos de processo associados podem ser realizados como um processo descontínuo, um processo contínuo ou um processo semi-contínuo. O passo de oxidação pode ser realizado em um ou mais reactores.

Materiais de alimentação aromáticos adequados compreendem, de um modo geral, um hidrocarboneto aromático substituído em uma ou mais posições, correspondendo normalmente às posições dos grupos de ácido carboxílico do ácido carboxílico aromático a ser preparado com, pelo menos, um grupo que é oxidável num grupo de ácido carboxílico. O substituinte ou substituintes oxidáveis podem ser grupos alquilo, tais como os grupos metilo, etilo ou isopropilo, ou grupos já contendo oxigénio, tais como os grupos hidroxialquilo, formilo ou ceto. Os substituintes podem ser os mesmos ou diferentes. A porção aromática dos compostos da matéria-prima pode ser um núcleo benzénico ou esta pode ser bi ou policíclica, tal como um núcleo nftalénico. O número de substituintes oxidáveis na porção aromática do composto da matéria-prima pode ser igual ao número de locais disponíveis na porção aromática mas é geralmente inferior a todos esses sítios, de um modo preferido, 1 a cerca de 4 e, de um modo muito preferido 2. Exemplos de compostos de alimentação úteis que podem ser utilizados sós ou em combinações incluem tolueno, etilbenzeno e outros benzenos substituídos com alquilo, o-xileno, p-xileno, m-xileno, tolualdeídos, ácidos toluicos, álcoois alquilbenzílicos, 1-formil-4-metilbenzeno, 1-hidroximetil-4-metilbenzeno, metilacetofenona, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1-formil-2,4-dimetilbenzeno, 1,2,4,5-tetrametilbenzeno, nftalenos substituídos com alquilo, formilo, acilo e hidroximetilo, tais como 2,6-dimetilnaftaleno, 2,6-dietilnaftaleno, 2,7-dimetilnaftaleno, 2,7-dietilnaftaleno, 2-formil-6-metilnaftaleno, 2-acil-6-metilnaftaleno, 2-metil-6-etylnaftaleno e derivados parcialmente oxidados dos precedentes.

Para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos por oxidação dos seus correspondentes precursores de hidrocarboneto aromático substituídos, e. g., produção de ácido benzóico a

partir de benzenos monossubstituídos, ácido tereftálico a partir de benzenos para-substituídos, ácido ftálico a partir de benzenos orto-dissubstituídos e ácidos 2,6 ou 2,7-naftalenodicarboxílicos a partir de, respectivamente, naftalenos 2,6 e 2,7-dissubstituídos, é preferido utilizar materiais de alimentação relativamente puros e, de um modo mais preferido, materiais de alimentação em que o teor do precursor que corresponde ao ácido desejado é de, pelo menos, 95% em peso e, de um modo muito preferido, pelo menos, 98% em peso ou mesmo mais. Uma alimentação de hidrocarboneto aromático preferido para utilização na produção de ácido tereftálico compreende para-xileno. Um material de alimentação preferido para produzir ácido benzóico compreende tolueno.

O solvente para a reacção em fase líquida do material de alimentação aromático para se obter o produto de ácido carboxílico aromático no passo de oxidação em fase líquida compreende um ácido monocarboxílico de baixo peso molecular que é, de um modo preferido, um ácido monocarboxílico C₁-C₈, por exemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico e ácido benzóico. Os ácidos monocarboxílicos alifáticos inferiores e o ácido benzóico são preferidos porque estes são menos reactivos para se obterem produtos reaccionais indesejáveis do que os ácidos monocarboxílicos de maior peso molecular sob as condições reaccionais utilizadas nas oxidações em fase líquida para se obterem ácidos carboxílicos aromáticos e podem aumentar os efeitos catalíticos na oxidação. O ácido acético é o mais preferido. Os solventes na forma das suas soluções aquosas, por exemplo, soluções de cerca de 80 a cerca de 95% em peso do ácido são muito correntemente utilizados em operações comerciais. Etanol e outros materiais co-solventes que se oxidizam em ácidos monocarboxílicos sob as condições

reaccionais de oxidação em fase líquida podem ser também utilizados como tal ou em combinação com ácidos monocarboxílicos com bons resultados. Quando se utiliza um solvente compreendendo uma mistura de um ácido monocarboxílico e um tal co-solvente, os co-solventes oxidáveis no mesmo ácido monocarboxílico são, de um modo preferido, utilizados de forma a que os passos de separação do solvente não sejam ainda mais complicados.

Em relação aos solventes para a oxidação em fase líquida de acordo com a invenção, a expressão "ácido monocarboxílico solvente", como aqui utilizada em referência a um componente de várias correntes gasosas ou líquidas, refere-se a um ácido monocarboxílico possuindo a mesma composição química que o ácido monocarboxílico utilizado como solvente para a oxidação em fase líquida. Tal utilização também distingue aquelas composições químicas de outros ácidos monocarboxílicos que podem estar presentes como subprodutos da oxidação. A título de exemplo, quando a mistura reacional em fase líquida para a oxidação inclui solvente de ácido acético, a expressão "ácido monocarboxílico solvente" refere-se a ácido acético mas não a outras espécies de ácido monocarboxílico, tais como os ácidos benzóico e toluico que são correntemente subprodutos da oxidação parcial ou intermédios dos materiais de alimentação aromáticos utilizados de acordo com a invenção. Também, como será evidente a partir do contexto, a palavra "solvente", como aqui utilizada na expressão "ácido monocarboxílico solvente" pode, mas não necessariamente, referir-se à função do ácido monocarboxílico a que se refere. Deste modo, novamente a título de exemplo, "ácido monocarboxílico solvente" descrito como um componente de uma mistura reacional de oxidação em fase líquida está presente como solvente para a mistura; contudo, "ácido monocarboxílico solvente" descrito como componente presente numa fase de vapor

de alta pressão gerada na oxidação ou como um componente de uma fase líquida separada de uma tal fase de vapor não pretende referir que o ácido monocarboxílico está a funcionar como um solvente.

Os catalisadores utilizados para a oxidação líquida compreendem materiais que são eficazes para catalizar a oxidação do material de alimentação aromático para ácido carboxílico aromático. Os catalisadores preferidos são solúveis na mistura reaccional de fase líquida utilizada para oxidação porque os catalisadores solúveis promovem o contacto entre o catalisador, oxigénio gasoso e materiais de alimentação líquidos; contudo, podem ser também utilizados catalisador heterogéneo ou componentes de catalisador. Tipicamente, o catalisador compreende, pelo menos, um componente de metal pesado, tal como um metal com um peso atómico na gama de cerca de 23 a cerca de 178. Exemplos de metais pesados adequados incluem, cobalto, manganês, vanádio, molibdénio, crómio, ferro, níquel, zircónio, cério ou um metal lantanídeo, tal como háfnio. Formas adequadas destes metais incluem, por exemplo, acetatos, hidróxidos e carbonatos. Catalisadores preferidos compreendem cobalto, manganês, suas combinações e combinações com um ou mais outros metais e, particularmente, háfnio, cério e zircónio.

Em formas de realização preferidas, as composições catalisadoras para a oxidação em fase líquida também compreendem um promotor, que promove a actividade de oxidação do metal catalisador, de um modo preferido, sem a formação de tipos ou níveis indesejáveis de subprodutos. Os promotores que são solúveis na mistura reaccional líquida utilizados na oxidação são preferidos para promover o contacto entre o catalisador, promotor e reagentes. Os compostos de halogéneo são,

correntemente, utilizados como promotor, por exemplo, halogenetos de hidrogénio, halogenetos de sódio, halogenetos de potássio, halogenetos de amónio, hidrocarbonetos substituídos com halogéneo, ácidos carboxílicos substituídos com halogéneo e outros compostos halogenados. Os promotores preferidos compreendem, pelo menos, uma fonte de bromo. Fontes de bromo adequadas incluem bromoantracenos, Br_2 , HBr , NaBr , KBr , NH_4Br , brometo de benzilo, ácido bromoacético, ácido dibromoacético, tetrabromoetano, dibrometo de etileno, brometo de bromoacetilo e suas combinações. Outros promotores adequados incluem aldeídos e cetonas, tais como acetaldeído e cetona etílica e metílica.

Os reagentes para a reacção em fase líquida do passo de oxidação também incluem um gás compreendendo oxigénio molecular. O ar é adequadamente utilizado como fonte de oxigénio gasoso. Ar enriquecido em oxigénio, oxigénio puro e outras misturas gasosas compreendendo oxigénio molecular, tipicamente em níveis de, pelo menos, cerca de 10% vol, são também úteis. Tal como será apreciado, à medida que o teor de oxigénio molecular da fonte aumenta, os requisitos de compressor e manuseamento dos gases inertes no efluente gasoso do reactor são reduzidos. Quando ar ou outras misturas gasosas contendo oxigénio são utilizados como fonte de oxigénio para o processo, a fase de vapor de alta pressão formada pela reacção em fase líquida no passo de oxidação compreende azoto ou outros componentes de gases inertes da fonte de oxigénio.

As proporções do material de alimentação aromático, catalisador, oxigénio e solvente não são críticos para a invenção e variam com os factores que incluem a escolha dos reagentes, solvente e composições catalisadoras e do produto de ácido carboxílico aromático pretendido, detalhes do desenho do

processo e factores de operação. Razões em peso de solvente em relação à matéria-prima aromática que variam de cerca de 1:1 a cerca de 30:1 são preferidas, como cerca de 2:1 a cerca de 5:1 sendo mais preferido, embora razões superiores e inferiores, mesmo na gama das centenas para um possam ser também utilizadas. O oxigénio gasoso é utilizado tipicamente em, pelo menos, uma quantidade estequiométrica baseada no material de alimentação aromático mas não tão grande, tendo em atenção as condições reaccionais, quantidades e componentes orgânicos da fase de vapor de alta pressão que resulta da reacção em fase líquida, que existe uma mistura flamável na fase de vapor. Em operações comerciais que utilizam os materiais de alimentação aromáticos preferidos, ácido monocarboxílico solvente, composições catalisadoras e condições operacionais, oxigénio gasoso, muito correntemente fornecido sob a forma de ar é, de um modo preferido, fornecido à oxidação em fase líquida numa velocidade eficaz para proporcionar, pelo menos, cerca de 3 a cerca de 5,6 moles de oxigénio molecular por mole de material de alimentação de hidrocarboneto aromático. Uma fase de vapor de alta pressão que resulta da oxidação em fase líquida é, de um modo preferido, removida da reacção numa quantidade tal que o teor de oxigénio da fase de vapor numa zona reacional contenha de cerca de 0,5 a cerca de 8% vol medido numa base isenta de solvente. Mantendo o resto igual, as variações no teor de oxigénio na fase de vapor, tais como aumentando ou diminuindo as velocidades da reacção através da utilização de maiores ou menores quantidades de catalisador na oxidação em fase líquida, podem influenciar a formação de subprodutos na oxidação, com menores teores de oxigénio na fase de vapor, por exemplo, a cerca de 3% vol ou de cerca de 0,5 a cerca de 2,5% vol, tendendo a favorecer uma conversão mais completa de uma alimentação de hidrocarbonetos aromáticos no ácido carboxílico aromático e, por

seu lado, menos subprodutos de oxidação da matéria-prima aromática mas com maior formação de subprodutos de solvente. Como exemplo, em oxidações em fase líquida utilizando materiais de alimentação de para-xileno e ácido acético como solvente para a oxidação, teores de oxigénio na fase de vapor de cerca de 0,5 a cerca de 3% vol são preferidos para produzir produtos de ácido carboxílico aromático em que os níveis de subprodutos de para-xileno são reduzidos mas os subprodutos de ácido acético são aumentados em comparação com a operação com maiores teores de oxigénio na fase de vapor. O catalisador adequado é utilizado em concentrações de metal catalisador, com base no peso da alimentação de hidrocarboneto aromático e solvente, superior a cerca de 100 ppm em peso, de um modo preferido inferior a cerca de 500 ppm em peso, e inferior a cerca de 10000 ppm em peso, de um modo preferido, inferior a cerca de 6000 ppm em peso e, de um modo mais preferido, inferior a cerca de 3000 ppm em peso. De um modo preferido, um promotor de halogéneo e, de um modo mais preferido, um promotor compreendendo bromo está presente. Um tal promotor está presente numa quantidade tal que a razão atómica de halogéneo em relação ao metal catalisador é adequadamente maior do que cerca de 0,1:1, de um modo preferido, maior do que cerca de 0,2:1 e adequadamente é inferior a cerca de 4:1, de um modo preferido, inferior a cerca de 3:1. A razão atómica de halogéneo em relação ao metal catalisador varia, de um modo muito preferido, de cerca de 0,25:1 a cerca de 2:1. Mantendo o resto igual, as velocidades da reacção e o consumo do oxigénio gasoso na fase de oxidação líquida aumentam e os níveis d oxigénio não reagido na fase de vapor da oxidação diminuem, com o aumento das concentrações do catalisador na mistura reaccional de oxidação.

A reacção em fase líquida para a oxidação de material de alimentação aromático num produto compreendendo ácido carboxílico aromático é realizada numa zona reaccional de oxidação adequada que comprehende normalmente um ou mais vasos de reacção de oxidação. Os vasos de reacção de oxidação adequados são configurados e construídos para suportar as condições de temperatura e pressão elevadas e teores de líquidos corrosivos e fases de vapor utilizados e presentes nas zonas reaccionais e para proporcionar a adição e mistura de catalisador, reagentes líquidos e gasosos e solvente, remoção do produto de ácido carboxílico aromático ou um líquido compreendendo um tal produto para a sua recuperação e remoção de uma fase de vapor de alta pressão gerada pela reacção em fase líquida para controlar o calor da reacção. Os tipos de reactores que podem ser utilizados incluem os reactores contínuos de tanques agitados e reactores tubulares. Correntemente os reactores de oxidação comprehendem um vaso em forma de coluna, normalmente com um eixo central que se prolonga verticalmente quando o vaso está posicionado para utilização no processo, possuindo uma ou mais características de mistura para misturar reagentes líquidos e distribuir oxigénio gasoso na mistura reaccional em ebulição da fase líquida. Tipicamente, a característica de mistura comprehende um ou mais impulsores montados num veio rotativo ou de outro modo movimentável. Por exemplo, os impulsores podem prolongar-se a partir de um veio vertical central rotativo. Os reactores podem ser construídos por materiais projectados para suportarem as particulares temperaturas, pressões e compostos reaccionais utilizados. Geralmente, os reactores de oxidação adequados são construídos utilizando materiais inertes resistentes à corrosão, tal como titânio ou com, pelo menos, as suas superfícies que definem o espaço ou volume interior em que a mistura reaccional

líquida e o efluente gasoso da reacção estão contidos, revestidos com materiais tais como titânio ou vidro.

A mistura reaccional para a oxidação em fase líquida é formada combinando componentes compreendendo material de alimentação aromático, solvente e catalisador e adicionando oxigénio gasoso à mistura. Em processos contínuos ou semi-contínuos, os componentes são, de um modo preferido, combinados em um ou mais vasos de mistura antes de serem introduzidos na zona de oxidação; contudo, a mistura reaccional pode ser também formada na zona de oxidação. A fonte do oxigénio gasoso pode ser introduzida no reactor em uma ou mais localizações e é tipicamente introduzida de modo a promover o contacto entre o oxigénio molecular e os outros compostos reaccionais, por exemplo, por introdução de ar comprimido ou outra fonte de oxigénio gasoso no corpo líquido dentro de uma porção inferior ou intermédia do volume interior do vaso reaccional.

A oxidação do material de alimentação aromático em produto compreendendo ácido carboxílico aromático é realizada sob condições de reacção de oxidação eficazes para manter uma mistura reaccional em fase líquida e para formar ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático dissolvidos ou suspensos na mistura reaccional em fase líquida e gera uma fase de vapor de alta temperatura e pressão, componentes gasosos dos quais são principalmente ácido monocarboxílico solvente (por exemplo, ácido acético quando o solvente reaccional de oxidação inclui ácido acético) e água e, em menores quantidades, subprodutos de oxidação do ácido monocarboxílico solvente, tais como álcoois inferiores e seus ésteres de ácido monocarboxílico solvente (por exemplo, metanol e acetato de metilo, quando o solvente inclui

ácido acético) e subprodutos de oxidação do material de alimentação de hidrocarboneto aromático, tais como produtos de oxidação parcial e intermédios (por exemplo, ácido benzóico e ácido p-toluico quando o material de alimentação aromático inclui para-xileno). Os teores de subprodutos de solvente da fase de vapor variam tipicamente de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso. Os níveis de subproduto de precursor de hidrocarboneto aromático são tipicamente de cerca de 0,01 a cerca de 0,05% em peso. A fase de vapor de alta pressão compreende também, correntemente, material de alimentação aromático por reagir e oxigénio gasoso que entra na fase de vapor. Quando se utiliza ar, como correntemente praticado em operações à escala comercial ou outras fontes de oxigénio gasoso compreendendo azoto ou outros componentes inertes, a fase de vapor compreenderá também aqueles componentes inertes. O calor gerado por oxidação é dissipado levando à ebulação a mistura reaccional em fase líquida e removendo uma fase de vapor sobreaquecido da zona reaccional.

Geralmente as temperaturas da reacção em fase líquida são mantidas a cerca de 120 °C ou mais e, de um modo preferido, a cerca de 140 °C ou mais, mas a menos do que cerca de 250 °C e, de um modo preferido, menos do que cerca de 230 °C. Temperaturas da reacção na gama de cerca de 145 °C a cerca de 230 °C são preferidas na produção de produtos de ácido carboxílico aromáticos, tais como ácido tereftálico, ácido benzóico e ácido naftalenodicarboxílico. A temperaturas inferiores a cerca de 120 °C, a oxidação em fase líquida pode prosseguir a velocidades ou com conversões que são economicamente não atractivas ou podem afectar negativamente a qualidade do produto. Por exemplo, a produção de ácido tereftálico a partir de uma matéria-prima de para-xileno a uma temperatura inferior a cerca de 120 °C pode

demorar mais de 24 horas para atingir um estado substancialmente completo e o produto de ácido tereftálico resultante, pode requerer processamento adicional devido ao seu teor de impurezas. Temperaturas acima de 250 °C não são preferidas devido ao potencial de haver queima indesejável e perda de solvente. A pressão da mistura reacional em fase líquida pode ser utilizada para controlar a temperatura à qual a mistura reacional em fase líquida entra em ebulição e é seleccionada para manter uma substancial mistura reacional em fase líquida. Pressões manométricas de cerca de 5 a cerca de 40 kg/cm² são preferidas, com as pressões preferidas para processos particulares variando com as composições da alimentação e do solvente, temperaturas e outros factores e, de um modo mais preferido, variando entre cerca de 10 a cerca de 30 kg/cm². A uma pressão de reacção de cerca de 7 a cerca de 21 kg/cm², a temperatura da mistura reacional compreendendo ácido acético como solvente e da fase de vapor que resulta da reacção em fase líquida, é de cerca de 170 a cerca de 210 °C. Os tempos de residência no vaso reacional podem variar tal como adequado para dadas produções e condições, com cerca de 20 a cerca de 150 minutos sendo geralmente adequados para uma gama de processos. Para a produção de alguns ácidos carboxílicos aromáticos, tal como a produção de ácido tereftálico a partir de materiais de alimentação de para-xileno usando solvente de ácido acético para a mistura reacional, os teores de sólidos na mistura reacional em fase líquida ebuliente pode ser tão elevado como cerca de 50% em peso da mistura reacional líquida, com níveis de cerca de 10 a cerca de 35% em peso sendo mais comuns. Em processos em que o produto de ácido aromático é substancialmente solúvel no solvente da reacção, as concentrações de sólidos no corpo líquido são negligenciáveis. Como será apreciado por especialistas na produção de ácidos carboxílicos aromáticos, as

condições preferidas e os parâmetros operacionais variam com diferentes produtos e processos e pode variar dentro ou mesmo para lá das gamas especificadas atrás.

Os produtos da reacção de oxidação em fase líquida incluem ácido carboxílico aromático oxidado a partir do material de alimentação aromático, impurezas compreendendo subprodutos gerados como resultado da reacção em fase líquida e, como referido atrás, uma fase de vapor de alta pressão que resulta da reacção em fase líquida, incluindo ebulição da mistura reacional em fase líquida para permitir a remoção da fase de vapor para controlar a temperatura da reacção. Exemplos específicos de subprodutos do material de alimentação aromático incluem produtos da oxidação parcial ou intermédios, tais como ácidos toluicos, tolualdeídos, carboxibenzaldeídos e ácidos hidroximetilbenzóicos. Os subprodutos da reacção em fase líquida incluem também produtos reacionais de solvente, tais como metanol e outros álcoois alifáticos inferiores oxidados a partir do solvente da reacção e ésteres gerados pela reacção de tais álcoois com o solvente, exemplos dos quais incluem acetato de metilo, propionato de metilo, butirato de metilo e semelhantes. Os subprodutos estão correntemente presentes em uma ou ambas da mistura reacional de oxidação em fase líquida e a fase de vapor que resulta desta. Subprodutos de óxido de carbono podem resultar da oxidação do solvente, materiais de alimentação ou os seus subprodutos. Em formas de realização da invenção em que a reacção em fase líquida é realizada utilizando uma fonte de bromo como promotor, os subprodutos também incluem tipicamente brometos de alquilo inferiores, e. g., brometo de metilo quando se utiliza ácido acético como o solvente reacional, que se forma correntemente por reacção dos iões brometo com ácido acético. Como atrás, estes subprodutos e impurezas contendo

bromo podem estar presentes em um ou ambos da mistura reaccional em fase líquida e a fase de vapor de alta pressão gerada a partir desta. Nalgumas formas de realização do processo da invenção, por exemplo aquelas em que o produto sólido da oxidação em fase líquida é purificada e uma água-mãe ou outras correntes de reciclagem que compreendem líquidos do passo de purificação ou seus componentes são transferidos directa ou indirectamente para uma oxidação em fase líquida ou para a separação do efluente gasoso como líquido de refluxo, subprodutos adicionais, tais como ácido benzóico e ácidos toluicos levados para os líquidos de purificação assim como derivados hidrogenados de vários compostos de subprodutos que resultam dos passos de purificação e da alimentação de hidrocarboneto por reagir para oxidação levados para purificação podem ser também introduzidos na mistura reaccional de oxidação em fase líquida e efluentes gasosos.

É também produzida água como um subproduto da reacção em fase líquida no passo de oxidação. Contudo, dado que a água pode também estar presente na mistura reaccional em fase líquida como resultado da adição a esta, por exemplo, quando se utilizam solventes aquosos de ácido monocarboxílico ou correntes de reciclagem de outros passos do processo e também devido às quantidades significativas de água presente no passo da oxidação, quer como subproduto quer por adição deliberada e incapacidade ou falta de necessidade de distinguir entre a água de reacção e a água deliberadamente adicionada, a expressão "subprodutos da reacção em fase líquida" e expressões semelhantes aqui utilizadas não se referem a água a menos que declarado de outro modo. De um modo semelhante, quando água ou vapor de água é aqui descrito como componente de vários processos líquidos, gases ou correntes, é-o sem ter em atenção

se a água é uma água subproduto da oxidação em fase líquida, deliberadamente adicionada ao processo ou ambas a menos que indicado de outro modo ou que seja claro a partir do contexto.

O produto reaccional de ácido carboxílico aromático em pasta ou dissolvido numa porção da mistura reaccional líquida da oxidação em fase líquida pode ser tratado utilizando quaisquer técnicas adequadas para recuperar o produto reaccional de ácido carboxílico aromático aí contido. Tipicamente, o produto de ácido carboxílico aromático e os subprodutos do material de alimentação aromático para oxidação em pasta, dissolvido ou em pasta e dissolvido na mistura reaccional líquida são removidos da zona reaccional utilizada para a reacção de fase líquida e recuperados através de técnicas adequadas. Deste modo, a oxidação em fase líquida de acordo com o processo inventado pode compreender, adicionalmente à reacção de oxidação, um passo compreendendo a recuperação a partir de uma mistura reaccional de oxidação em fase líquida de um produto compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos reaccionais. O produto é, de um modo preferido, recuperado sob a forma de um produto sólido.

O produto solúvel dissolvido no líquido pode ser recuperado por cristalização, que usualmente é conseguida por arrefecimento e libertação da pressão numa pasta ou solução líquida removida da zona da reacção de oxidação. O produto sólido misturado no líquido e os sólidos cristalizados a partir do líquido reaccional ou dos solventes de cristalização são convenientemente separados dos líquidos por centrifugação, filtração ou sua combinação. Os produtos sólidos recuperados do líquido reaccional através de tais técnicas compreende ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos do

material de alimentação aromático. O líquido remanescente após a recuperação do produto sólido a partir da mistura reaccional, também referido como água-mãe da oxidação, comprehende ácido monocarboxílico solvente, água, catalisador e promotor, subprodutos solúveis da oxidação em fase líquida e impurezas que podem estar presentes, tal como a partir das correntes de reciclagem. A água-mãe contém também, normalmente, qualidades menores de ácido carboxílico aromático e produtos de oxidação intermediários ou parciais do material de alimentação aromático que permanece por recuperar do líquido. A água-mãe é, de um modo preferido, feita retornar, pelo menos em parte, à zona reaccional de, pelo menos, uma oxidação em fase líquida de forma a que os componentes desta que são úteis na reacção em fase líquida, tal como o catalisador, promotor, solvente e subprodutos convertíveis no ácido carboxílico desejado, possam ser reutilizados.

Em formas de realização preferidas da invenção, uma mistura reaccional em fase líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos de uma reacção de oxidação em fase líquida é recuperada do líquido por cristalização em um ou mais passos, tais como num vaso de cristalização único ou numa série de vasos de cristalização, com reduções sequenciais de temperatura e pressão desde os estágios iniciais até aos estágios mais tardios para aumentar a recuperação do produto. A cristalização em dois a quatro passos, por exemplo a partir de uma temperatura da reacção de oxidação na gama de cerca de 140 a cerca de 250 °C e uma pressão manométrica na gama de cerca de 5 a cerca de 40 kg/cm² até uma temperatura de cristalização final na gama de cerca de 110 a cerca de 150 °C e uma pressão desde a ambiente a cerca de 3 kg/cm², proporciona cristalização substancial do produto de ácido aromático sólido. A água-mãe

separada do produto sólido por cristalização pode ser retornada para a reacção em fase líquida como descrito atrás. O calor é removido dos vasos utilizados na cristalização por remoção de uma fase gasosa formada como resultado de expansão rápida ou outra queda da pressão do líquido reaccional, com uma fase de vapor removida a partir de um ou mais estágios, de um modo preferido, condensados e directa ou indirectamente através de um ou mais passos de recuperação adicionais, como discutido abaixo, feitos retornar, pelo menos em parte, para a zona da reacção para utilização na oxidação em fase líquida.

O produto sólido recuperado a partir da oxidação em fase líquida compreendendo tipicamente ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação, tal como produtos de oxidação intermédios do material de alimentação aromático, pode ser separado da água-mãe da oxidação líquida que resulta da recuperação do produto sólido através de qualquer técnica adequada. Exemplos incluem, centrifugação, filtração sob vácuo, filtração sob pressão e filtração em filtros de cinta. O produto sólido resultante é, de um modo preferido, lavado após separação com líquido compreendendo água, tais como água pura ou um líquido de lavagem compreendendo quantidades menores de ácido monocarboxílico solvente, catalisador, matéria-prima aromática, subprodutos de oxidação ou suas combinações que podem ser beneficamente reciclados para a oxidação, directamente ou combinados com outros líquidos, tal como a água-mãe de oxidação reciclada ou outros líquidos retornados para a zona da reacção. A separação do ácido carboxílico aromático impuro sólido recuperado a partir da água-mãe da oxidação e lavagem do produto sólido pode ser adequadamente conseguida por filtração por permuta de solvente sob pressão utilizando filtros de pressão, tal como descrito nos documentos US 5679846 e US 5200557. Um

dispositivo de filtração preferido para tais separações é um filtro BHS Fest, como descrito mais completamente no documento US 5200.57. A água-mãe e os líquidos de lavagem removidos do bolo de filtração podem ser directa ou indirectamente transferidos para a oxidação em fase líquida. A filtração e a lavagem do produto sólido em passos múltiplos e com líquidos de lavagem cada vez mais puros, por exemplo líquidos removidos do bolo de filtração e passos a jusante como líquido de lavagem em passos anteriores, podem proporcionar benefícios adicionais ao concentrar o ácido monocarboxílico solvente deslocado dos sólidos filtrados para retornar para a oxidação. Numa forma de realização mais específica, o bolo filtrado molhado com líquido de lavagem que resulta de uma tal filtração de deslocamento positivo é dirigido de um passo de lavagem final para um passo de secagem em que é opcionalmente feito contactar com gás inerte, tipicamente sob pressão ligeira a moderada, para remoção substancial de líquido residual do bolo. Após lavagem e remoção substancial do líquido de lavagem do produto sólido compreendendo ácido aromático e subprodutos, o sólido resultante pode ser seco e dirigido para armazenamento ou outros passos, que podem incluir preparação de uma solução reaccional para purificação do produto sólido. De um modo preferido, os níveis de ácido monocarboxílico solvente residual no produto sólido dirigido para a purificação são de cerca de 5000 partes por milhão em peso ("ppmp") ou menos. O produto sólido pode ser seco com uma corrente azoto ou outro gás inerte para reduzir níveis de solvente residual.

Além do produto reaccional de ácido carboxílico aromático formado na reacção em fase líquida de um passo de oxidação de acordo com o processo inventado, é gerada uma fase de vapor de alta pressão, compreendendo ácido monocarboxílico solvente, água

e subprodutos de oxidação em fase líquida, como descrito acima. A fase de vapor contém também, correntemente, quantidades menores de material de alimentação aromático por reagir, oxigénio gasoso por consumir e, se presente, componentes inertes da fonte de oxigénio. A temperatura e a pressão da fase de vapor presentes na zona da reacção corresponde a condições da reacção em fase líquida. Uma separação do efluente gasoso de acordo com a invenção proporciona recuperações de materiais e, algumas formas de realização, energia e suas combinações a partir do efluente gasoso de alta temperatura e pressão removidos de uma reacção de oxidação em fase líquida.

Uma separação de efluente gasoso de acordo com o processo inventado compreende a transferência da fase de vapor removida da zona da reacção de uma oxidação em fase líquida para uma zona de separação capaz de separar substancialmente o ácido monocarboxílico solvente, água e subprodutos da oxidação em, pelo menos, uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase de vapor de alta pressão isenta de ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água de forma a que os subprodutos da oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático são, de um modo preferido, distribuídos pela primeira fase líquida e produtos do ácido monocarboxílico solvente são, de um modo preferido, distribuídos pela segunda fase de vapor de alta pressão. Uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação e uma segunda fase de vapor de alta pressão que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação

do precursor de hidrocarboneto aromático são removidos da zona de separação. A separação é realizada com a fase de vapor de alta pressão a uma temperatura e sob pressão não substancialmente inferiores à temperatura e pressão da fase de vapor no passo de oxidação em fase líquida a partir da qual a fase de vapor é removida.

Com mais detalhe, a separação comprehende dirigir uma fase de vapor de alta temperatura e pressão removida do vaso reaccional utilizado para a oxidação em fase líquida para uma zona de separação que é capaz de operar com a fase de vapor a alta temperatura e pressão para separar substancialmente água e ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor e distribuição de subprodutos da oxidação entre as fases líquida e gasosa que resultam da separação de forma a que o teor do subproduto de solvente das fases líquidas e o teor do subproduto de oxidação do hidrocarboneto aromático de uma fase gasosa removida da separação são minimizados. A fase de vapor de alta pressão pode ser transferida da zona reaccional de uma oxidação em fase líquida directamente para a zona de separação, onde um dispositivo de separação é directamente montado ou está em forte associação com um vaso reaccional de oxidação ou outra zona de reacção, ou indirectamente, por exemplo, através de meios como condutas, válvulas, bombas adequadas e semelhantes para efectuar a transferência. Uma porção menor da fase de vapor de alta pressão e de alta temperatura da oxidação em fase líquida pode ser dirigida para outras utilizações, tais como a geração de uma corrente de alta pressão ou um fluido de permuta de calor. De um modo preferido, a fase de vapor transferida para a separação permanece a uma temperatura e pressão suficientemente elevadas de forma a que o conteúdo energético da fase de vapor que entra na zona de separação é pelo menos, substancialmente retida e a

fase de vapor proporciona calor suficiente para a separação em contacto com o líquido de refluxo fornecido à zona de separação. De um modo muito preferido, a transferência da fase de vapor para a zona de separação é conseguida por passagem directa da zona da reacção ou através de um tubo adequadamente dimensionado para a pressão, de forma a que a temperatura da fase de vapor que entra na zona de separação não é mais do que cerca de 10 °C inferior à temperatura da reacção na oxidação em fase líquida e a pressão da fase de vapor que entra na zona de separação é de não mais do que cerca de 3 kg/cm² inferior à pressão da oxidação em fase líquida. A zona de separação é também projectada para operar a alta temperatura e pressão e, de um modo preferido, a temperaturas e pressões não substancialmente inferiores à temperatura e pressão da fase de vapor de alta pressão presente na zona reaccional para evitar a perda do teor energético da fase de vapor da zona da reacção. De um modo muito preferido a zona de separação é projectada para tratar uma fase de vapor sob pressão de, pelo menos, cerca de 80%, de um modo mais preferido, pelo menos, cerca de 90% e de um modo ainda mais preferido, pelo menos, cerca de 95% da pressão da fase de vapor no passo de oxidação. O valor da pressão do equipamento da zona de separação é, de um modo preferido, pelo menos cerca de 80%, de um modo mais preferido cerca de 90 a cerca de 110%, do valor do vaso da reacção de oxidação ou da zona do passo de oxidação do processo inventado a partir do qual a fase de vapor é dirigida para a separação. As temperaturas da fase de vapor na zona de separação variam, de um modo preferido, de cerca de 140 a cerca de 200 °C e, de um modo mais preferido, de cerca de 160 a cerca de 185 °C. As pressões de cerca de 5 a cerca de 40 kg/cm² são preferidas, com cerca de 10 a cerca de 20 kg/cm² sendo mais preferidas.

A zona de separação é capaz de separar substancialmente ácido monocarboxílico solvente e vapores de água na fase de vapor de alta pressão introduzida na separação. De um modo preferido, a zona de separação é capaz de separar água e solvente na fase de vapor de alta pressão de forma a que um gás de alta pressão que resulta da separação, contém não mais de cerca de 10% e, de um modo mais preferido, não mais do que cerca de 5% do teor de ácido monocarboxílico solvente da fase de vapor introduzida na zona de separação. De um modo mais preferido, o teor de ácido monocarboxílico solvente de um segundo efluente gasoso de alta pressão da separação é de não mais de cerca de 2% e, de um modo ainda mais preferido, não mais de cerca de 1% do teor de ácido monocarboxílico solvente da fase de vapor introduzida na zona de separação. A zona de separação é também adaptada para, de um modo preferido, distribuição por, pelo menos, um subproduto de fase líquida do material de alimentação aromático para oxidação e pelos subprodutos da segunda fase de vapor de alta pressão do ácido monocarboxílico solvente que de outro modo se distribuiriam normalmente por ambas as fases de vapor e líquida às temperaturas e pressões a que a separação é realizada. Por exemplo, no caso de uma oxidação em fase líquida de materiais de alimentação de para-xileno numa mistura reaccional de fase líquida compreendendo solvente de ácido acético, ácido benzóico e subprodutos de ácido p-toluico de para-xileno e metanol e subprodutos de acetato de metilo do ácido acético podem distribuir-se com níveis praticamente significativos entre as fases de vapor e líquida. A zona de separação é capaz de distribuir subprodutos de forma a que a segunda fase de vapor de alta pressão seja substancialmente isenta de subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático removido e contém, de um modo preferido, não mais de cerca de 10\$ em peso e, de um modo mais preferido, cerca de 1 a cerca de 10\$ em peso.

5% em peso destes. Os subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático removidos para a primeira fase líquida enriquecida em ácido monocarboxílico solvente e segunda fase líquida enriquecida em água são, de um modo preferido, distribuídos de um modo preferido, na primeira fase e, de um modo mais preferido, de forma a que cerca de 75% em peso, de um modo ainda mais preferido, pelo menos, cerca de 85% em peso a cerca de 100% em peso desta, estejam presentes na primeira fase líquida e não mais do que cerca de 25% em peso, de um modo ainda mais preferido, não mais do que cerca de 2 a cerca de 10% em peso desta estejam presentes na segunda fase líquida. Os subprodutos do ácido monocarboxílico solvente compreendendo álcoois e ésteres do ácido solvente deste são, de um modo preferido, distribuídos pela segunda fase de vapor de alta pressão que resulta da separação da água e do ácido monocarboxílico solvente na entrada da fase de vapor de alta pressão de forma a que a segunda fase líquida enriquecida em água não contém mais do que cerca de 10% em peso e, de um modo mais preferido, não mais do que cerca de 1 a cerca de 4% em peso de tais subprodutos.

A zona de separação para a separação do efluente gasoso de acordo com a invenção pode compreender qualquer dispositivo ou meio adequado para separar substancialmente ácido monocarboxílico solvente e água na fase de vapor de alta pressão e temperatura removida da oxidação em fase líquida e distribuição dos subprodutos de oxidação presentes no dispositivo a alta temperatura e pressão para se obter uma fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente, uma segunda fase líquida enriquecida em água e uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo água, tal como descrito acima.

Numa forma de realização, uma zona de separação preferida é adaptada para contacto entre as fases de vapor e de líquido de refluxo que fluem em contra-corrente nesta de forma a que o ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor de alta pressão introduzida na zona de separação de uma zona reaccional em fase líquida é substancialmente removida da fase de vapor para a fase líquida para formar uma primeira fase líquida que é enriquecida no ácido monocarboxílico solvente, e de forma a que a água de uma fase de vapor de alta pressão isenta de ácido monocarboxílico solvente resultante é removida para a fase líquida de refluxo para remoção da zona de separação de uma segunda fase líquida que é enriquecida em água. Os subprodutos da oxidação da alimentação aromática para a oxidação em fase líquida que se tendem a distribuir entre a fase de vapor e fases líquidas sob condições na separação, estão presentes na fase de vapor de alta pressão introduzida na zona de separação de uma oxidação de fase líquida e pode também ser introduzida na zona de separação em líquidos de refluxo fornecidos a esta. Tais subprodutos distribuídos na fase líquida em que o ácido monocarboxílico solvente da fase de vapor de alta pressão da oxidação é removido podem ser removidos na primeira fase líquida. Tais subprodutos presentes na fase de vapor isenta de ácido monocarboxílico solvente são ainda distribuídos nessa fase líquida e entram também na fase líquida em que a água da fase de vapor isenta de solvente é removida devido ao contacto com a fase líquida de refluxo. Os subprodutos do ácido monocarboxílico solvente que tendem a distribuir-se entre as fases de vapor e líquida podem estar presentes na fase de vapor de alta pressão da oxidação introduzida na zona de separação. Estes podem também estar presentes em líquidos de refluxo fornecidos à zona de separação. Os tais subprodutos presentes na fase líquida de

refluxo no dispositivo de separação são eliminados da fase de vapor pelo líquido de refluxo.

O fluxo do líquido de refluxo num tal dispositivo de separação compreende componentes líquidos removidos ou distribuídos a partir da fase de vapor para a fase líquida assim como componentes de líquidos de refluxo fornecidos à zona de separação que são ou permanecem na fase líquida.

Uma zona de separação preferida de acordo com uma forma de realização mais específica da invenção é configurada para um contacto em passos entre as fases líquida e de vapor num fluxo em contra-corrente através de porções ou regiões da zona de separação. O fluxo da fase de vapor é, de um modo preferido, um fluxo ascendente através das porções da zona de separação e o fluxo da fase líquida é, de um modo preferido, um fluxo descendente através deste. A separação da água, ácido monocarboxílico solvente e subprodutos é conseguida dirigindo a fase de vapor de alta pressão removida da zona da reacção para uma primeira porção da zona de separação e um líquido de refluxo para uma terceira porção da zona de separação, de forma a que um fluxo da fase de vapor através da primeira porção para uma segunda porção para uma terceira porção da zona de separação está em contacto com um fluxo em contra-corrente da fase líquida de refluxo através da terceira para a segunda para a primeira porção da zona de separação. O líquido de refluxo fornecido à terceira porção compreende água e, de um modo preferido, é substancialmente isento de subprodutos de oxidação do material de alimentação aromático para oxidação em fase líquida. A água e o ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor que flui em contra-corrente e na fase líquida de refluxo são substancialmente separados na primeira porção de modo a que são

formadas uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e uma fase de vapor intermédia de alta pressão isenta de ácido monocarboxílico solvente. A primeira fase líquida rica em solvente da primeira porção é recolhida para remoção da zona de separação. O fluxo da fase de vapor da primeira para a segunda porção do dispositivo de separação inclui a fase de vapor intermédia da primeira porção. A água e os subprodutos na fase de vapor que flui em contra-corrente e na fase líquida de refluxo na segunda porção são separados de forma a que os subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático sejam removidos para a fase líquida de refluxo e é formada uma segunda fase de vapor intermédia de alta pressão compreendendo vapor de água substancialmente livre de ácido monocarboxílico solvente e subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático. O fluxo da fase de vapor da segunda para a terceira porções da zona de separação inclui a segunda fase de vapor intermédia. A água e os subprodutos do ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor que flui em contra-corrente e fase líquida de refluxo na terceira porção são separados de modo a que a segunda fase líquida enriquecida em água substancialmente livre de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos e uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo vapor de água e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente e substancialmente isenta de subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático são formados. A segunda fase líquida enriquecida em água da terceira porção é recolhida por remoção do dispositivo de separação numa corrente líquida separada daquela em que a primeira fase líquida é retirada. A segunda fase de vapor de alta pressão é removida do dispositivo de separação como um gás de saída. O fluxo da fase líquida de refluxo através da zona de separação pode ser suplementada fornecendo líquido de refluxo adicional compreendendo água a uma ou mais porções da zona de

separaçāo. Em formas de realização preferidas, o líquido compreendendo água é fornecido como refluxo adicional entre a segunda e a terceira porções de uma tal zona de separação.

Numa tal separação em passos, a primeira porção da zona de separação é, de um modo preferido, capaz de separar ácido monocarboxílico solvente e água de modo a que, pelo menos 95% em peso e, de um modo mais preferido, pelo menos cerca de 98% em peso do solvente é removido para a primeira fase líquida. A segunda porção é, de um modo preferido, capaz de distribuir subprodutos do precursor aromático para a oxidação em fase líquida para a primeira e segunda fases líquidas de forma a que a segunda fase de vapor de alta pressão não contenha mais do que cerca de 10% e, de um modo mais preferido, cerca de 1 a cerca de 5%, da quantidade de tais subprodutos presentes na primeira e segunda fases líquidas e segunda fase de vapor de alta pressão. A terceira porção da zona de separação é, de um modo preferido, capaz de distribuir subprodutos da oxidação em fase líquida do ácido monocarboxílico solvente na segunda fase de vapor de alta pressão de modo a que a segunda fase líquida não contenha mais do que cerca de 10% e, de um modo mais preferido, cerca de 1 a cerca de 4% da quantidade de tais subprodutos presentes na primeira e segunda fases líquidas e na segunda fase de vapor de alta pressão.

Em formas de realização preferidas, uma primeira porção da zona de separação é definida como uma região da zona de separação localizada entre uma entrada para receber a fase de vapor de alta pressão removida de uma oxidação em fase líquida para a zona de separação e uma entrada para introduzir um líquido compreendendo água para a zona de separação como refluxo. Uma segunda porção da zona de separação é definida por

uma região da zona posicionada entre uma entrada para introduzir líquido compreendendo água como refluxo para a primeira porção e uma saída para remover a segunda fase líquida rica em água recolhida da terceira porção. A terceira porção é definida como uma região entre uma saída para remover a segunda fase líquida enriquecida em água recolhida da terceira porção e uma entrada para introduzir líquido compreendendo água substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do material de alimentação aromático para oxidação em fase líquida para o dispositivo de separação.

De acordo com formas de realização da invenção, uma zona de separação para a separação e distribuição preferida da água, ácido monocarboxílico solvente e subprodutos compreende uma zona de fraccionamento possuindo, pelo menos, cerca de 20 pratos teóricos de equilíbrio para separar substancialmente água e ácido monocarboxílico solvente no vapor de alta pressão de uma oxidação em fase líquida. De um modo mais preferido, uma tal zona de fraccionamento tem cerca de 20 a cerca de 60 pratos teóricos de equilíbrio. Uma zona de fraccionamento com, pelo menos, cerca de 2 pratos teóricos de equilíbrio é preferida para separar água e subprodutos de oxidação do material de alimentação aromático. De um modo mais preferido, uma tal zona de fraccionamento proporciona cerca de 2 a cerca de 10 pratos teóricos de equilíbrio. Uma zona de fraccionamento para separar água e subprodutos de oxidação do ácido monocarboxílico solvente tem, de um modo preferido, pelo menos um, e, de um modo mais preferido, cerca de 1 a cerca de 10 pratos teóricos de equilíbrio.

Dispositivos de separação preferidos são várias colunas ou torres, frequentemente referidos como colunas e torres de

destilação, torres de desidratação, colunas de rectificação, colunas de remoção de água e dispositivos de separação de elevada eficiência, que são projectados para haver contacto entre fases gasosas e líquidas que fluem através dos mesmos para transferência de massa entre as fases numa pluralidade de pratos teóricos de equilíbrio, também por vezes referidos como "pratos teóricos", configurados para separar e, de um modo preferido, distribuir os componentes das fases líquidas e gasosas que fluem. O contacto entre as fases líquida e gasosa que fluem é promovido pela estrutura interna, tal como tabuleiros ou superfícies fornecidas pelo enchimento para contacto gás-líquido e pratos teóricos de equilíbrio para separações. A temperatura da fase de vapor de alta pressão removida da oxidação normalmente é suficientemente elevada, pelo que não existe necessidade de capacidade de re-entrar em ebulição para lá da fornecida pela reacção de oxidação em fase líquida. O fluxo em contra-corrente das fases gasosa e líquida, tal como através da introdução da fase de vapor de alta pressão da oxidação numa porção inferior do dispositivo e líquido de refluxo em, pelo menos uma, e, de um modo preferido, duas ou mais porções superiores, é preferido para promover o contacto entre as fases líquida e gasosa no dispositivo de separação.

A zona de separação de acordo com a invenção pode compreender um dispositivo único ou dispositivos múltiplos, tais como torres, colunas ou outras estruturas, em série. Quando se utilizam dois ou mais dispositivos em série, estes são configurados e as suas respectivas entradas e saídas comunicam de forma a que a fase de vapor de alta pressão removida do vaso de reacção de oxidação flui na série com separação e distribuição do ácido monocarboxílico solvente, água e

subprodutos no vapor que flui e nos fluxos inversos de líquido de refluxo na e ao longo da série.

O líquido de refluxo fornecido à zona de separação compreende água. Qualquer fonte adequada de líquido compreendendo água e substancialmente isenta de impurezas prejudiciais à separação pode ser utilizada. Água desmineralizada ou outras fontes purificadas podem ser utilizadas mas as fontes preferidas de líquido de refluxo incluem líquidos condensados dos gases de alta pressão removidos da separação e/ou zonas de condensação de acordo com o processo inventado. Noutra forma de realização preferida, a água-mãe da purificação obtida na recuperação de um produto de ácido carboxílico purificado de, pelo menos, uma mistura reaccional líquida de purificação são dirigidas para a separação de modo a que o refluxo para a separação compreenda a água-mãe da purificação. De um modo muito preferido, o líquido de refluxo para a separação compreende a tal água-mãe da purificação e líquido compreendendo água condensado dos gases de alta pressão removidos de uma zona de separação, que pode ser fornecido individualmente à separação ou combinado em uma ou mais correntes individuais.

Numa separação em passos de acordo com formas de realização preferidas da invenção como descrito acima, líquido de refluxo compreendendo água-mãe de purificação é introduzido na zona de separação para fluxo dos seus componentes da fase líquida ao longo da segunda porção da zona e líquido condensado recuperado de uma segunda fase de vapor de alta pressão removida da zona de separação é introduzido para fluxo através da terceira porção. A água-mãe da purificação contém tipicamente subprodutos do material de alimentação de hidrocarboneto aromático para

oxidação em fase líquida, incluindo seus derivados hidrogenados que resultam da purificação, mas tais subprodutos são, de um modo preferido, distribuídos nas fases líquidas recuperadas na separação e, predominantemente, numa primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente, que é adequada para retornar à oxidação para proporcionar solvente de reabastecimento. O líquido compreendendo água condensado a partir da segunda fase de vapor de alta pressão removida da zona de separação é substancialmente isento de subprodutos de material de alimentação aromático mas pode conter subprodutos do ácido monocarboxílico solvente removidos para a segunda fase de vapor de alta pressão na separação que, por seu lado, pode estar presente no líquido compreendendo água condensada do segundo gás de alta pressão. Tais subprodutos retornados para a separação no líquido de refluxo fornecido à terceira porção da zona de separação são removidos de volta para a segunda fase de vapor de alta pressão na separação. A acumulação indesejada de tais subprodutos é evitada em formas de realização preferidas da invenção em que uma porção do líquido condensado recuperado a partir da segunda fase de vapor de alta pressão a partir da separação é purgada ou dirigida para tratamento para recuperação de tais subprodutos.

O líquido de refluxo é, de um modo preferido, fornecido com um caudal e temperatura eficazes para abafar o calor da reacção de oxidação em fase líquida transferido para a zona de separação na fase de vapor da oxidação. Quando a zona de separação está ligada a um vaso reaccional da oxidação em fase líquida para substancialmente transferir directamente da fase de vapor da oxidação para a separação, o vaso reaccional funciona como reaquecedor. Em tais formas de realização, o caudal com que o líquido de refluxo é fornecido à zona de separação é

adequadamente expresso como peso do líquido fornecido à zona em relação ao peso do material de alimentação aromático introduzido na oxidação em fase líquida. De um modo preferido, o líquido de refluxo proporcionado à zona de separação de acordo com o processo inventado está a uma temperatura na gama de cerca de 120 a cerca de 170 °C e, de um modo mais preferido, a cerca de 130 a cerca de 160 °C. A tais temperaturas, o líquido é, de um modo preferido, fornecido à separação com um caudal de cerca de 4 a cerca de 5 pesos do líquido por peso do precursor aromático introduzido na oxidação em fase líquida. Quando o líquido de refluxo é separadamente fornecido aos diferentes estágios de uma zona de separação este é, de um modo preferido, distribuído entre os diferentes estágios, tais como o refluxo fornecido a um primeiro estágio da zona de separação constitui pelo menos 40% e, de um modo mais preferido, cerca de 60 a cerca de 90% do caudal do líquido de refluxo.

Os vapores de água e do ácido monocarboxílico solvente contidos na corrente de vapor de alta pressão removida de um passo de oxidação em fase líquida e introduzida na zona de separação, são separados de forma a que uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente que tem pouca água seja recuperada. A primeira fase líquida separada compreende, de um modo preferido, pelo menos, cerca de 60% em peso de ácido monocarboxílico solvente e não mais do que cerca de 35% em peso de água. De um modo mais preferido, o teor de água da fase líquida separada é de cerca de 15 a cerca de 30% em peso. A corrente de vapor da separação contém também quantidades menores de impurezas mais pesadas, tais como subprodutos de oxidação parcial ou intermédios do material de alimentação aromático e seus derivados hidrogenados, tais como ácido benzóico e, dependendo do precursor aromático utilizado na

oxidação, ácido m-toluico e/ou p-toluico, lavado ou transferido na primeira fase líquida na zona de separação. A primeira fase líquida pode também incluir outros componentes, tais como o produto de ácido carboxílico aromático e metais catalisadores. O teor de tais componentes mais pesados podem ser tão elevados como cerca de 2% em peso mas, de um modo preferido, não é mais do que 0,5% em peso.

A fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente condensada a partir da fase de vapor na zona de separação é uma fonte valiosa de solvente para a oxidação em fase líquida. Como descrito acima, pode também incluir subprodutos de oxidação do material de alimentação aromático e outros componentes adequados para serem retornados para a oxidação e convertidos no desejado ácido carboxílico aromático. Outras utilizações adequadas para o condensado líquido incluem líquidos de lavagem para filtros rotativos de vácuo ou outros dispositivos utilizados para separações sólido-líquido de produtos sólidos recuperados de uma oxidação em fase líquida a partir de águas-mãe de oxidação ou solventes de cristalização e reabastecimento aos sistemas de limpeza, tais como sistemas de limpeza secadores de oxidação se utilizados no processo. Numa forma de realização preferida do processo inventado, pelo menos, uma porção e, de um modo mais preferido, toda ou substancialmente toda a primeira fase líquida separada removida a partir da zona de separação é retornada para a oxidação em fase líquida, quer directamente para um vaso reaccional quer para vasos de retenção utilizados para fornecer o reabastecimento de solvente a uma zona reaccional. Em tais formas de realização, água e ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor de alta pressão introduzida na zona de separação são, de um modo preferido, separados de forma a que a fase líquida resultante da separação contenha cerca de 15 a cerca de

30% em peso de água e, de um modo mais preferido, de forma a que o teor de água do líquido separado em conjunto com a água retornada para a oxidação noutras correntes líquidas a partir do processo esteja substancialmente em equilíbrio com o vapor de água removido da oxidação na fase de vapor de alta pressão da parte superior e água líquida removida a partir da oxidação para recuperação e separação do produto de ácido carboxílico aromático da oxidação.

A segunda fase líquida recuperada a partir da separação é enriquecida em água e substancialmente isenta de seus subprodutos de ácido monocarboxílico solvente a partir da oxidação em fase líquida. Esta pode conter quantidades menores de subprodutos do material de alimentação aromático para a oxidação em fase líquida como resultado de uma distribuição preferida de tais subprodutos em fases líquidas em separações de acordo com a invenção. O teor de ácido monocarboxílico solvente da segunda fase líquida é tipicamente inferior a cerca de 5% em peso e, de um modo preferido, cerca de 1/2 a cerca de 3% em peso. Os níveis de subproduto de solvente tipicamente não são superiores a cerca de 1% em peso e, de um modo preferido, cerca de 0,05 a cerca de 0,2% em peso. Subprodutos de materiais de alimentação aromáticos presentes na segunda fase líquida variam tipicamente de cerca de 0,003 a cerca de 0,1% em peso e, de um modo preferido, de cerca de 0,005 a cerca de 0,05% em peso. Um tal líquido é adequado para utilização como líquido compreendendo água em um ou mais passos de um processo para purificar formas impuras de ácido carboxílico aromático, tal como aqui mais completamente descrito. Outras utilizações para a segunda fase líquida incluem líquidos de substituição contínua do fluido envolvente para dispositivos de separação sólido-líquido utilizados para separar água-mãe da oxidação e líquidos

de lavagem do produto de ácido carboxílico aromático sólido impuro recuperado de uma mistura reaccional de oxidação em fase líquida.

O segundo gás de alta pressão que resulta de uma separação comprehende um volume substancial de água e é relativamente isento de ácido monocarboxílico solvente. De um modo preferido, o gás comprehende, pelo menos, cerca de 55% em volume e, de um modo mais preferido, cerca de 65% em volume de água. O teor de ácido monocarboxílico solvente do gás é geralmente inferior a cerca de 5 e, de um modo preferido, inferior a cerca de 3% em peso. O gás pode também conter material de alimentação aromático por reagir e subprodutos da oxidação em fase líquida embora estes estejam tipicamente presentes em quantidades menores ou vestígios não superiores a cerca de 2% em peso. O teor de oxigénio gasoso do gás pressurizado da separação varia, tipicamente, de cerca de 4% vol, de um modo preferido, de cerca de 1 a cerca de 4% vol. Os componentes do gás inerte da fonte de oxigénio que tipicamente incluem azoto e óxidos de carbono, podem constituir a cerca de 45% vol do gás pressurizado; quando se utiliza ar como fonte de oxigénio gasoso, o teor de azoto do gás pressurizado varia tipicamente de cerca de 30 a cerca de 40% vol.

De um modo preferido, a pressão manométrica da segunda fase de vapor de alta pressão da separação é de a cerca de 1 kg/cm² inferior à pressão na reacção de oxidação em fase líquida. A temperatura do gás de alta pressão da separação é, de um modo preferido, a cerca de 20 °C inferior à temperatura da reacção de oxidação em fase líquida e, de um modo mais preferido, cerca de 5 °C a cerca de 15 °C inferior à temperatura da reacção de oxidação. De um modo preferido, o gás de alta pressão da

separação está a uma temperatura superior a cerca de 100 °C, de um modo mais preferido superior a cerca de 120 °C e menor do que cerca de 250 °C, de um modo mais preferido inferior a cerca de 230 °C. A pressão manométrica do gás pressurizado que permanece após a separação é de cerca de 4 a cerca de 40 kg/cm².

A segunda fase de vapor de alta pressão removida da separação pode ser dirigida para uma zona de condensação para condensar a partir da fase de vapor um condensado líquido compreendendo água substancialmente isenta de impurezas orgânicas, tais como ácido monocarboxílico solvente e subprodutos do material de alimentação aromático e solvente da oxidação. A zona de condensação pode compreender qualquer meio eficaz para condensar água substancialmente isenta de impurezas orgânicas a partir do gás de alta pressão introduzido na zona de condensação. De um modo preferido, este inclui um ou mais meios condensadores ou permutadores de calor eficazes para proporcionar transferência indirecta de calor entre uma fase gasosa de alta pressão e um material dissipador de calor e, de um modo preferido, um fluido permutador de calor. Pode ser empregue um dispositivo único ou uma pluralidade de dispositivos. Permutadores de calor de carcaça e tubos e condensadores tipo caldeira são exemplos de dispositivos preferidos. De um modo preferido, todo ou substancialmente todo o vapor de alta pressão da separação é dirigido para a zona de condensação para permitir uma recuperação substancial da energia calorífica e dos materiais deste. O arrefecimento é, de um modo preferido, realizado sob condições de forma a que o gás de exaustão da zona de condensação sob pressão não reduzido substancialmente em relação ao gás introduzido na zona de condensação permaneça após a condensação do condensado líquido e seja retirado do meio de condensação. O tal gás de exaustão da

zona de condensação pressurizada compreende componentes não condensáveis do gás de alta pressão a partir da zona de separação, subprodutos reaccionais gasosos e pode também conter quantidades menores do material de alimentação aromático a partir do efluente gasoso da oxidação em fase líquida ou líquidos de refluxo dirigidos para a separação e permanecendo por separar na segunda fase de vapor de alta pressão. O gás de exaustão da zona de condensação está, de um modo muito preferido, a uma temperatura de cerca de 50 a cerca de 150 °C e sob uma pressão que não é mais do que cerca de 3 kg/cm² inferior à pressão do gás de entrada para a zona de condensação. De um modo mais preferido, a pressão diferencial entre um gás removido do dispositivo de separação e o gás de exaustão da zona de condensação após condensação do condensado líquido é de cerca de 2 kg/cm² ou menos e, de um modo muito preferido, de cerca de 0,5 a cerca de 1 kg/cm².

O arrefecimento do gás de alta pressão por permuta de calor com um material permutador de calor na zona de condensação serve também para aquecer o material permutador de calor. O material permutador de calor é, de um modo preferido, um fluido de transferência de calor e, de um modo muito preferido, água. Quando se utiliza água como fluido de permuta de calor, a permuta de calor com o gás de alta pressão da separação converte a água em vapor que pode ser dirigido para outras partes do processo inventado para aquecer ou para utilizações fora do processo. De um modo semelhante, a permuta de calor entre o gás pressurizado e os líquidos de outros passos do processo pode ser utilizado para aquecer tais líquidos. Deste modo, a invenção inclui formas de realização em que a permuta de calor entre o gás de alta pressão da zona de separação introduzida na zona de condensação e o fluido de permuta de calor compreendendo água é

efectuada numa série de permutadores de calor operados a temperaturas sucessivamente mais baixas de forma a que é gerado vapor a diferentes pressões a partir da água do permutador de calor. O vapor a diferentes pressões é, de um modo preferido, dirigido para um ou mais passos do processo em que o vapor sob a pressão ou pressões correspondentes é útil para aquecimento, enquanto que o condensado líquido compreendendo água a temperaturas sucessivamente inferiores é gerado a partir do gás pressurizado.

Energia pode ser recuperada a partir do gás de exaustão da zona de condensação sob a forma de calor, sob a forma de trabalho ou como ambos. A recuperação da energia como calor para o processo pode reduzir o consumo de combustível que de outro modo seria necessário para aquecer o processo. A energia recuperada como trabalho pode ser convertida em electricidade para utilização no processo, reduzindo assim o consumo da electricidade a partir de fontes externas se utilizada no processo.

Embora formas de realização preferidas da invenção compreendam a condensação de todo ou substancialmente todo o gás de alta pressão transferido para a zona de condensação, algumas formas de realização, a condensação do gás de alta pressão removido da zona de separação é realizada extraíndo a energia calorífica do gás de forma a que apenas uma porção do teor de água do gás seja condensada ou dirigindo uma porção da segunda fase de vapor de alta pressão da separação para o meio de condensação e dirigindo outra porção para o meio de recuperação da energia por conversão em energia mecânica. A condensação parcial da segunda fase de vapor de alta pressão removida da separação ou a divisão da corrente para condensação de apenas

uma sua porção permite a recuperação de um condensado líquido compreendendo água substancialmente pura com um baixo teor de impurezas orgânicas e útil como líquido de refluxo para a separação, como descrito acima e recuperação da energia calorífica transferida para um fluido de permuta de calor no arrefecimento do gás de alta pressão para condensar o condensado líquido, enquanto deixa também a água por condensar num gás de exaustão da zona de condensação de alta pressão para mais recuperação de energia na forma de trabalho.

De acordo com outras formas de realização da invenção, toda ou substancialmente toda a segunda fase de vapor de alta pressão da separação de ácido monocarboxílico e água na fase de vapor de alta pressão da oxidação e subprodutos de oxidação é condensada através de permuta de calor com um fluido de transferência de calor. A condensação de todos ou substancialmente todos os componentes condensáveis do gás de alta pressão da separação reduz o caudal do gás remanescente após condensação para os passos subsequentes e permite a utilização de metais com uma resistência à corrosão apenas baixa a moderada, tal como os aços inox, aços macios ou aços duplex, como alternativas a metais ou ligas altamente resistentes à corrosão mais caros em equipamento para os passos subsequentes de tratamento dos efluentes gasosos que podem ser incluídos no processo. Uma condensação substancialmente completa de componentes condensáveis de um gás de alta pressão removido da separação aumenta também o volume do condensado líquido compreendendo água substancialmente isenta de impurezas orgânicas geradas de acordo com o processo inventado e podem facilitar uma melhor recuperação do material de alimentação aromático e ácido monocarboxílico solvente ou seus subprodutos de oxidação em fase líquida permanecendo em gases não condensados, permanecendo após condensação.

A condensação pode ser conduzida num único passo. Esta pode ser também conduzida em passos múltiplos em que uma corrente gasosa compreendendo gás de alta pressão removido de uma zona de separação é arrefecida a uma primeira temperatura num primeiro passo para originar um líquido condensado no primeiro passo e uma porção não condensada do gás que é subsequentemente condensado a uma temperatura inferior num segundo passo para proporcionar um líquido condensado num segundo passo e uma porção não condensada do gás introduzido no segundo passo e opcionalmente um ou mais passos adicionais em que uma porção não condensada de gás antes de um passo anterior é condensada a uma temperatura inferior à do passo prévio para formar um condensado líquido e uma porção gasosa não condensada remanescente. A permuta de calor entre o gás pressurizado e as suas porções não condensadas nos condensadores em passos proporciona um fluido de permuta de calor a diferentes temperaturas ou pressões, por exemplo, uma corrente de moderada ou baixa pressão, que pode ser utilizada para aquecimento noutros passos do processo ou fora do processo. Em formas de realização preferidas da invenção, dois ou mais níveis de vapor são produzidos para recuperação de energia, o que é adequadamente conseguido utilizando uma turbina de vapor de condensação ou outra de baixa pressão. Em tais formas de realização, o líquido condensado removido a diferentes temperaturas pode ser dirigido para outras utilizações no processo com temperaturas correspondentes, evitando assim aquecimento ou arrefecimento adicional das porções condensadas e, nalguns casos, limitando a acumulação de impurezas, tais como subprodutos de oxidação de ácido monocarboxílico solvente em passos para os quais os líquidos condensados são reciclados. Por exemplo, os líquidos condensados recuperados a temperaturas mais elevadas, por exemplo, na gama de cerca de 130 a cerca de

160 °C, são bem adequados, com pouco ou sem adicional fornecimento de calor adicional, como refluxo para a separação como tal ou em combinação com líquidos aquosos de outros passos de processo, tal como a água-mãe remanescente após recuperação e/ou separação de ácido carboxílico aromático purificado num passo de purificação. Os tais líquidos condensados a alta temperatura podem proporcionar benefícios adicionais quando utilizados como refluxo para a separação devido ao seu teor inferior de componentes leves, tais como álcoois inferiores e seus ésteres de ácido monocarboxílico solvente que são gerados como subprodutos de solvente na oxidação em fase líquida e tendem a condensar com maiores concentrações em líquidos condensados a temperatura inferior. Os condensados a temperatura inferior, por exemplo, aqueles na gama de cerca de 60 a cerca de 90 °C, são também bem adequados para utilizações de condensados quentes tais como líquidos de lavagem para separações de produto e líquidos para substituição contínua dos fluidos envolventes na oxidação em fase líquida, purificação ou ambos e condensado ainda mais frio, por exemplo, na gama de cerca de 40 a cerca de 50 °C, para utilizações de condensado frio tais como em depuradores. Embora a condensação a diferentes temperaturas de forma a que o líquido condensado possa ser dirigido para outras utilizações no processo com temperaturas compatíveis proporcione opções para uma favorável gestão da energia no processo da invenção, será apreciado que as porções ou correntes de condensados líquidos condensados a temperatura mais altas ou mais baixas do que as que podem ser necessárias ou preferidas para utilização noutros passos podem ser arrefecidas ou aquecidas como possa ser desejado, por exemplo, através de um permutador de calor, para utilização nos tais outros passos.

O gás de exaustão da zona de condensação está, de um modo preferido, sob pressão e, embora substancialmente isento de vapor de água de acordo com formas de realização preferidas da invenção, pode reter uma porção da água da segunda fase de vapor de alta pressão da separação dependendo da extensão da condensação no passo de condensação. Adicionalmente ao tal vapor de água que pode estar presente no gás de exaustão, o gás pode compreender componentes não condensáveis do efluente gasoso da oxidação em fase líquida, tais como oxigénio por reagir da oxidação, azoto, óxidos de carbono e outros componentes de gás inerte se presentes na fonte de oxigénio para oxidação e óxidos de carbono e pode conter quantidades de subprodutos de ácido monocarboxílico solvente da oxidação e vestígios de ácido monocarboxílico solvente, outros subprodutos de oxidação e material de alimentação de hidrocarboneto aromático por reagir não removido noutros passos. Mesmo quando a água no gás de exaustão está, substancialmente, completamente condensada no condensado líquido, de forma a que o gás de exaustão não condensado permanecendo após condensação esteja substancialmente isento de água, a pressão do gás de exaustão é também suficientemente elevada e, especialmente quando a fonte de oxigénio gasoso para a oxidação em fase líquida é o ar ou outra mistura gasosa com um teor significativo de gás inerte de forma a que a fase de vapor removida da oxidação e, por seu lado, os gases pressurizados das zonas de separação e condensação contêm um teor substancial de gás inerte, o volume do gás de exaustão da zona de condensação é tal que este pode ser uma fonte útil para a recuperação de energia.

De acordo com formas de realização da invenção a energia pode ser recuperadaa partir do gás de exaustão pressurizado da condensação. De um modo preferido a energia é recuperada sob a

forma de trabalho. Nestas formas de realização, uma corrente de gás pressurizado compreendendo gás de exaustão da zona de condensação é transferida, directa ou indirectamente, para um dispositivo para a recuperação de energia como trabalho. Um dispositivo de recuperação de energia preferido é um expansor ou um dispositivo semelhante adaptado para receber um fluxo de gás sob pressão e equipado com lâminas capazes de serem rodadas pelo gás que flui, gerando-se assim trabalho útil noutros passos do processo ou fora do processo e um gás arrefecido sob pressão reduzida. O trabalho extraído a partir do gás pressurizado pode ser utilizado, por exemplo, para gerar electricidade utilizando um gerador ou para operar um compressor utilizado para comprimir ar ou fontes de oxigénio gasoso na oxidação em fase líquida ou outro equipamento que requer trabalho mecânico. Essa energia extraída pode ser utilizada em qualquer lado no processo ou em outros processos. Alternativamente, esta pode ser armazenada ou introduzida numa rede eléctrica para transmissão a outras localizações. O gás de exaustão que permanece após a recuperação da energia como trabalho pode ser ventilado, de um modo preferido após ser submetido a tratamentos adicionais, por exemplo, condensação para remover água se presente em quantidades apreciáveis no gás de exaustão da zona de condensação, e depuração cáustica para remover bromo ou outros compostos que podem ser indesejáveis para libertação atmosférica. Se desejado, a recuperação da energia pode ser efectuada após depuração ou de outro modo tratamento do gás para remoção de componentes corrosivos. A remoção de componentes corrosivos antes da recuperação da energia pode ser benéfica ao deixar os componentes internos de um expansor ou outro dispositivo de recuperação de energia a ser construído ou materiais menos resistentes à corrosão que podem de outro modo ser preferidos; contudo, o tratamento para a remoção de tais

componentes pode também reduzir a energia recuperável a partir do gás.

Como alternativa para recuperar energia a partir de um gás de exaustão de alta pressão da zona de condensação ou, de um modo mais preferido, como um passo adicional que precede a recuperação da energia como na forma de trabalho, como descrito atrás, o gás de exaustão da condensação pode ser tratado para a remoção de compostos orgânicos e outros compostos combustíveis e componentes corrosivos. Esses tratamentos, algumas formas de realização, são particularmente úteis para recuperar quantidades menores de produtos reaccionais de ácido monocarboxílico solvente da oxidação, assim como, vestígios de material de alimentação de hidrocarboneto aromático por reagir que podem permanecer no gás de exaustão. Nas formas de realização da invenção em que a condensação do gás de alta pressão da separação inclui uma ou mais condensações a uma temperatura suficientemente baixa de forma a que a água no gás seja substancialmente e, de um modo preferido, de pelo menos 80%, as impurezas condensadas e voláteis, tais como álcoois inferiores e produtos reaccionais ésteres do ácido monocarboxílico solvente são substancialmente retidos numa fase gasosa de exaustão por condensar que é suficientemente arrefecida, de um modo preferido, até uma temperatura na gama de cerca de 40 a cerca de 90 °C, o tratamento para recuperação de tais impurezas é facilitado porque o gás de exaustão não condensado da condensação está suficientemente arrefecido para utilização de agentes de depuração líquidos para recuperação. Noutras formas de realização o tratamento é benéfico para reduzir ou eliminar espécies orgânicas, tais como material de alimentação por reagir e subprodutos de solvente se não removidos de outro modo, assim como subprodutos reaccionais de brometo de alquilo corrosivos de

oxidações em fase líquida em que uma fonte de bromo é utilizada como promotor para o catalisador de oxidação em fase líquida e transportada para a fase de vapor de alta pressão gerada na oxidação em fase líquida e, por seu lado, para o gás de alta pressão removido da separação e o gás de exaustão removido da condensação. Será apreciado que esses tratamentos possam afectar a quantidade de energia recuperável do gás de exaustão após condensação. Consequentemente, em formas de realização da invenção em que o gás de exaustão da zona de condensação é tratado antes da recuperação da energia na forma de trabalho, os tratamentos preferidos são realizados sem perda substancial de pressão ou volume do gás. Quando o gás de exaustão da zona de condensação tem um teor de água apreciável também é preferido que qualquer tal tratamento seja realizado sem condensação apreciável de água a partir do gás ou arrefecimento numa tal exensão que a recuperação de energia na forma de trabalho resulta numa significativa condensação de água. Em tais formas de realização o pré-aquecimento do gás tratado antes da recuperação da energia pode ser benéfico.

Em formas de realização da invenção compreendendo o tratamento de um gás de exaustão pressurizado da condensação para remoção de material de alimentação por reagir e subprodutos de solvente gerados na oxidação em fase líquida, tal como ésteres alquilaicos inferiores do ácido monocarboxílico solvente, o tratamento é benéfico ao deixar retornar tais componentes à oxidação. O tratamento pode também reduzir a presença de tais impurezas em correntes de reciclagem do processo e níveis de equilíbrio em estado estacionário deste na operação global do processo. O gás sob pressão não condensado removido da condensação pode ser feito contactar, de um modo preferido, a uma temperatura de cerca de 35 a cerca de 60 °C, com um agente

de depuração líquido para proporcionar uma fase gasosa depurada com níveis reduzidos de material de alimentação aromático e/ou subprodutos de solvente e um produto líquido compreendendo o agente de depuração e enriquecida em, pelo menos, um de material de alimentação aromático por reagir e produtos de ácido monocarboxílico solvente da oxidação em fase líquida. O produto líquido é, de um modo preferido, feito retornar à zona reaccional num passo de oxidação em fase líquida. A depuração pode ser conseguida utilizando qualquer dispositivo de depuração e agentes de depuração adequados para entrar em contacto com uma corrente gasosa compreendendo o gás de exaustão de alta pressão da condensação para remover componentes voláteis, tais como material de alimentação por reagir e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente da oxidação no gás para uma fase líquida. Colunas de absorção de alta pressão com estrutura interna, tal como tabuleiros ou peças de enchimento, para promover o contacto entre os gases a serem depurados e o agente de depuração líquido são correntemente utilizados. Agentes de depuração adequados são materiais que são líquidos à temperatura do gás a ser depurado e, em que os materiais a serem recuperados possuem uma solubilidade substancial. Exemplos incluem álcoois inferiores de ácidos carboxílicos C₁₋₈, tais como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico e semelhantes. Um agente de depuração preferido é o ácido monocarboxílico utilizado como solvente para a oxidação em fase líquida e suas misturas com água. Agentes de depuração adequados, equipamento e sua utilização para recuperação de componentes de efluente gasoso da oxidação em fase líquida de materiais de alimentação aromáticos em ácidos carboxílicos aromáticos são descritos com mais detalhe no documento US 6143925.

O gás de exaustão pressurizado do condensador, com ou sem tratamento prévio, como depuração de material de alimentação por reagir ou subprodutos de solvente como descrito atrás, pode ser também tratado para remover materiais corrosivos ou outros materiais combustíveis. Embora possa ser empregue qualquer meio para essa remoção sem perda substancial da pressão e volume do gás, o gás é, de um modo preferido, submetido a um processo de oxidação e, de um modo muito preferido, a um processo de oxidação catalítica para a remoção de componentes orgânicos, combustíveis e corrosivos. Tais tratamentos compreendem, de um modo geral, o aquecimento de um gás não condensado sob pressão e compreendendo gás de exaustão sob pressão removido da condensação ou após depuração ou outro tratamento, e oxigénio gasoso numa zona de combustão sob pressão não substancialmente inferior ao do gás pressurizado e a uma temperatura elevada eficaz para oxidar componentes orgânicos, combustíveis e corrosivos até um gás menos corrosivo ou mais ambientalmente compatível compreendendo dióxido de carbono e água. O aquecimento sob pressão com oxigénio gasoso é, de um modo preferido, conduzido na presença de um catalisador de oxidação adequado disposto dentro da zona de combustão de modo a não interromper o fluxo do gás pressurizado através desta. O gás pressurizado pode, opcionalmente, ser submetido a pré-aquecimento antes da oxidação. O pré-aquecimento pode ser conseguido através de qualquer meio adequado tal como por permuta de calor, injecção directa de vapor ou outros meios adequados. Opcionalmente, o tratamento de combustão pode também incluir a depuração de um gás pressurizado removido da combustão para remover materiais acídicos, inorgânicos, tais como bromo e brometo de hidrogénio que são gerados por oxidação de brometos de alquilo presentes no gás de exaustão do condensador quando

uma fonte de bromo é utilizada para oxidação em fase líquida como referido atrás.

Os catalisadores para a oxidação catalítica compreendem, de um modo geral, pelo menos, um elemento do grupo de transição da Tabela Periódica (IUPAC). Os metais do Grupo VIII são preferidos, com a platina, paládio e suas combinações e com um ou mais metais auxiliares adicionais sendo especialmente preferidos. Esses metais catalisadores podem ser utilizados em formas compósitas, tal como óxidos. Tipicamente, os metais catalisadores estão dispostos num material de suporte ou portador de menor ou sem actividade catalítica mas com resistência e estabilidade suficientes para suportar o ambiente de oxidação de alta temperatura e pressão da zona de combustão. Materiais de suporte de catalisadores adequados incluem óxidos metálicos compreendendo um ou mais metais, exemplos dos quais incluem, mulite, espinela, areia, sílica, alumina, alumina sílica alumina, titânia e zircónia. Várias formas cristalinas de tais materiais podem ser utilizadas, tais como alfa, gama, delta e eta aluminas, e rútila anatásio titâncias. As cargas de metal catalisador sobre composições de suporte são fracções adequadamente com várias percentagens em peso, com as cargas mais elevadas a serem preferidas para utilização quando se tratam gases com um teor significativo de vapor de água, tal como cerca de 20% vol ou mais. Podem ser utilizados catalisadores em qualquer configuração forma e dimensão adequadas. Por exemplo, o catalisador pode estar sob a forma de peletes, grânulos, anéis, esferas e semelhantes e, de um modo preferido, podem ser formados em ou dispostos numa configuração estrutural rígida celular, em favo de mel, perfurada ou porosa para promover o contacto com os gases presentes na zona de combustão sem prejudicar o fluxo do gás através da zona.

Exemplos específicos de catalisadores de oxidação catalíticos para o tratamento da combustão do gás de exaustão removido da condensação no tratamento do efluente gasoso de acordo com a invenção compreende cerca de um meio a cerca de um % em peso de paládio suportado num suporte monolítico de alumina.

Em formas de realização da invenção em que energia na forma de trabalho é recuperada de gás compreendendo gás de exaustão removido de uma zona de condensação e, especialmente, quando tal gás compreende água apreciável, e. g., pelo menos cerca de 5% vol, o gás pode opcionalmente ser aquecido para se precaver contra a presença de água líquida no gás dirigido para a recuperação de energia. Esse aquecimento pode ocorrer antes, após ou em combinação com outros tratamentos ou passos de tratamento, tais como oxidações térmicas ou catalíticas. Em tais formas de realização, o aquecimento pode ser conseguido através de qualquer técnica adequada, tal como por permuta de calor ou injecção directa de vapor ou outro gás aquecido. O aquecimento a cerca de 200 °C ou mais é eficaz para evitar a condensação da água, sendo preferidas temperaturas de cerca de 250 a cerca de 350 °C.

Adicionalmente ao gás de exaustão da zona de condensação que permanece após a condensação do gás de alta pressão removido da zona de separação, a condensação de acordo com um passo de tratamento do efluente gasoso do processo inventado resulta na condensação de um líquido a partir do gás pressurizado. O líquido condensado compreende água de pureza substancial como descrito acima e, de acordo com formas de realização preferidas da invenção, é dirigido, pelo menos em parte, para a zona de separação, de forma a que o líquido de refluxo fornecido à zona de separação compreenda esse líquido condensado. O líquido

condensado é também adequado para outras utilizações, tal como líquido de lavagem para separações sólido-líquido de produtos de ácido carboxílico aromático impuros da oxidação em fase líquida. Entre o líquido condensado e a segunda fase líquida enriquecida em água removida da separação do efluente gasoso de acordo com o processo inventado, a segunda fase líquida é preferida para utilização num processo integrado que inclua a purificação de ácidos carboxílicos aromáticos impuros, tais como os recuperados da oxidação em fase líquida, devido ao menor teor de subproduto de oxidação de ácido monocarboxílico solvente do que no líquido condensado recuperado a partir da segunda fase de vapor de alta pressão da separação.

Em formas de realização da invenção compreendendo purificação ou produção de ácidos carboxílicos aromáticos purificados, a purificação compreende, pelo menos, um passo que compreende o contacto com hidrogénio a temperatura e pressão elevadas na presença de um catalisador compreendendo um metal catalisador de hidrogenação, uma solução reacional de purificação compreendendo um líquido que compreende água e tem aí dissolvido ácido carboxílico aromático e impurezas para formar uma mistura reacional líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas dissolvidas num líquido compreendendo água. Em formas de realização preferidas, uma solução de reacção de purificação é formada dissolvendo num líquido compreendendo água um produto sólido em bruto recuperado da oxidação em fase líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação do material de alimentação aromático para a oxidação. As formas puras do produto de ácido carboxílico aromático contendo níveis reduzidos de impurezas podem ser recuperadas a partir da mistura reacional do líquido

de purificação, de um modo preferido por cristalização e a forma pura resultante do produto pode ser separada de uma água-mãe de purificação líquida que permanece após recuperação da forma pura do produto e/ou de um ou mais líquidos compreendendo água, tais como solventes de cristalização e líquidos de lavagem. A invenção inclui formas de realização em que, pelo menos, um líquido compreendendo água que é utilizado na purificação compreende uma segunda fase líquida enriquecida em água removida da zona de separação de uma separação de efluente gasoso de acordo com a invenção. Tal como indicado acima, noutras formas de realização a água-mãe da purificação de, pelo menos, uma purificação é dirigida para a separação do efluente gasoso para introdução na zona de separação como líquido de refluxo compreendendo água.

Como descrito acima, os produtos de ácido carboxílico aromático obtidos por oxidação em fase líquida dos materiais de alimentação compreendendo compostos aromáticos com substituintes oxidáveis, também por vezes referidos como produto em bruto de ácido carboxílico aromático ou produto em bruto da oxidação em fase líquida, compreende ácido carboxílico aromático e um ou mais intermediários ou subprodutos de oxidação. Embora composições químicas específicas de intermediários e subprodutos variem dependendo da composição do material de alimentação da oxidação, as condições reaccionais de oxidação e outros factores, e mesmo para dados materiais de alimentação podem não ser totalmente conhecidas, estas são conhecidos como compreendendo um ou mais compostos carbonílicos aromáticos, tais como benzaldeídos, carboxibenzoaldeídos, fluorenonas e antraquinonas, que provocam ou estão correlacionados com uma cor indesejável dos desejados produtos de ácido carboxílico aromático ou dos poliésteres feitos destes e podem ser

hidrogenados em espécies mais solúveis em solução aquosa do que os compostos carbonílicos aromáticos e ácido carboxílico aromático ou em espécies com menos cor ou tendências para formação de cor. Os produtos de ácido carboxílico aromático impuros preferidos a serem purificados de acordo com as formas de realização da invenção são produto em bruto compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos produzidos pela oxidação em fase líquida de material de alimentação numa oxidação em fase líquida e, de um modo muito preferido, processos contínuos em que a oxidação em fase líquida e os passos de purificação são integrados de forma a que um produto sólido em bruto da oxidação em fase líquida é um material de partida para a purificação. Contudo, será também apreciado que o material de partida para a purificação possa ser ou inclua um produto impuro compreendendo um ácido carboxílico aromático e impurezas de carbonilo aromático como descrito acima, quer esteja presente quer seja gerado como subprodutos de uma oxidação em fase líquida integrada ou não integrada de material de alimentação aromático ou de outros processos ou fontes. Deste modo, a invenção inclui formas de realização em que um material de partida de um produto de ácido carboxílico aromático impuro para purificação compreende ácido carboxílico aromático e, pelo menos, uma impureza de carbonilo aromático que forma um produto aromático hidrogenado substituído com carbonilo com maior solubilidade na solução aquosa ou menos cor ou tendência para a formação de cor do que a impureza de carbonilo aromático não hidrogenado. As formas impuras de um produto de ácido carboxílico aromático adequadas como materiais de partida para purificação, incluindo produtos em bruto recuperados de uma oxidação em fase líquida de acordo com as formas de realização da invenção, podem também conter quantidades menores de resíduos de ácido monocarboxílico solvente quer permanecem no produto

impuro. Quantidades que variam de várias centenas a milhares de ppm em peso como correntemente presentes em produtos de oxidações em fase líquida à escala comercial não afectam negativamente a purificação de acordo com o processo inventado. De um modo muito preferido, o teor de ácido monocarboxílico solvente de um produto de ácido monocarboxílico aromático a ser purificado não excede cerca de 10% em peso.

Com maior detalhe, um passo de purificação preferido de acordo com a invenção comprehende a dissolução num líquido compreendendo água, pelo menos, uma porção que, de um modo muito preferido, comprehende uma segunda fase líquida compreendendo água removida de uma separação de efluente gasoso de acordo com a invenção, um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas para formar uma solução de reacção de purificação, o contacto da solução de purificação a temperatura e pressão elevadas com hidrogénio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura reacional líquida de purificação, recuperação a partir da mistura reacional líquida de purificação de um produto sólido purificado compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas e separação de uma água-mãe de purificação líquida aquosa compreendendo subprodutos de oxidação, seus produtos de hidrogenação e suas combinações a partir do produto purificado sólido recuperado.

A hidrogenação dos ácidos carboxílicos aromáticos impuros para reduzir os níveis de impureza é realizada com o ácido impuro em solução aquosa. Um solvente preferido para a solução de purificação nalgumas formas de realização da invenção comprehende uma segunda fase líquida removida da zona de separação de uma separação de efluente gasoso de acordo com a

invenção. O fornecimento da segunda fase líquida directamente a partir da separação e sem tratamentos adicionados ou intermédios para a remoção de subprodutos ou impurezas é preferido em operações em contínuo e de processo integrado para evitar custos, complexicidades e equipamento adicional para manuseamento adicional, armazenamento ou tratamento do líquido condensado, embora seja apreciado que tais tratamentos adicionados, embora desnecessários para tornar a segunda fase líquida adequada como solvente para a purificação, não sejam excluídos. De um modo semelhante, embora desnecessário para obter um líquido com pureza suficiente para utilização como solvente de purificação de acordo com a invenção, será apreciado que a invenção contemple a utilização de outras fontes de água adequadas, tais como água doce desmineralizada ou outras fontes de água purificada adicionalmente, ou como alternativa, à segunda fase líquida da separação do efluente gasoso. De um modo preferido a segunda fase líquida enriquecida em água da separação de acordo com a invenção constitui até, pelo menos, cerca de 50% do solvente para a solução da reacção de purificação e, de um modo mais preferido, de cerca de 80 a cerca de 100%.

As concentrações no solvente de purificação do ácido carboxílico aromático impuro a ser tratado num passo de purificação são, geralmente, suficientemente baixas de forma a que o ácido impuro seja suficientemente dissolvido e suficientemente elevadas para operações de processo práticas e utilização e manuseamento eficientes do líquido utilizado como solvente e permanecendo como água-mãe da purificação após recuperação de uma forma pura do ácido carboxílico aromático com reduzidas impurezas a partir de misturas reaccionais de purificação. Adequadamente, soluções compreendendo de cerca de 5

a cerca de 50 partes em peso de ácido carboxílico aromático impuro por cem partes em peso da solução a temperaturas de processo proporcionam uma adequada solubilidade para operações práticas. Soluções reaccionais de purificação preferidas contêm de cerca de 10 a cerca de 40% em peso e, de um modo mais preferido, cerca de 20 a cerca de 35% em peso, de ácido carboxílico aromático impuro às temperaturas utilizadas para purificação através de hidrogenação catalítica.

Catalisadores adequados para utilização em reacções de hidrogenação de purificação compreendem um ou mais metais possuindo actividade catalítica para hidrogenação de impurezas em produtos de ácido carboxílico aromático impuro, tais como intermediários de oxidação e subprodutos e/ou espécies carbonílicas aromáticas. O catalisador metálico é, de um modo preferido, suportado ou transformado num material de suporte que é insolúvel em água e não reactivo com ácidos carboxílicos aromáticos sob condições do processo de purificação. Metais catalisadores adequados são os metais do Grupo VIII da Tabela Periódica dos Elementos (versão IUPAC), incluindo paládio, platina, ródio, ósmio, ruténio, irídio e suas combinações. Paládio ou combinações desses metais que incluem paládio são muito preferidos. Carbonos e carvões com áreas superficiais de várias centenas ou milhares de m^2/g de área superficial e suficiente resistência física e resistência ao atrito para utilização prolongada sob condições operacionais são suportes preferidos. As cargas de metal não são críticas mas cargas preferidas a nível prático são de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso com base no peso total do suporte e metal ou metais catalisadores. Catalisadores preferidos para a conversão das impurezas em produtos de ácido carboxílico aromático impuros compreendendo ácido tereftálico em bruto obtidos através da

oxidação em fase líquida de um material de alimentação compreendendo para-xileno contém de cerca de 0,1 a cerca de 3% em peso e, de um modo muito preferido, de cerca de 0,2 a cerca de 1% em peso de metal de hidrogenação. Para tais casos o metal compreende, de um modo muito preferido, paládio.

Para aplicações práticas, o catalisador é, de um modo muito preferido, utilizado em forma de partículas, por exemplo, em peletes, extrudidos, esferas ou grânulos, embora outras formas sólidas possam também ser adequadas. A dimensão de partícula do catalisador é seleccionada de forma a que um leito de partículas de catalisador seja facilmente mantido num reactor de purificação adequado mas permita o fluxo da mistura reacional de purificação através do leito sem queda de pressão indesejável. Dimensões de partícula médias preferidas são tais que as partículas do catalisador passem através de um peneiro de malha 2 mas sejam retidos num peneiro de malha 24 (Série de Peneiros U.S.) e, de um modo mais preferido, através de um peneiro 4-mesh com retenção num peneiro malha 12 e, de um modo muito preferido, um peneiro de malha 8.

O contacto da solução aquosa reacional da purificação com hidrogénio na presença de catalisador para purificação é realizado a temperaturas e pressões elevadas. As temperaturas variam de cerca de 200 a cerca de 370 °C, com cerca de 225 a cerca de 325 °C sendo preferido e cerca de 240 a cerca de 300 °C sendo muito preferido. A pressão está a um nível suficiente para manter uma fase líquida compreendendo a solução aquosa reacional. A pressão total é, pelo menos, igual a, e de um modo preferido excede, a soma das pressões parciais do hidrogénio gasoso introduzido no processo e do vapor de água que é removida por ebulição da solução reacional aquosa à temperatura de

operação. Pressões preferidas são de cerca de 35 e, de um modo mais preferido, cerca de 70 a cerca de 105 kg/cm².

A solução reaccional aquosa de purificação é feita contactar com hidrogénio gasoso sob condições de hidrogenação como descrito acima num vaso reaccional adequado capaz de suportar temperaturas e pressões reaccionais e também a natureza acídica do seu conteúdo líquido. Uma configuração de reactor preferida é um reactor cilíndrico com um eixo substancialmente central que, quando o reactor é posicionado para utilização no processo, é verticalmente disposto. Podem ser utilizados reactores de fluxo ascendente e descendente. O catalisador está tipicamente presente no reactor em um ou mais leitos fixos de partículas mantidos com um suporte mecânico para manter as partículas do catalisador no leito ao mesmo tempo que se permite uma passagem nestas relativamente livre da solução reaccional. Um leito de catalisador único é frequentemente preferido embora leitos múltiplos do mesmo ou diferente catalisador ou um leito único em camadas com diferentes catalisadores, por exemplo, no que respeita ao tamanho de partícula, metais catalisadores de hidrogenação ou cargas metálicas, ou com catalisador e outros materiais, tais como abrasivos para proteger o catalisador, podem ser também utilizados e podem proporcionar benefícios. Suportes mecânicos na forma de malhas planas ou uma rede formada a partir de arames paralelos adequadamente espaçados são correntemente empregues. Outros meios de retenção do catalisador adequados incluem, por exemplo, uma malha Johnson tubular ou uma placa perfurada. Os componentes internos e as superfícies do reactor e do suporte mecânico para o leito do catalisador são construídos de materiais que são adequadamente resistentes à corrosão por contacto com a solução reaccional acídica e a mistura de produto da reacção. Muito adequadamente, suportes

para os leitos de catalisador têm aberturas de cerca de 1 mm ou menos e são construídos de metais, tais como aço inox, titânio e Hastelloy C.

Em formas de realização preferidas da invenção, a solução aquosa de ácido carboxílico aromático impuro a ser purificada é adicionada ao vaso reaccional a temperatura e pressão elevadas numa posição no ou próximo do topo do vaso reaccional e a solução flui descendente mente através do leito catalisador contido no vaso reaccional na presença de hidrogénio gasoso, em que as impurezas são reduzidas com hidrogénio, em muitos casos em produtos hidrogenados com maior solubilidade na mistura reaccional do que o ácido carboxílico aromático desejado ou com menos cor ou tendência de formação de cor. Num tal modo preferido, uma mistura reaccional de purificação líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas é removida do vaso reaccional numa posição em ou próxima da parte inferior do reactor.

Os reactores utilizados para purificação podem ser operados de vários modos. Num modo, um nível pré-determinado de líquido é mantido no reactor e, para uma dada pressão do reactor, é alimentado hidrogénio com um caudal suficiente para manter o pré-determinado nível de líquido. A diferença entre a pressão real do reactor e a pressão de vapor da solução de purificação vaporizada presente no espaço da cabeça do reactor é a pressão parcial de hidrogénio no espaço da cabeça. Alternativamente, o hidrogénio pode ser alimentado misturado com gás inerte, tal como azoto ou vapor de água, caso em que a diferença entre a pressão real do reactor e a pressão de vapor da solução de purificação vaporizada presente é a pressão parcial combinada do hidrogénio e do gás inerte misturado com este. Em tais casos a

pressão parcial de hidrogénio pode ser calculada a partir das quantidades relativas conhecidas de hidrogénio e gás inerte presente na mistura.

Noutro modo operacional, o reactor pode ser cheio com a solução reaccional líquida aquosa pelo que não existe essencialmente espaço para vapor mas borbulha-se hidrogénio no topo ou na cabeça do reactor que se expande ou contrai em dimensão para proporcionar volume na cabeça do reactor de forma a que o hidrogénio adicionado ao reactor seja dissolvido na solução reaccional de purificação que entra. Numa tal forma de realização, o reactor é operado como um sistema hidraulicamente cheio com hidrogénio dissolvido sendo alimentado ao reactor através de um controlo de fluxo. A concentração do hidrogénio em solução pode ser modulada ajustando o caudal de hidrogénio fornecido ao reactor. Se desejado, um pseudo-valor da pressão parcial do hidrogénio pode ser calculado a partir da concentração do hidrogénio na solução que por sua vez pode ser correlacionada com o caudal de hidrogénio para o reactor.

Quando se trabalha de forma a que o controlo do processo seja efectuado ajustando a pressão parcial do hidrogénio, a pressão parcial do hidrogénio no reactor está, de um modo preferido, na gama de cerca de meio até cerca 15 kg/cm^2 ou superior, dependendo da pressão do reactor, dos níveis de impurezas do ácido carboxílico aromático impuro, actividade e idade do catalisador e outras considerações conhecidas pelos especialistas na matéria. Em modos operatórios envolvendo o ajuste directo da concentração de hidrogénio na solução de alimentação, a solução é usualmente inferior à de saturação no que respeita ao hidrogénio e o próprio reactor está hidraulicamente cheio. Deste modo, um ajuste do caudal de

hidrogénio ao reactor resultará no controlo desejado da concentração de hidrogénio na solução.

A velocidade espacial, expressa em peso de ácido aromático impuro na solução reaccional de purificação por peso do catalisador por hora, durante a hidrogenação é tipicamente de cerca de 1 hora⁻¹ a cerca de 25 horas⁻¹ e, de um modo preferido, cerca de 2 horas⁻¹ a cerca de 15 horas⁻¹. O tempo de residência da corrente líquida de purificação no leito de catalisador varia dependendo da velocidade espacial.

As formas puras de produto de ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas em relação ao produto de ácido carboxílico aromático bruto ou impuro utilizado para preparação da solução de purificação são recuperadas da mistura reaccional de purificação líquida. A mistura reaccional de purificação, compreendendo o solvente reaccional aquoso tendo aí dissolvido ácido carboxílico aromático e impurezas aromáticas hidrogenadas possuindo maior solubilidade no líquido reaccional aquoso que os seus precursores desidrogenados, é arrefecido para separar uma forma pura do ácido carboxílico aromático sólido com impurezas reduzidas a partir da mistura reaccional, deixando água-mãe de purificação líquida possuindo impurezas hidrogenadas aí dissolvida. A separação é correntemente conseguida arrefecendo até uma temperatura de cristalização que seja suficientemente baixa para que ocorra a cristalização do ácido carboxílico aromático, produzindo-se assim cristais dentro da fase líquida. A temperatura de cristalização é suficientemente elevada de forma a que as impurezas dissolvidas e os seus produtos reaccionais que resultam da hidrogenação permaneçam dissolvidos na fase líquida. As temperaturas de cristalização variam geralmente até 160 °C e, de um modo preferido, a cerca de 150

°C. Em operações contínuas, a separação compreende normalmente a remoção da mistura reacional de purificação líquida a partir do reactor de purificação e cristalização do ácido carboxílico aromático em um ou ou mais vasos de cristalização. Quando realizada numa série de passos ou em vasos de cristalização separados, as temperaturas nos diferentes passos ou vasos podem ser as mesmas ou diferentes e, de um modo preferido, diminuem de um dado passo ou vaso para o seguinte. A cristalização resulta também tipicamente na expansão do líquido da mistura reacional do líquido de purificação que pode ser recuperado por condensação e reciclado para uma ou mais purificações, um ou mais passos de cristalização a montante ou, em formas de realização preferidas da invenção, para a separação do ácido monocarboxílico solvente e vapor de água numa fase de vapor de alta pressão a partir da oxidação em fase líquida. O líquido compreendendo água, que compreende, de um modo preferido, líquido enriquecido em água recuperada como segunda fase líquida numa separação de efluente gasoso de acordo com o processo inventado é, de um modo preferido, adicionado ao produto cristalizado recuperado a partir de uma mistura reacional líquida de purificação recuperada em cristalizações em vários passos quer directamente quer, de um modo mais preferido, indirectamente em um ou mais líquidos de lavagem para o produto cristalizado.

Depois disto, o produto de ácido carboxílico aromático purificado cristalizado é separado da água-mãe da purificação, incluindo impurezas hidrogenadas aí dissolvidas. A separação do produto cristalizado é, correntemente, conduzida por centrifugação ou por filtração. Uma separação preferida compreende a filtração com pressão de uma mistura aquosa de formas puras de ácido carboxílico aromárico e lavagem do bolo de

filtração que resulta da filtração com um líquido compreendendo água, como descrito o documento US 5175355. A segunda fase líquida enriquecida em água de uma separação de efluente gasoso como aqui descrita é um líquido compreendendo água preferido para utilização como líquido de lavagem da forma pura de ácido carboxílico aromático.

A purificação da água-mãe que permanece após recuperação do ácido carboxílico aromático purificado sólido a partir da mistura reaccional de purificação compreende água e derivados hidrogenados de subprodutos ou impurezas presentes no material de partida de ácido carboxílico aromático impuro. A água-mãe inclui também correntemente quantidades menores de ácido carboxílico aromático que permanecem em solução. Esses derivados hidrogenados incluem compostos adequados para a conversão em ácido carboxílico aromático por oxidação em fase líquida e, consequentemente, em formas de realização preferidas da invenção, pelo menos uma porção desses derivados hidrogenados é transferida directa ou indirectamente para uma oxidação em fase líquida. O ácido carboxílico aromático residual presente na água-mãe pode também ser transferido directa ou indirectamente para a oxidação de fase líquida após separação de, ou de um modo mais preferido, em conjunto com, tais derivados hidrogenados. A transferência de tais derivados e ácido carboxílico aromático para a oxidação é adequadamente conseguida dirigindo, pelo menos, uma porção de uma água-mãe da purificação que permanece após separação de uma forma pura sólida de ácido carboxílico aromático para um passo de oxidação em fase líquida. O teor de água da água-mãe de purificação pode perturbar o equilíbrio da água na oxidação a menos que a água da água-mãe da purificação dirigidas para oxidação seja contabilizada noutras correntes que podem ser retornadas para a oxidação. A transferência das

impurezas hidrogenadas numa água-mãe de purificação só ou, de um modo preferido, em combinação com ácido carboxílico aromático presente na água-mãe, para a oxidação em fase líquida é, de um modo preferido, conseguida sem perturbar o equilíbrio da água na oxidação. De um modo mais preferido, pelo menos, uma porção e, de um modo muito preferido, substancialmente toda a água-mãe líquida que permanece após separação após separação do ácido carboxílico aromático purificado sólido da mistura reaccional de purificação líquida é transferida directa ou indirectamente para uma zona de separação da separação de efluente gasoso de acordo com a invenção, em que é utilizada como líquido de refluxo tal como previamente descrito. As configurações do reactor de purificação e do leito de catalisador e os detalhes operacionais e de cristalização e as técnicas de recuperação do produto e equipamento útil no processo de acordo com a invenção são descritos com mais detalhe nos documentos US 3584039, US 4626598, US 4629715, US 4783.81, US 4892972, US 5175355, US 5354898, US 5362908 e US 5616792.

A Fig. 1 ilustra com mais detalhe as formas de realização de um processo para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos e um dispositivo de separação de efluente gasoso de acordo com a invenção. Embora a figura ilustre e seja descrita com referência específica à produção de um ácido carboxílico aromático seleccionado, ácido tereftálico, por oxidação em fase líquida de para-xileno como matéria-prima preferida numa mistura reaccional em fase líquida compreendendo água e ácido acético como ácido monocarboxílico solvente para a oxidação e separação de efluente gasoso ácido acético, água e subprodutos da oxidação, e formas de realização preferidas adicionais e características da invenção de acordo com o que a oxidação e a separação de efluente gasoso são integrados com passos adicionais incluindo a

recuperação e separação de um produto em bruto a partir da oxidação em fase líquida, purificação do produto da oxidação em fase líquida e vários subprodutos adicionais e recuperações de energia, será entendido que formas de realização específicas, características, detalhes e preferências são descritos para auxiliar a compreender a invenção mas não limitam a invenção ou as suas características a qualquer aspecto ou forma de realização.

O processo ilustrado na Fig. 1 reflecte também formas de realização preferidas do processo da invenção em que a oxidação em fase líquida, a separação do efluente gasoso e a purificação são integradas de forma a que o produto de ácido carboxílico aromático em bruto da oxidação em fase líquida seja dirigido para a purificação para ser utilizada para formar uma solução de purificação, um efluente gasoso de alta pressão da oxidação é dirigido para a separação do efluente gasoso, a fase líquida da separação do efluente gasoso é utilizada como líquido de purificação e o líquido de refluxo para a separação compreende água-mãe da purificação; contudo, deve entender-se que a invenção não deve ser considerada com estando limitada ao particular esquema de integração representado na figura e que várias configurações de trens múltiplos, trens partilhados e outras configurações integradas e não integradas estão contempladas e de acordo com a invenção. Através de exemplos ilustrativos, o produto compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos da reacção de oxidação múltiplas em fase líquida podem ser dirigidos para um passo de purificação único em que uma fase líquida recuperada numa separação de efluente gasoso de uma fase de vapor de alta pressão de uma ou mais daquelas ou outras oxidações em fase líquida é dirigida para utilização como líquido do processo. Como exemplos adicionais, o

produto em bruto de uma oxidação em fase líquida única pode ser purificado em trens de purificação separados operados em paralelo, com a fase de vapor de alta pressão da oxidação em fase líquida submetida a separação do efluente gasoso para recuperação de uma fase líquida enriquecida em água substancialmente livre de subprodutos de solvente e sua transferência para cada um ou ambos os tais trens de purificação, ou como alternativa, ou adicionalmente, a um processo em que o ácido carboxílico aromático impuro de uma oxidação ou processo separado é purificado num processo de purificação ou em passos de processo como aqui descritos.

A figura representa também um dispositivo de separação de acordo com a invenção e também de acordo com mais formas de realização da invenção em que o dispositivo está integrado com outro equipamento, tal como um vaso reaccional para oxidação em fase líquida.

As correntes líquida e gasosa e os materiais utilizados e presentes no processo representado na Fig. 1 são tipicamente dirigidos e transferidos através de linhas de transferência, condutas e tubagens adequadas construídas com materiais apropriados para utilização no processo e segurança. Será entendido que os elementos particulares podem ser fisicamente justapostos e podem quando apropriado, ter regiões flexíveis, regiões rígidas ou ambas. Ao dirigir as correntes ou compostos, podem ser incluídos dispositivos intermédios ou tratamentos opcionais. Por exemplo, bombas, válvulas, colectores, medidores de caudal de gases e líquidos e distribuidores, dispositivos de amostragem e sensores adequados e outro equipamento para monitorizar, controlar, ajustar e separar pressões, fluxos e outros parâmetros operacionais podem estar presentes.

Com referência à figura, o dispositivo **330** de separação é uma estrutura em coluna que define um espaço interior encerrado e é adaptado para receber uma fase de vapor de alta pressão removida de um reactor **110** de oxidação numa corrente **111** e para remoção de uma segunda fase de vapor de alta pressão através saída **334** de gás. Este também inclui a entradas como em **336** e **344** para introdução dos líquidos de refluxo fornecidos a partir de fontes externas tais como em correntes de outros passos do processo ou de vasos de retenção. Uma saída tal como em **345** é posicionada intermediamente em relação às entradas de refluxo **336** e **344** para remoção de uma segunda fase líquida recolhida na coluna. A estrutura no espaço interior da coluna é posicionada intermediamente entre uma entrada para receber a fase de vapor de alta pressão do reactor **110** de oxidação e a entrada **336** de refluxo proporciona uma zona de fraccionamento no interior.

O dispositivo de separação é projectado de forma a que em operação seja capaz de separar substancialmente ácido monocarboxílico C_{1-8} e água no gás da cabeça do reactor de oxidação com alta temperatura e pressão introduzido no dispositivo e, de um modo preferido, distribuição dos subprodutos da oxidação em fase líquida de forma a que sejam transformadas uma primeira fase líquida rica no ácido monocarboxílico, uma segunda fase líquida rica em água mas substancialmente livre do solvente e seus subprodutos gerados na oxidação em fase líquida e uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo água e substancialmente isenta de solvente e subprodutos da alimentação aromática para a oxidação em fase líquida. Em formas de realização preferidas, a associação directa ou uma ligação próxima do reactor de oxidação e de um dispositivo de separação são efectuadas por ligação directa ou por tubagem preparada para pressão adequada ou outras condutas

entre um ou mais ventiladores no vaso reaccional de oxidação e uma ou mais entradas de gás para um dispositivo de separação, de forma a que a fase de vapor sob condições reaccionais em fase líquida seja removida do vaso reaccional e introduzida no dispositivo de separação às mesmas ou, substancialmente, às mesmas, temperatura e pressão que na zona reaccional.

Uma zona de fraccionamento do dispositivo de separação é configurada com uma pluralidade de pratos teóricos de equilíbrio, tal como pode ser proporcionado por tabuleiros internos, enchimento estruturado, combinações de tabuleiros e enchimento ou outra estrutura ou suas combinações proporcionando superfícies dentro do interior do dispositivo para transferência de massa entre as fases gasosa e líquida presentes no dispositivo. São proporcionados pelo menos 20 pratos teóricos de equilíbrio. A eficiência da separação aumenta com o aumento de pratos teóricos de equilíbrio, sendo as outras coisas iguais, pelo que não existe um limite superior teórico para o número de pratos de equilíbrio que podem ser incluídos no dispositivo de separação utilizado de acordo com a invenção. Contudo, para fins práticos, a separação de forma a que o ácido monocarboxílico solvete na fase de vapor de alta pressão introduzida no dispositivo de separação seja substancialmente removida para uma fase líquida pode ser conseguida com, pelo menos cerca de 20 e, de um modo preferido, pelo menos cerca de 25 pratos teóricos de equilíbrio, embora separação para lá da proporcionada por cerca de 100 de tais pratos tornam os pratos adicionais não práticos ou economicamente ineficientes.

Um dispositivo de separação preferido com enchimento estruturado tem, pelo menos, cerca de 3 leitos ou zonas de enchimento e, de um modo mais preferido, cerca de 4 a cerca de 8

de desses leitos, para proporcionar uma superfície adequada e pratos teóricos de equilíbrio para separação. Um exemplo de um material de enchimento adequado é o enchimento estruturado Flexipac, que é disponibilizado pela KGGP LLC sob a forma de folhas finas de material ondulado disposto numa disposição cruzada para criar canais de fluxo e de forma a que as suas intersecções criem pontos de mistura para as fases líquida e vapor. Um dispositivo de separação preferido com tabuleiros inclui 30 a 90 tabuleiros, pelo menos, cerca de 70% dos quais estão posicionados entre uma entrada para o gás de alta pressão introduzido no dispositivo de separação a partir de um vaso reaccional, tal como melhor visto na Fig. 2 em **338** e, pelo menos, uma entrada de líquido de refluxo. Tabuleiros sob a forma de peneiro ou pratos de campânula são preferidos e, de um modo preferido, possuem eficiências de separação de cerca de 30 a cerca de 60%. O número de tabuleiros para um dado número de pratos teóricos de equilíbrio pode ser calculado dividindo o número de pratos pela eficiência dos tabuleiros.

Na utilização do processo, as fases gasosa e líquida introduzidas no dispositivo de separação de aí presentes estão a temperaturas elevadas e incluem água, ácido monocarboxílico solvente e outros componentes corrosivos, por exemplo, compostos de bromo e seus produtos de desassociação, tal como brometo de hidrogénio que estão presentes num gás da cabeça da reacção de oxidação quando o catalisador utilizado para a oxidação inclui uma fonte de bromo. Por isso, em formas de realização preferidas da invenção, a estrutura interna e outras características do dispositivo de separação que contactam gases e líquidos durante a operação do processo são construídas com metais adequados para resistirem à corrosão e outros danos devidos a esse contacto. O metal titânio é um material preferido de construção dessas

superfícies, incluindo tabuleiros, enchimento ou outras estruturas da zona de fraccionamento. As superfícies de titânio dessa estrutura podem ser submetidas à acumulação indesejada de depósitos sólidos compreendendo óxidos de ferro de impurezas presentes em líquidos que circulam através do equipamento. Processos para controlar as acumulações de depósitos de óxido de ferro ou o conteúdo de impurezas de ferro solúveis em líquidos do processo são descritos nas patentes US 6852879 e US 2002/374719 do mesmo titular.

Na forma de realização da invenção representada no desenho, o dispositivo **330** de separação é uma coluna de destilação de alta pressão possuindo uma pluralidade de tabuleiros, exemplos individuais dos quais são melhor vistos em **333** e **337** na Fig. 2. Também como visto na Fig. 2, a coluna compreende, pelo menos, uma saída inferior, tal como em **332**, para remoção de líquido da coluna, por exemplo para oxidação. A entrada **338** de gás está posicionada numa porção inferior da coluna para receber efluente gasoso do reactor de oxidação e o ventilador **334** está localizado numa parte superior para remoção da segunda fase de vapor de alta pressão como gás de saída. Para separações em passos de acordo com a invenção, a região entre a entrada **338** de gás e a entrada **344** de líquido de refluxo inclui tabuleiros que proporcionam pratos teóricos de equilíbrio para separação substancial de ácido monocarboxílico solvente e água na fase de vapor de alta pressão removida da oxidação em fase líquida num primeiro estágio ou porção **330** da coluna. Os tabuleiros posicionados entre a entrada **344** de refluxo e a segunda saída **345** de líquido e proporcionando pratos teóricos de equilíbrio para separação de subprodutos de um material de alimentação aromático para oxidação e água para distribuir esses subprodutos por uma fase líquida de refluxo proporcionam uma segunda porção

de uma zona de separação na coluna. Os tabuleiros posicionados entre a saída **345** de líquido e a entrada **336** de refluxo, tal como ilustrado em **333** e **337**, proporcionam pratos teóricos para a separação de subprodutos da oxidação do ácido monocarboxílico solvente e água numa terceira posição da zona de separação. A saída **332** de líquido está posicionada para remoção como líquido de fundo de uma primeira fase líquida que é enriquecida em ácido monocarboxílico solvente separado do efluente gasoso da oxidação numa primeira porção da zona de separação. Um tabuleiro configurado com uma base, depósito, canal de acumulação ou outro meio de recolha numa fronteira circunferencial deste como em **339**, estão em comunicação de fluxo com uma saída **345** de líquido e adaptado para recolher uma segunda fase líquida de líquido de refluxo que flui através da separação para remoção através da saída **345**. A saída **345** em combinação com a estrutura interna associada do dispositivo de separação para recolher uma fase líquida de refluxo em ou entre os tabuleiros ou leitos de enchimento ou outra estrutura de uma zona de fraccionamento, tal como o meio **339** de recolha, proporciona uma saída lateral da coluna para recolher e remover uma segunda fase líquida enriquecida em água, recuperada no dispositivo.

Novamente com referência à Fig. 1, o dispositivo de separação é adaptado para receber uma fase de vapor de alta pressão de uma zona **110** de reacção de oxidação em fase líquida. Nalgumas formas de realização, o dispositivo de acordo com a invenção compreende um dispositivo de separação em combinação com, pelo menos, um reactor de oxidação em fase líquida em comunicação de fluxo com o dispositivo de separação de forma a que o gás da cabeça de alta pressão removido do vaso através de pelo menos, um ventilador do gás da cabeça como em **116**, é recebido no dispositivo de separação. Nessas formas de

realização, o vaso **110** reaccional comprehende, de um modo preferido, um invólucro substancialmente cilíndrico que define um volume interior substancialmente encerrado. Em utilização, uma porção inferior do volume interior contém um corpo reaccional líquido enquanto um efluente gasoso reaccional na cabeça é contido numa porção do volume interior acima do nível do líquido. O volume interior está em comunicação com o exterior do vaso reaccional através de uma pluralidade de entradas, um exemplo das quais é visto como **112** na Fig. 1, através das quais o material de alimentação aromático líquido, solvente e formas solúveis de catalisador são introduzidos a partir de vasos de carga líquidos (não mostrados) e ar comprimido ou outra fonte de oxigénio gasoso é introduzido a partir de um compressor ou outro dispositivo adequado (não mostrado) através de linhas de transferência adequadas (não mostrado). As entradas são, de um modo preferido, dispostas de forma a que os componentes líquido e gasoso sejam introduzidos abaixo do nível líquido no interior do vaso. O vaso reaccional inclui também, pelo menos, uma entrada, como em **114**, para remover do interior uma mistura reaccional em fase líquida que inclui um produto em bruto compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos de oxidação. O vaso **110** reaccional comprehende também, pelo menos, um ventilador ou saída como em **116** para remoção a partir do interior do vaso de uma fase de vapor de alta pressão evaporada do corpo reaccional líquido. O ventilador **116** está posicionado para corresponder a uma porção superior do vaso quando está em posição para utilização no processo.

Uma concepção de vaso reaccional preferido é um vaso substancialmente cilíndrico possuindo um eixo central que se prolonga substancialmente de modo vertical quando o vaso está posicionado para utilização do processo. O vaso é adaptado para

utilização com um mecanismo **120** de agitação compreendendo um veio possuindo um ou mais impulsores aí montados e capaz de ser rodado no interior do vaso reaccional para agitar a mistura reaccional líquida presente no vaso durante a utilização do processo. Em formas de realização preferidas da invenção, pelo menos dois impulsores ou colectores de mistura estão montados no veio para misturar os componentes gasosos e líquidos dentro do corpo reaccional líquido sem depositar negativamente os sólidos em porções inferiores do vaso. Os impulsores de fluxo axiais, geralmente configurados como propulsores, misturadores de refluxo radiais, tais como turbinas de disco com lâminas planas e discos dispersores, elementos de mistura com fitas helicoidais, turbinas com lâminas inclinadas com inclinações das lâminas para provocar fluxo ascendente ou descendente, misturadores do tipo âncora que proporcionam predominantemente fluxo tangencial e outras configurações são adequados para mistura do sistema reaccional de oxidação em fase líquida e, de um modo preferido, são utilizados em várias combinações para conseguir maior teor de sólidos nas regiões inferiores da mistura reaccional líquida, maior teor de gás em regiões superiores e outras características da mistura reaccional em fase líquida que podem variar ao longo do corpo líquido. Outras concepções são divulgados no documento US 5198156, que descreve elementos de mistura com lâminas rotativas que se estendem radialmente montadas num rotor plano e possuindo uma configuração de lâmina oca com um bordo de ataque descontínuo, um bordo de fuga contínuo, ausência de superfícies concavas externas e uma extremidade exterior aberta e, de um modo preferido, utilizada em conjunção com um tubo ou um aspersor de gás perfurado vertical para a distribuição de gás e no documento US 5904423, que descreve um misturador em que os elementos de agitação são montados num ângulo a jusante num veio rotativo

central e têm a forma de cunha na direcção do movimento através do líquido, com extremidades interiores radiais do bordo de fuga das lâminas inclinadas para fora na direcção do movimento das lâminas e utilizado com características para introduzir um gás por baixo dos elementos de agitação numa cavidade central formada por um disco cónico numa extremidade do veio.

Pelo menos, aquelas porções do vaso reaccional, veio agitador e elementos de mistura que contactam a mistura reaccional líquida e o gás da cabeça na utilização do processo são construídas de materiais substancialmente resistentes à corrosão. Exemplos incluem metal titânio, que é preferido, ligas e aços inox duplex.

De acordo com a forma de realização do processo preferida representada na Fig. 1, material de alimentação de para-xileno líquido compreendendo, pelo menos, cerca de 99% em peso de para-xileno, solução aquosa de ácido acético contendo, de um modo preferido, cerca de 70 a cerca de 95% em peso de ácido acético, compostos solúveis de cobalto e manganês, tais como os seus acetatos respectivos, como fontes de metais catalisadores de oxidação e de bromo, tais como brometo de hidrogénio como promotor para o catalisador e ar são continuamente carregados para o vaso **110** de reacção de oxidação, que é um reactor contínuo com agitação preparado para trabalhar com pressão, através de entradas, uma das quais é apresentada para fins de ilustração como **112**. A alimentação de solvente e para-xileno é carregada com caudais que proporcionem uma razão em peso de solvente em relação à alimentação de cerca de 2:1 a cerca de 5:1. As fontes de cobalto e manganês são, de um modo preferido, utilizadas em quantidades que proporcionam cerca de 100 a cerca de 800 ppm em peso cada um com base no peso do material de

alimentação de para-xileno. De um modo preferido, bromo é utilizado numa quantidade de forma a que a razão atómica de bromo em relação aos metais catalisadores é de cerca de 0,1:1 a cerca de 1,5:1.

A agitação é proporcionada por rotação do agitador **120**, o veio é accionado através de uma fonte de energia externa (não mostrado) provocando que os impulsores montados no veio e localizados dentro do corpo líquido no reactor para proporcionar forças para misturar líquidos e fazer a dispersão de gases dentro do corpo do líquido e evitando a deposição dos sólidos nas suas regiões inferiores. O catalisador e promotor, cada um, de um modo preferido, como solução em solvente de ácido acético, são introduzidos no corpo líquido no vaso reaccional. O ar é fornecido por baixo e dentro da zona de varrimento de um impulsor inferior com uma quantidade eficaz para proporcionar, pelo menos, cerca de 3 moles de oxigénio molecular por mole de material de alimentação aromático.

O para-xileno oxida-se na mistura reaccional líquida agitada no reactor **110**, predominantemente em ácido tereftálico, mas também reage para formar subprodutos incluindo produtos de oxidação parcial e intermédios, tais como o 4-carboxibenzaldeído, ácido 1,4-hidroximetilbenzóico e ácido p-toluico e outros, tais como ácido benzóico. Os produtos de reacção sólidos compreendendo ácido tereftálico e subprodutos de oxidação de para-xileno precipitam a partir da pasta reaccional líquida, com quantidades inferiores deste que premanecem dissolvidas no líquido. O teor de sólidos da mistura líquida varia tipicamente a cerca de 50% em peso e, de um modo preferido, de cerca de 20 a cerca de 40% em peso. A água é também gerada como produto de oxidação. A reacção de oxidação é

exotérmica e o calor gerado pela reacção provoca a ebuição da mistura reaccional em fase líquida e a formação de uma fase de vapor da cabeça compreendendo ácido acético vaporizado, vapor de água e subprodutos gasosos da reacção de oxidação, óxidos de carbono, azoto do ar carregado para a reacção e oxigénio por reagir. A fase de vapor pode também incluir quantidades menores de alimentação de para-xileno por reagir. O volume interior do reactor **110** é mantido sob pressão manométrica suficiente para manter a natureza de fase líquida da mistura reaccional, de um modo preferido, de cerca de 5 a cerca de 21 kg/cm². O vapor da cabeça é removido do reactor através do ventilador **116**. O conteúdo do reactor é mantido a uma temperatura operacional na gama de cerca de **160** a cerca de 225 °C com base na quantidade de remoção da fase de vapor também tendo em linha de conta temperaturas e caudais de correntes removidas de e feitas retornar para o reactor, tal como descrito abaixo.

Um efluente líquido que comprehende produtos de oxidação sólidos de para-xileno, incluindo ácido tereftálico, misturados na mistura reaccional em fase líquida, que também contém para-xileno dissolvido, subprodutos de oxidação e metais catalisadores, é removido do vaso **110** reaccional através da saída **114** da mistura e dirigido na corrente **115** para uma zona de cristalização para recuperação de um produto sólido da oxidação compreendendo ácido tereftálico e subprodutos de oxidação da matéria-prima de para-xileno.

Na forma de realização da invenção ilustrada na Fig. 1, a cristalização é realizada em vasos **152** e **156** de cristalização agitados múltiplos, em série e em comunicação de fluidos para transferir a pasta de produto a partir de um vaso **152** para o vaso **156**. O arrefecimento nos vasos de cristalização é

conseguido através da libertação da pressão, com a pasta arrefecida no vaso 152 até uma temperatura na gama de 150-190 °C e então ainda mais a cerca de 110-150 °C no vaso **156**. Um ou mais dos vasos de cristalização são ventilados como em **154** e **158**, respectivamente, para remoção de meios de permuta de calor (não mostrados) do vapor que resulta do abaixamento de pressão e geração de vapor a partir da expansão do vapor. O vapor removido de um ou mais vasos de cristalização a montante, tal como o vaso **152**, para o meio de permuta de calor é, de um modo preferido, condensado e o condensado líquido compreendendo água, solvente de ácido acético e produtos solúveis e subprodutos da oxidação pode ser dirigido para um ou mais vasos de cristalização a jusante como em **156**, para permitir a recuperação de componentes cristalizáveis, tais como ácido tereftálico e subprodutos de oxidação que entram e condensado a partir dos vapores expandidos de um ou mais vasos a montante.

O vaso **156** de cristalização está em comunicação de fluido com um dispositivo **190** de separação sólido-líquido, que é adaptado para receber do vaso de cristalização uma pasta de produto sólido compreendendo ácido tereftálico e subprodutos de oxidação numa água-mãe da oxidação compreendendo ácido acético e água, e para separar um produto sólido em bruto compreendendo ácido tereftálico e subprodutos do líquido. O dispositivo de separação **190** é uma centrífuga, filtro rotativo de vácuo ou filtro de pressão. Em formas de realização preferidas da invenção, o dispositivo de separação é um filtro de pressão adaptado para permuta de solvente através de deslocamento positivo sob pressão da água-mãe num bolo de filtração com líquido de lavagem compreendendo água. A água-mãe da oxidação que resulta da separação saem do dispositivo **190** de separação na corrente **191** para transferir para o tambor **192** da água-mãe.

Uma porção importante da água-mãe é transferida desde o tambor **192** para o reactor **110** de oxidação para retornar à reacção de oxidação em fase líquida de ácido acético, água, catalisador e subprodutos da reacção de oxidação dissolvidos ou presentes como partículas finas sólidas na água-mãe. O produto sólido bruto compreendendo ácido tereftálico e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação da matéria-prima de para-xileno é transportado, com ou sem secagem e armazenamento intermédios, do dispositivo **190** de separação para o vaso **202** de reposição de solução de purificação na corrente 197. O produto sólido em bruto é misturado no vaso **202** de reposição em solvente reaccional de purificação, todo ou, pelo menos, uma porção, e de um modo preferido, cerca de 60 a cerca de 100% em peso do qual compreende uma segunda fase líquida a partir de um separação de efluente gasoso de água e ácido acético numa fase de vapor removida do reactor **110** até à coluna **330** e subprodutos da oxidação. Se utilizado, solvente de reposição, tal como água doce desmineralizada ou correntes de reciclagem adequadas tais como condensado líquido a partir de vapores que resultam da queda de pressão na cristalização do produto de ácido tereftálico purificado, como discutido abaixo, pode ser dirigido para o tanque **202** de reposição a partir do vaso **204**. A temperatura da pasta no tanque de reposição é, de um modo preferido, de cerca de 80 a cerca de 100 °C.

O produto em bruto é dissolvido para formar uma solução reaccional de purificação por aquecimento, por exemplo, de a cerca de 260 a cerca de 290 °C num tanque **202** de reposição ou através de passagem em permutadores de calor (não mostrados) quando é transferido para o reactor **210** de purificação. No reactor **210**, a solução da reacção de purificação é feita

contactar com hidrogénio sob pressão, de um modo preferido, variando de cerca de 85 a cerca de 95 kg/cm².

Uma porção da mistura reaccional líquida de purificação é continuamente removida do reactor **210** de hidrogenação na corrente **211** para o vaso **220** de cristalização em que o ácido tereftálico e níveis reduzidos de impurezas são cristalizados a partir da mistura reaccional reduzindo a pressão no líquido. A pasta resultante de ácido tereftálico purificado e o líquido formado no vaso **220** são dirigidos para o dispositivo **230** de separação sólido-líquido na linha **221** de corrente. Os vapores que resultam do abaixamento de pressão no reactor de cristalização podem ser condensados por passagem por permutadores de calor (não mostrados) para arrefecimento e o líquido condensado resultante redireccionado para o processo, por exemplo como reciclagem para o tanque **202** de reposição da alimentação da purificação, através de linhas de transferência adequadas (não mostradas). O ácido tereftálico purificado sai do dispositivo **230** de separação sólido-líquido na corrente **231**. O dispositivo de separação sólido-líquido pode ser uma centrífuga, filtro rotativo de vácuo, um filtro de pressão ou combinações de um ou mais destes. Uma segunda fase líquida removida da coluna **330** pode ser direcionada para o dispositivo de separação como líquido de lavagem para a separação para substituição ou redução dos requisitos de água desmineralizada para a lavagem final do produto purificado.

A água-mãe da purificação a partir das quais o ácido tereftálico purificado sólido é separado no separador **230** sólido-líquido compreende água, quantidades menores de ácido tereftálico dissolvido e suspenso e impurezas incluindo subprodutos de oxidação hidrogenados dissolvidos ou suspensos na

água-mãe. De acordo com uma forma de realização preferida do processo ilustrada na Fig. 1, pelo menos, uma porção e, de um modo preferido, toda ou substancialmente toda a água-mãe da purificação é dirigida na corrente **233** para a separação de efluente gasoso da reacção de oxidação na coluna **330** de destilação de alta pressão e aí introduzida. A água-mãe da purificação dirigida para a coluna **330** é introduzida na coluna numa porção inferior desta como em **344**, para proporcionar refluxo líquido para separação. A transferência da água-mãe de purificação do dispositivo **230** de separação sólido-líquido para a coluna de destilação de alta pressão, também permite a reciclagem do ácido tereftálico e impurezas na água-mãe, tal como ácido benzóico e subprodutos de ácido p-toluico para o reactor **110** de oxidação em que estes são oxidados ou convertidos em ácido tereftálico, enquanto o teor de água da água-mãe da purificação vaporiza e refluxa na coluna de destilação, saindo numa fase de gás pressurizado e/ou uma segunda fase líquida removida da coluna, sem impactar significativamente o equilíbrio na oxidação. A transferência da água-mãe de purificação do dispositivo **230** de separação sólido-líquido para a coluna de destilação reduz também o volume do efluente líquido que necessita ser redireccionado para o tratamento do resíduo líquido e proporciona o retorno de ácido tereftálico valioso para a oxidação e, por seu lado, a remoção deste em cristalizadores **152** e **156** de oxidação.

O efluente gasoso da reacção gerado pela oxidação em fase líquida da matéria-prima de para-xileno no vaso **110** reaccional é removido do reactor através do ventilador **116** e dirigido na corrente **111** para a coluna **330** de separação que, tal como apresentado na Fig. 2, representa uma coluna de destilação de alta pressão possuindo uma pluralidade de tabuleiros, de um modo

preferido, proporcionando cerca de 28 a cerca de 63 pratos teóricos e à qual é fornecido líquido para refluxo através das entradas **336** e **344** de líquido. A corrente de vapor da oxidação é introduzida na coluna **330**, de um modo preferido a uma temperatura e sob uma pressão de cerca de 150 a cerca de 225 °C e de cerca de 4 a cerca de 21 kg/cm², respectivamente, e não substancialmente menos do que no reactor **110** de oxidação. Como descrito atrás, a Fig. 1 ilustra uma forma de realização preferida em que o líquido de refluxo introduzido na coluna compreende água-mãe da purificação a partir da qual um ácido tereftálico purificado sólido é separado num dispositivo **230** de separação sólido-líquido. A coluna **330** inclui 80 tabuleiros, cerca de 50 a 70 dos quais estão dispostos abaixo da entrada **344** de refluxo, com os remanescentes posicionados acima da entrada **344** de refluxo mas abaixo da introdução de um segundo líquido de refluxo em **336**. As entradas **336** e **344** estão posicionadas de forma a que estas são separadas por tabuleiros correspondendo a, pelo menos, cerca de pratos teóricos de equilíbrio e, de um modo preferido, cerca de 3 a cerca de 20 dos tais pratos. De acordo com formas de realização específicas da invenção, como representado na Fig. 1, o líquido de refluxo fornecido à coluna em **336** é, de um modo preferido, um líquido condensado recuperado por condensação de uma segunda fase de vapor de alta pressão e temperatura removida da coluna **330** de destilação na zona **350** de condensação e dirigida para a coluna na corrente **355**, enquanto o líquido de refluxo fornecido na porta **344** de entrada **344** de refluxo da corrente **233** é, de um modo preferido, uma água-mãe de purificação dirigida para a coluna para utilização numa separação sólido-líquido de um produto purificado a partir da oxidação em fase líquida. O refluxo fornecido à coluna na entrada proporciona, de um modo preferido, cerca de 70 a cerca

de 85% do caudal volumétrico do líquido de refluxo adicionado à coluna nas entradas **344** e **336**.

Uma primeira fase líquida rica em solvente de ácido acético para a oxidação em fase líquida recuperada da entrada do gás de alta pressão para a coluna **330** em conjunto com subprodutos de oxidação de para-xileno, tais como ácido benzóico e p-toluico distribuídos na fase líquida na coluna **330**, é recolhida numa porção inferior da coluna. Uma segunda fase líquida, que é predominantemente água mas também contém quantidades menores de subprodutos de ácido benzóico e ácido p-toluico distribuídos na fase líquida, é recolhida e removida da coluna na saída **345** lateral. Um segundo vapor de alta pressão compreendendo vapor de água, componentes não condensáveis do efluente gasoso da oxidação e subprodutos de ácido acético, tais como metanol e acetato de metilo, de um modo preferido, distribuídos na fase gasosa, é removida da coluna como gás de saída através do ventilador **334** da cabeça.

A primeira fase líquida rica em ácido acético que resulta da separação na coluna **330** de destilação sai da coluna numa porção inferior desta e, de um modo preferido, é retornada directa ou indirectamente ao reactor **110** de oxidação, tal como na corrente **331**. O retorno da fase líquida à oxidação proporciona a reposição de solvente de ácido acético à reacção de oxidação e reduz as perdas de matéria-prima permitindo a conversão em produtos desejados dos intermediários e subprodutos condensados da fase de vapor de oxidação assim como os reciclados a partir do refluxo da água-mãe de purificação para a coluna. A retirada da segunda fase líquida da coluna numa saída **345** lateral é dirigida para o vaso **202** de reposição da solução de purificação na corrente **357** para utilização na formação de

uma pasta de produto em bruto e solução reaccional de purificação que é dirigida para o reactor **210** de purificação. Outros vasos de purificação e equipamento de recepção de líquido e utilizações para as quais a segunda fase líquida enriquecida em água pode ser dirigida incluem o vaso **220** de cristalização para utilização como solvente de reposição para substituir líquido reaccional de purificação vaporizado no cristalizador e no dispositivo **230** de separação sólido-líquido para utilização como líquido de lavagem ou substituição contínua do fluido envolvente. O líquido condensado é também adequado para utilizações fora de um passo de purificação, tal como líquido de lavagem para filtros de permuta de solvente.

O gás de saída retirado da coluna no ventilador **334** é dirigido para o meio **350** de condensação, que é apresentado na Fig. 1, inclui condensadores **352** e **362** e o tambor **372** de libertação. De um modo preferido a condensação é realizada de forma a que a água condensada líquida a uma temperatura de cerca de 40 a cerca de 60 °C é recuperada em pelo menos um passo. Na forma de realização ilustrada na figura, a condensação é realizada por permuta indirecta de calor num meio **352** de condensação com água a uma temperatura de cerca de 120 a cerca de 170 °C e o condensado líquido resultante é dirigido para a coluna **330** na corrente **355** para adição numa entrada **336** de refluxo. O líquido e o gás não condensado do condensador **352** é dirigido para o condensador **362** na corrente **361** para condensação utilizando água de arrefecimento a cerca de 30 a cerca de 40 °C. O gás e o efluente líquido do condensador **362** é dirigido na corrente **363** para o tambor **372** em que o líquido condensado compreendendo água é recolhido e removido na corrente **373**, que pode ser direcccionado para outras utilizações tais como para líquido de substituição contínuo do fluido envolvente ou para

uma corrente de purga. Um gás de exaustão do condensador sob pressão é retirado como na corrente **375**.

A água utilizada como fluido permutador de calor para a condensação do segundo gás de alta pressão da coluna **330** de destilação é aquecida por permuta de calor no meio **350** de condensação para gerar uma corrente pressurizada que pode ser dirigida para um dispositivo de recuperação de energia tal como uma turbina **450** de vapor na forma de realização do processo apresentada na Fig. 1. A condensação utilizando dois ou mais condensadores em série utilizando fluidos de permuta de calor a temperaturas sucessivamente inferiores permite a geração de vapor a diferentes pressões, permitindo assim eficiências na utilização do vapor a diferentes pressões correspondendo a diferentes fornecimentos de calor ou energia para as operações em que o vapor é utilizado.

O gás de exaustão não condensado da condensação removido na corrente **375** comprehende componentes não condensáveis, tais como oxigénio não consumido a partir da oxidação, azoto do ar utilizado como fonte de oxigénio para a oxidação, óxidos de carbono a partir desse ar, assim como, de reacções em oxidação e vestígios de para-xileno por reagir e os seus subprodutos de oxidação, acetato de metilo e metanol, e brometo de metilo formado a partir do promotor de bromo utilizado na oxidação. Na forma de realização ilustrada na figura, o gás não condensado é substancialmente isento de vapor de água devido a condensação substancialmente completa no líquido condensado recuperado no meio de condensação.

O gás de exaustão não condensado do meio **350** de condensação está sob pressão de cerca de 10 a cerca de 15 kg/cm² e pode ser

transferido directamente para um dispositivo de recuperação de energia ou para um dispositivo de controlo da poluição para remover espécies corrosivas e combustíveis antes da recuperação da energia. Como apresentado na Fig. 1, o gás não condensado é em primeiro lugar dirigido para tratamento para remover materiais de alimentação por reagir e vestígios de ácido acético solvante e/ou seus produtos da reacção que permanecem no gás. Deste modo, o gás não condensado é transferido na corrente **375** para um absorsor **380** de alta pressão para absorver para-xileno, ácido acético, metanol e acetato de metilo sem perda substancial de pressão. A torre **380** de absorção é adaptada para receber o gás substancialmente isento de água que permanece após a condensação e para separação de para-xileno, ácido acético solvante e os seus produtos reaccionais da oxidação a partir do gás por contacto com um ou mais agentes de depuração líquidos. Uma configuração de absorsor preferido, ilustrada na figura, comprehende a torre **380** possuindo uma pluralidade de tabuleiros ou leitos dispostos internamente ou um enchimento estruturado (não mostrado) para proporcionar superfície para a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida. Entradas (não mostradas) para a adição de agente de depuração ao absorsor nas correntes **381** e **383**, respectivamente, estão dispostas em uma ou mais porções superiores e uma ou mais porções inferiores da torre. O absorsor inclui também um ventilador **382** superior a partir do qual um gás depurado sob pressão comprehendendo componentes não condensáveis do gás de entrada para o absorsor é removido na corrente **385** e uma saída **384** inferior para remoção de uma corrente de ácido acético líquido em que os componentes da fase gasosa comprehendendo um ou mais de para-xileno, ácido acético, metanol e/ou acetato de metilo foram depurados. Um líquido de fundo é removido a partir de uma porção inferior da

torre e dirigido para o vaso **110** reaccional para reutilização dos componentes recuperados.

O gás pressurizado removido do meio **350** de condensação ou, tal como descrito na Fig. 1, a partir do ventilador **382** do absorSOR de alta pressão, pode ser dirigido para meios de controlo de poluição, como em **390**, para converter componentes orgânicos e monóxido de carbono no gás do condensador ou do absorSOR de dióxidos de carbono e água. Um meio de controlo da poluição preferido é uma unidade de oxidação catalítica adaptada para receber o gás, opcionalmente aquecendo para promover a combustão e dirigindo o gás para contacto com um catalisador estável a alta temperatura disposto num suporte celular ou outro de forma a que o fluxo do gás através do dispositivo seja substancialmente não afectado. O gás da cabeça do absorSOR **380** é dirigido para o sistema **390** de controlo da poluição que inclui o pré-aquecedor **392** e a unidade **394** de oxidação catalítica. O gás é aquecido a cerca de 250 a 450 °C no pré-aquecedor e feito passar sob pressão a cerca de 10 a 15 kg/cm² para a unidade **394** de oxidação em que os componentes orgânicos e os subprodutos são oxidados em compostos mais adequados para uma gestão ambiental benéfica.

Um gás de alta pressão oxidado é dirigido da unidade **394** de oxidação catalítica para o expansor **400** que está ligado a um gerador **420**. A energia do gás de alta pressão oxidado é convertida em trabalho no expansor **400** e esse trabalho é convertido em energia eléctrica pelo gerador **420**. O gás expandido sai do expansor e pode ser libertado para a atmosfera, de um modo preferido, após depuração cáustica e/ou outros tratamentos para a gestão adequada de tais libertações.

Lisboa, 18 de Agosto de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos compreendendo

o contacto de um material de alimentação compreendendo, pelo menos um hidrocarboneto aromático substituído em uma ou mais posições com, pelo menos, um grupo que é oxidável num grupo ácido carboxílico com oxigénio gasoso numa mistura reacional em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água, e na presença de uma composição catalisadora compreendendo, pelo menos, um componente de metal pesado eficaz para catalisar a oxidação do material de alimentação aromático no ácido carboxílico aromático numa zona reacional a temperatura e pressão elevadas eficazes para manter uma mistura reacional de oxidação em fase líquida e formar um ácido carboxílico aromático, e impurezas compreendendo subprodutos da reacção dissolvidos ou suspensos na mistura reacional de oxidação em fase líquida e uma fase de vapor de alta pressão compreendendo ácido monocarboxílico solvente, água e quantidades menores do hidrocarboneto aromático substituído e subprodutos da oxidação do hidrocarboneto aromático substituído e do ácido monocarboxílico solvente;

a transferência de uma fase de vapor de alta pressão removida da zona reacional para uma zona de separação capaz de separar substancialmente ácido monocarboxílico, água e subprodutos de oxidação em, pelo menos, uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase líquida rica em água que é

substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e em, pelo menos, uma segunda fase de vapor de alta pressão isenta de ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água de forma a que os subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído sejam, de um modo preferido, distribuídos pela primeira fase líquida e os subprodutos de oxidação do ácido monocarboxílico solvente sejam, de um modo preferido, distribuídos na segunda fase de vapor de alta pressão; e

a remoção da zona de separação em correntes separadas de uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação e uma segunda fase de vapor de alta pressão que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído.

2. Processo da reivindicação 1 compreendendo ainda a separação do ácido monocarboxílico solvente, água e subprodutos de oxidação na zona de separação em passos compreendendo

o direcccionamento da fase de vapor de alta pressão removida da zona reaccional para um primeiro estágio do dispositivo de separação e um líquido de refluxo para um terceiro estágio do dispositivo de separação, de forma a que um fluxo em fase de vapor do primeiro estágio para um segundo estágio para um terceiro estágio da zona de separação esteja em contacto com um fluxo em contra-corrente da fase líquida de refluxo a partir do terceiro para o segundo para o primeiro estágios da zona de separação;

a separação substancial de água e do ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor que flui em contra-corrente e da fase líquida de refluxo no primeiro estágio de forma a que uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e uma fase de vapor intermédia isenta de ácido monocarboxílico solvente sejam formadas; e

a separação substancial de água e subprodutos na fase de vapor que flui em contra-corrente e na fase líquida de refluxo no segundo estágio de forma a que os subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído sejam removidos para a fase líquida de refluxo e uma segunda fase de vapor intermédia de alta pressão compreendendo vapor de água substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído, seja formada; e

a separação substancial de água e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor que flui em contra-corrente e na fase líquida de refluxo no terceiro estágio de forma a que uma segunda fase líquida enriquecida em água substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos e uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo vapor de água e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente e substancialmente isenta de subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído, sejam formadas.

3. Processo da reivindicação 2 compreendendo ainda a remoção da zona de separação de uma segunda fase líquida compreendendo água substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos.

4. Processo da reivindicação 3 compreendendo ainda o direcionamento da segunda fase líquida retirada da zona de separação para uma zona de purificação do ácido carboxílico aromático de forma a que, pelo menos, um líquido compreendendo água na zona de purificação compreenda a segunda fase líquida.
5. Processo da reivindicação 2, em que o primeiro estágio do dispositivo de separação compreende pratos teóricos de equilíbrio capazes de separar água e ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor de alta pressão transferida para a zona de separação de forma a que, pelo menos, 95% em peso do ácido monocarboxílico solvente é removido para o líquido de refluxo no primeiro estágio.
6. Processo da reivindicação 2, em que um líquido de refluxo é fornecido ao primeiro estágio da zona de separação.
7. Processo da reivindicação 6 em que o líquido de refluxo fornecido ao primeiro estágio compreende uma água-mãe de purificação dirigida para a zona de separação a partir de uma zona de purificação.
8. Processo da reivindicação 2, em que o líquido de refluxo fornecido ao terceiro estágio da zona de separação compreende um condensado líquido a partir da segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo vapor de água e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente e substancialmente isenta de subprodutos de hidrocarboneto aromático substituído.

9. Processo da reivindicação 1, em que o hidrocarboneto aromático substituído é para-xileno, o ácido monocarboxílico solvente compreende ácido acético, a segunda fase líquida removida da zona de separação compreende água substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente, metanol e acetato de metilo e a segunda fase de vapor de alta pressão compreende vapor de água substancialmente isento de ácido p-toluico.
10. Processo da reivindicação 1 compreendendo ainda a condensação de uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo água que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído removido da zona de separação, para formar um líquido condensado compreendendo água e um gás de exaustão de condensação de alta pressão e recuperação de, pelo menos, um subproduto do ácido monocarboxílico solvente do gás de exaustão de condensação de alta pressão.
11. Processo da reivindicação 4 ou 7, em que um processo para purificar um ácido carboxílico aromático impuro na zona de purificação compreende, em passos,
 - (a) formação de uma solução de reacção de purificação compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas dissolvidas ou misturadas num líquido compreendendo água;
 - (b) contacto de uma solução de reacção de purificação compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas num líquido compreendendo água a temperatura e pressão elevadas com hidrogénio, na presença de um catalisador de

hidrogenação para formar uma mistura reaccional líquida de purificação;

(c) recuperação a partir de uma mistura reaccional líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático e impurezas de um produto purificado sólido compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas e uma água-mãe de purificação;

(d) lavagem com, pelo menos, um líquido compreendendo água, um produto de ácido carboxílico aromático purificado sólido recuperado a partir de uma mistura reaccional líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático, impurezas e um líquido compreendendo água.

12. Processo para a produção de ácido carboxílico aromático compreendendo, em passos,

pelo menos uma oxidação em fase líquida compreendendo o contacto com um material de alimentação compreendendo, pelo menos, um hidrocarboneto aromático substituído em que os substituintes são oxidáveis em grupos ácido carboxílico com oxigénio gasoso numa mistura reaccional de oxidação em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água e na presença de uma composição catalisadora compreendendo, pelo menos, um componente de metal pesado eficaz para catalisar a oxidação do material de alimentação aromático no ácido carboxílico aromático numa zona reaccional a temperatura e pressão elevadas, eficaz para manter uma mistura reaccional de oxidação em fase líquida e formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de reacção dissolvidos ou

suspensos na mistura reaccional de oxidação em fase líquida e uma fase de vapor de alta pressão compreendendo água, ácido monocarboxílico, hidrocarboneto aromático substituído por reagir, oxigénio e subprodutos de reacção; e

pelo menos uma purificação compreendendo o contacto com hidrogénio a temperatura e pressão elevadas na presença de um catalisador compreendendo um metal catalisador de hidrogenação, uma solução reaccional de purificação compreendendo um líquido que compreende água e tem aí dissolvido ácido carboxílico aromático e impurezas recuperadas a partir da mistura reaccional de oxidação em fase líquida a partir de, pelo menos, uma oxidação em fase líquida para formar uma mistura reaccional líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas dissolvidas num líquido compreendendo água; e

pelo menos uma separação de efluente gasoso compreendendo a transferência de uma fase de vapor de alta pressão removida da zona reaccional de, pelo menos, uma oxidação em fase líquida para uma zona de separação capaz de separar substancialmente ácido monocarboxílico solvente, água e subprodutos de oxidação em, pelo menos, uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e em, pelo menos, uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e em, pelo menos, uma segunda fase de vapor de alta pressão isenta de ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água de forma a que os subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído sejam, de um modo preferido, distribuídos pela primeira fase líquida e

subprodutos de oxidação do ácido monocarboxílico solvente são, de um modo preferido, distribuídos pela segunda fase de vapor de alta pressão e remoção da zona de separação de uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta do ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação e uma segunda fase de vapor de alta pressão que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído; e

pelo menos um passo compreendendo o direcionamento de uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação removidos a partir da zona de separação em, pelo menos, uma separação de efluente gasoso para uma zona de purificação de forma a que um líquido compreendendo água usado em, pelo menos, uma purificação ou para recuperação, separação ou lavagem de um seu produto compreenda o líquido condensado.

13. Processo da reivindicação 12, em que, pelo menos, uma purificação compreende um passo compreendendo a dissolução num líquido compreendendo água, o produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação recuperados da mistura reaccional de oxidação líquida em, pelo menos, uma oxidação em fase líquida para formar a solução de purificação e o líquido compreendendo água compreende uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação removidos a partir da zona de separação em, pelo menos, a separação de efluente gasoso.

14. Processo da reivindicação 12, em que, pelo menos, uma purificação compreende um passo compreendendo a formação de uma mistura num líquido compreendendo água de um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e níveis reduzidos de impurezas recuperados da mistura reaccional líquida da purificação e o líquido compreendendo água compreende uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação removidos a partir da zona de separação em, pelo menos, uma separação de efluente gasoso.
15. Processo da reivindicação 12, em que, pelo menos, uma purificação compreendendo um passo compreendendo lavagem com um líquido compreende água de um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas recuperado a partir da mistura reaccional líquida de purificação e o líquido compreendendo água compreende uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação removidos a partir da zona de separação em, pelo menos, uma separação de efluente gasoso.
16. Processo da reivindicação 12 compreendendo ainda, pelo menos, um passo em que uma forma pura sólida do ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas e uma água-mãe de purificação são recuperados a partir da mistura reaccional líquida de purificação em, pelo menos, uma purificação e a água-mãe da purificação é dirigida para, pelo menos, uma separação de efluente gasoso de forma a que um líquido de refluxo fornecido à zona de separação compreende a água-mãe de purificação.

17. Processo da reivindicação 12 compreendendo ainda a condensação de uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo água que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído removidos a partir da zona de separação em, pelo menos, uma separação de efluente gasoso para formar um líquido condensado compreendendo água.
18. Processo da reivindicação 17 compreendendo ainda o direcionamento do líquido condensado compreendendo água para a zona de separação em, pelo menos, uma separação de efluente gasoso de forma a que um líquido de refluxo fornecido à zona de separação compreenda o líquido condensado compreendendo água.
19. Processo da reivindicação 12 compreendendo ainda a recuperação de energia a partir de uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo água que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído removidos da zona de separação em, pelo menos, uma separação de efluente gasoso.
20. Processo da reivindicação 12, em que o hidrocarboneto aromático substituído em, pelo menos, uma oxidação em fase líquida é para-xileno e o ácido monocarboxílico solvente na oxidação em fase líquida compreende ácido acético.
21. Processo da reivindicação 20, em que a segunda fase líquida que está substancialmente isenta do ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação removida da zona de separação em, pelo menos, separação de efluente gasoso é substancialmente isenta de ácido acético, metanol e acetato

de metilo e a segunda fase de vapor de alta pressão removida da zona de separação é substancialmente isenta de ácido p-toluico.

22. Processo da reivindicação 12 compreendendo ainda a condensação de uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo água que é substancialmente isenta de subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído removida da zona de separação em, pelo menos, uma separação de efluente gasoso para formar um líquido condensado compreendendo água e um gás de exaustão de alta pressão e recuperação de, pelo menos, um subproduto do ácido monocarboxílico solvente, material de alimentação aromático por reagir ou suas combinações a partir do gás de exaustão da condensação de alta pressão.
23. Processo para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos compreendendo, em passos,
- (a) o contacto de um material de alimentação compreendendo um hidrocarboneto aromático substituído em uma ou mais posições com, pelo menos, um grupo que é oxidável num grupo ácido carboxílico e oxigénio gasoso numa mistura reacional de oxidação em fase líquida compreendendo ácido monocarboxílico solvente e água e na presença de uma composição catalisadora compreendendo um componente de metal pesado eficaz para catalisar a oxidação do material de alimentação aromático no ácido carboxílico aromático, numa zona reacional a temperatura e pressão elevadas eficazes para manter uma mistura reacional líquida e para formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos do hidrocarboneto aromático

substituído, dissolvidos ou suspensos na mistura reaccional de oxidação em fase líquida e uma fase de vapor de alta pressão que compreende ácido monocarboxílico solvente, água, subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente,

(b) recuperação a partir mistura reaccional de oxidação em fase líquida de um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos da reacção;

(c) dissolução ou suspensão do produto sólido recuperado a partir da mistura reaccional de oxidação em fase líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído num líquido compreendendo água, pelo menos, uma porção do qual compreende uma segunda fase líquida recuperada de acordo com o passo (g), para formar uma solução de purificação;

(d) contacto da solução de purificação a temperatura e pressão elevadas com hidrogénio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura reaccional líquida de purificação;

(e) recuperação a partir da mistura reaccional líquida de purificação de um produto purificado sólido compreendendo ácido carboxílico aromático com reduzidos níveis de impurezas e uma água-mãe de purificação líquida compreendendo água e quantidades menores de subprodutos de hidrocarboneto aromático substituído, seus derivados hidrogenados ou suas combinações;

(f) transferência de uma fase de vapor de alta pressão do passo (a) compreendendo ácido monocarboxílico solvente, vapor de água, subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente para uma zona de separação fornecida com líquido de refluxo e capaz de separar substancialmente ácido monocarboxílico solvente, água e subprodutos em, pelo menos, uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma segunda fase de vapor de alta pressão isenta de ácido monocarboxílico solvente compreendendo vapor de água de forma a que os subprodutos de oxidação do hidrocarboneto aromático substituído sejam distribuídos substancialmente pela primeira fase líquida e os subprodutos de oxidação do ácido monocarboxílico solvente sejam distribuídos substancialmente pela segunda fase de vapor; e

(g) remoção a partir da zona de separação em correntes separadas de uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente e uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos de oxidação e uma segunda fase de vapor de alta pressão que é substancialmente livre de subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído;

(h) direcccionamento de uma segunda fase líquida rica em água que é substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos removida a partir da zona de separação no passo (g) para, pelo menos, um dos passos (c),

(d) ou (e) de forma a que um líquido compreendendo água em, pelo menos, um dos passos (c), (d) ou (e) compreenda a segunda fase líquida.

24. Processo da reivindicação 23 compreendendo ainda o direcccionamento da água-mãe de purificação recuperada de acordo com o passo (e) para o passo (f) de forma a que o líquido de refluxo fornecido à zona de separação no passo (f) compreenda a água-mãe de purificação.
25. Processo da reivindicação 23 compreendendo ainda a recuperação de um líquido condensado compreendendo água a partir da segunda fase de vapor de alta pressão substancialmente isento de subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído removido a partir da zona de separação de acordo com o passo (g).
26. Processo da reivindicação 23 compreendendo ainda o direcccionamento líquido condensado compreendendo água recuperado a partir da segunda fase de vapor de alta pressão para o passo (f) de forma a que o líquido de refluxo fornecido à zona de separação no passo (f) compreenda o líquido condensado.
27. Processo da reivindicação 26 compreendendo ainda o direcccionamento da água-mãe de purificação recuperada de acordo com o passo (e) para o passo (f) de forma a que o líquido de refluxo fornecido à zona de separação no passo (f) compreende a água-mãe de purificação.

28. Processo da reivindicação 27, em que um líquido de refluxo compreendendo o líquido condensado é fornecido à zona de separação numa sua porção superior.
29. Processo da reivindicação 28, em que um líquido de refluxo compreendendo a água-mãe de purificação é fornecido à zona de separação numa sua zona inferior.
30. Processo da reivindicação 27, em que um líquido de refluxo compreendendo as águas mãe de purificação é fornecido à zona de separação numa sua zona inferior.
31. Processo da reivindicação 30, em que a segunda fase líquida removida da zona de separação de acordo com o passo (g) é removida a partir da zona de separação numa sua porção intermédia entre as porções superior e inferior.
32. Processo da reivindicação 25 compreendendo ainda recuperação de energia a partir de uma segunda fase de vapor de alta pressão substancialmente isenta de subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído removida a partir da zona de separação de acordo com o passo (g).
33. Processo da reivindicação 23 compreendendo ainda recuperação de energia a partir da segunda fase de vapor de alta pressão substancialmente isenta de subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído removida a partir da zona de separação de acordo com o passo (g)
34. Processo da reivindicação 33, em que a energia é recuperada sob a forma de trabalho.

35. Processo da reivindicação 33, em que a energia é recuperada sob a forma de calor.
36. Processo de qualquer das reivindicações 23 - 35, em que o hidrocarboneto aromático substituído é o para-xileno e o ácido monocarboxílico solvente compreende ácido acético.
37. Processo de qualquer das reivindicações 23 - 35, em que a segunda fase líquida removida a partir da zona de separação no passo (g) é substancialmente isenta de ácido acético, metanol e acetato de metilo e a segunda fase de vapor de alta pressão removida a partir da zona de separação é substancialmente isenta de ácido p-toluico.
38. Dispositivo para separar componentes de efluente gasoso de reactor gerado na produção de ácidos carboxílicos aromáticos através de oxidação em fase líquida de uma alimentação de hidrocarboneto aromático substituído numa mistura reacional em fase líquida compreendendo um vaso substancialmente em coluna, substancialmente fechado definindo um volume interior e compreendendo

pelo menos, uma entrada inferior de gás para receber e dirigir para um primeiro estágio de uma zona de fraccionamento uma fase de vapor da cabeça de alta pressão removida a partir de um vaso reacional para oxidação em fase líquida de um material de alimentação de hidrocarboneto aromático substituído com oxigénio gasoso numa mistura reacional em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água sob condições de forma a que uma mistura reacional em fase líquida seja

mantida e uma fase de vapor da cabeça de alta pressão compreendendo vapores de água do ácido monocarboxílico solvente seja gerada no vaso reaccional; e

uma zona de fraccionamento dentro do volume interior do vaso para fazer contactar as fases gasosa e líquida num fluxo em contra-corrente através do mesmo numa pluralidade de pratos teóricos de quilibrio e compreendendo

uma primeira porção que é capaz de separar substancialmente água e ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor de alta pressão em contacto com um fluxo em contracorrente de líquido de refluxo compreendendo componentes de um líquido de refluxo recebido a partir de um estágio intermédio da zona de fraccionamento, de forma a que uma primeira fase líquida rica em ácido monocarboxílico solvente seja removida para o líquido de refluxo e uma primeira fase de vapor intermédia isenta de ácido monocarboxílico solvente de alta pressão seja formada, em que que a primeira porção está em comunicação de fluxo com uma porção intermédia da zona de fraccionamento para receber líquido de refluxo a partir desta e passagem da primeira fase de vapor intermédia e que compreende meios para dirigir o líquido de refluxo em que a primeira fase líquida é removida para um reservatório de líquido; e

uma porção intermédia que é capaz de separar água e subprodutos de oxidação em fase líquida do material de alimentação de hidrocarboneto aromático substituído na primeira fase de vapor intermédia em contacto com um fluxo em contra-corrente de líquido de refluxo compreendendo componentes líquidos de um líquido de refluxo recebido a

partir de uma porção superior do dispositivo de separação, de forma a que esses subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído sejam removidos para o líquido de refluxo e uma segunda fase de vapor intermédia de alta pressão compreendendo vapor de água substancialmente isento de ácido monocarboxílico solvente e subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído formado, em que a porção intermédia está em comunicação de fluxo com uma porção superior da zona de fraccionamento para receber líquido de refluxo a partir de ali e passagem da segunda fase de vapor intermédia por ali; e

uma porção superior que é capaz de separar substancialmente água e subprodutos de oxidação em fase líquida do ácido monocarboxílico solvente e, pelo menos, uma da segunda fase de vapor intermédia e um líquido de refluxo fornecido à porção superior em contacto com um fluxo em contra-corrente de líquido de refluxo, de forma a que uma segunda fase líquida compreendendo água substancialmente isenta de ácido monocarboxílico solvente e seus subprodutos é removida para o líquido de refluxo e uma segunda fase de vapor de alta pressão compreendendo vapor de água e subprodutos do ácido monocarboxílico solvente e substancialmente isenta de subprodutos do hidrocarboneto aromático substituído seja formada, em que a porção superior compreende meios de recolha numa sua porção inferior para recolher, pelo menos, uma porção do líquido de refluxo no qual a segunda fase líquida é removida; e

um reservatório de líquido para receber a partir da primeira porção da zona de fraccionamento líquido de refluxo para o qual a primeira fase líquida foi removida; e

pelo menos uma saída de líquido em comunicação com o reservatório líquido para remover líquido do dispositivo; e

pelo menos uma entrada de líquido para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção superior da zona de fraccionamento; e

pelo menos uma entrada de líquido para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção inferior da zona de fraccionamento; e

pelo menos uma saída de líquido em comunicação com o meio de recolha para remover do dispositivo, pelo menos, uma porção do líquido de refluxo para o qual a segunda fase líquida é removida.

39. Dispositivo da reivindicação 38, em que a zona de fraccionamento proporciona cerca de 20 a cerca de 80 pratos teóricos de equilíbrio.

40. Dispositivo da reivindicação 38, em que a primeira porção da zona de fraccionamento é capaz de separar água e ácido monocarboxílico solvente na fase de vapor de alta pressão de forma a que, pelo menos, 95% em peso do ácido monocarboxílico solvente é removido para o líquido de refluxo.

41. Dispositivo da reivindicação 38, em que, pelo menos, uma saída em comunicação com o meio de recolha e, pelo menos, uma entrada para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção inferior da zona de

fraccionamento são separadas por cerca de 1 a cerca de 10 pratos teóricos de equilíbrio.

42. Dispositivo da reivindicação 38, em que, pelo menos, uma saída em comunicação com o meio de recolha e, pelo menos, uma entrada para introduzir um líquido de refluxo numa região superior da porção superior da zona de fraccionamento são separadas por cerca de 1 a cerca de 10 pratos teóricos de equilíbrio.
43. Dispositivo de qualquer das reivindicações 38 - 42 na forma de, pelo menos, uma coluna de destilação.
44. Dispositivo da reivindicação 43 compreendendo ainda um vaso reaccional para oxidação em fase líquida de um material de alimentação de hidrocarboneto aromático, substituído com oxigénio gasoso numa mistura reaccional em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água sob condições tais que uma mistura reaccional em fase líquida seja mantida e uma fase de vapor da cabeça de alta pressão compreendendo vapores de água de ácido monocarboxílico solvente seja gerada no vaso reaccional, em que o vaso reaccional compreende, pelo menos, um ventilador para remover uma fase de vapor da cabeça de alta pressão a partir deste em comunicação de fluxo com, pelo menos, uma entrada de gás inferior para receber e dirigir a fase de vapor da cabeça de alta pressão para o primeiro estágio da zona de fraccionamento.
45. Dispositivo de qualquer das reivindicações 38 - 42 compreendendo ainda um vaso reaccional para uma oxidação em fase líquida de um material de alimentação de

hidrocarboneto aromático substituído, com oxigénio gasoso numa mistura reaccional em fase líquida compreendendo solvente de ácido monocarboxílico e água sob condições tais que uma mistura reaccional em fase líquida seja mantida e uma fase de vapor da cabeça de alta pressão compreendendo vapores de água do ácido monocarboxílico solvente seja gerada no vaso reaccional, em que o vaso reaccional compreende, pelo menos, um ventilador para remover uma fase de vapor da cabeça de alta pressão a partir deste em comunicação de fluido com, pelo menos, uma entrada de gás inferior para receber e dirigir a fase de vapor da cabeça de alta pressão para o primeiro estágio da zona de fraccionamento.

Lisboa, 18 de Agosto de 2010

Fig. 1

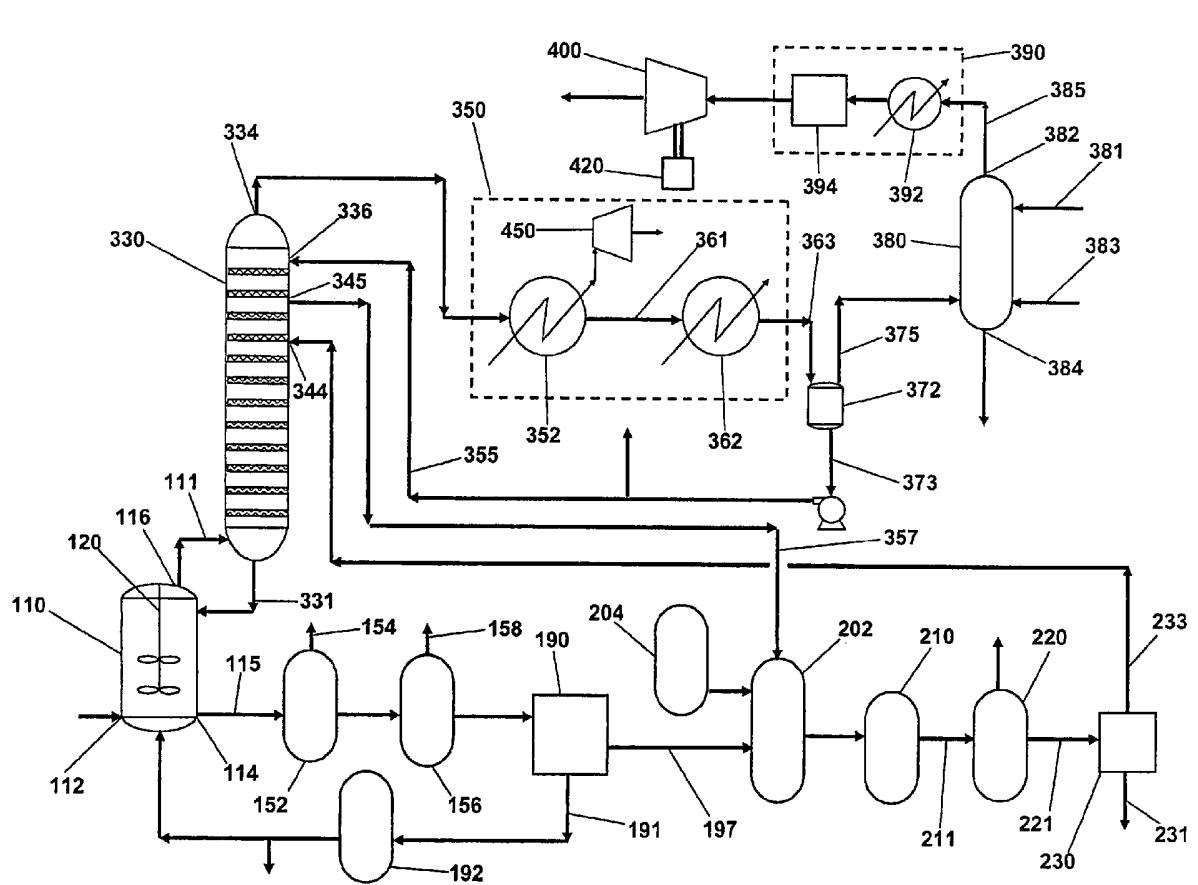
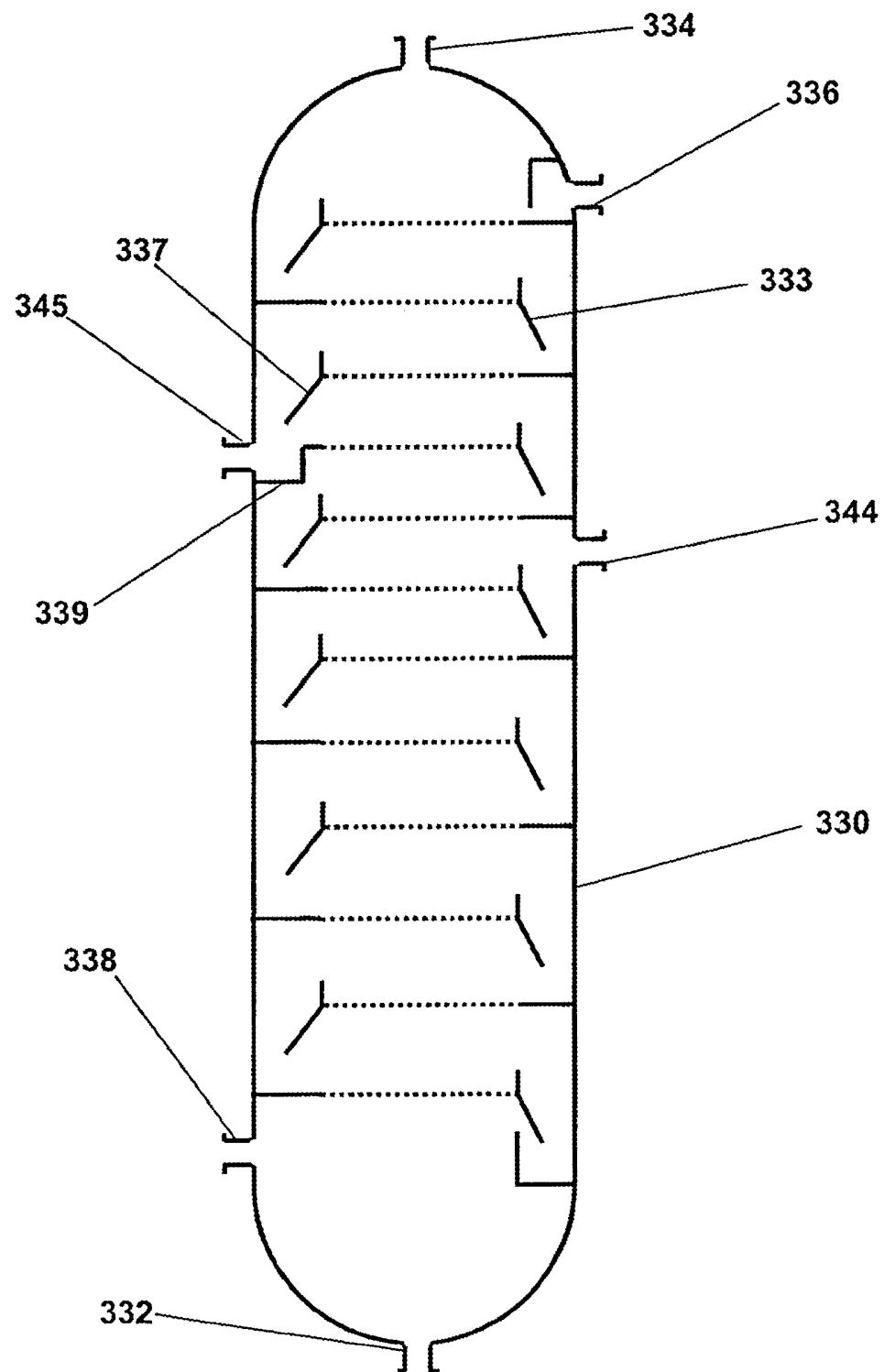


Fig. 2



RESUMO

**"PROCESSO E DISPOSITIVO PARA PRODUZIR ÁCIDOS CARBOXÍLICOS
AROMÁTICOS INCLUINDO SUAS FORMAS PURAS"**

Um processo e dispositivo para a produção de ácidos carboxílicos aromáticos compreende uma oxidação em fase líquida de materiais de alimentação de hidrocarboneto aromático e tratamento de um efluente gasoso de alta pressão a partir da oxidação em fase líquida para separar água e solvente reacional e purificação dos produtos de ácido carboxílico impuro, em que um líquido de purificação inclui água a partir do tratamento do efluente gasoso.