



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

(11) PI 0714995-6 B1

(22) Data do Depósito: 31/08/2007

(45) Data de Concessão: 23/08/2016



(54) Título: PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO (MET)ACRÍLICO SEM O USO DE UM SOLVENTE AZEOTRÓPICO

(51) Int.Cl.: C07C 51/44; C07C 57/04

(30) Prioridade Unionista: 15/09/2006 US 60/844,876

(73) Titular(es): ARKEMA, INC.

(72) Inventor(es): FUNGAU HO, OLAN S. FRUCHEY, ROGER L. ROUNDY, WILLIAM G. ETZKORN, CHRISTOPHER T. REEVES, MAHMOOD JAWAID, EDMUND J. YANG, DENNIS W. JEWELL

"PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO (MET)ACRÍLICO SEM O USO DE UM SOLVENTE AZEOTRÓPICO".

Histórico da invenção

Ácido acrílico e os ésteres acrilatos produtos (acrilatos de metila, etila, butila, e 2-etil-hexila) compreendem uma das séries mais versáteis de monômeros para controlar características de desempenho de polímeros. Todos estes monômeros têm uma estrutura de carboxila insaturada nas posições alfa e beta e encontram amplas aplicações em revestimentos de superfícies, adesivos e plásticos. Além disso, o sal de sódio do poli(ácido acrílico) é amplamente usado como o polímero superabsorvente encontrado em fraldas infantis. A capacidade de produção mundial de ácido acrílico bruto é de quase oito bilhões de libras por ano.

A primeira síntese de ácido acrílico foi relatada em 1843. Ela foi realizada via oxidação pelo ar de acroleína. O ácido acrílico, um produto químico maduro, foi bem reexaminado na literatura e é obtenível comercialmente desde 1927. Ele vem sendo produzido em escala industrial usando várias matérias-primas e tecnologias diferentes incluindo as seguintes:

1) Processo de cianoidrina de etileno. A versão original deste processo reagiu cloroidrina de etileno com cianeto de sódio para produzir cianoidrina de etileno. Uma segunda modificação reagiu óxido de etileno com cianeto de hidrogênio. Em ambos os casos a cianoidrina de etileno foi tratada com ácido sulfúrico a 85% para produzir ácido acrílico e o subproduto hidrogenossulfato de amônio.

2) Processo (Reppe) de acetileno. A versão original ou estequiométrica deste processo reagiu acetileno com carbonila de níquel e ácido clorídrico produzindo ácido acrílico, hidrogênio gasoso e cloreto de níquel. Uma segunda versão do processo usou um catalisador de brometo de níquel/brometo de cobre (II) e reagiu etileno com monóxido de carbono e água produzindo ácido acrílico.

3) Processo de beta-propiolactona. Ceteno reagiu com

formaldeído na presença de um catalisador de cloreto de alumínio para obter beta-propiolactona que depois foi tratada com ácido sulfúrico ou fosfórico aquoso dando ácido acrílico.

- 5 4) Hidrólise de acrilonitrila. A acrilonitrila é hidrolisada rapidamente com ácido sulfúrico a 85% produzindo ácido acrílico e o subproduto hidrogenossulfato de amônio.

Na prática comercial, todas estas tecnologias foram
10 substituídas pelo processo atualmente empregado de oxidação de dois estágios de propileno com ar em fase de vapor e alta temperatura. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos muito ativos e muito seletivos foi a chave para a tecnologia. No primeiro estágio oxida-
15 se o propileno com ar dando acroleína que depois é alimentada diretamente para o segundo estágio onde ainda se oxida a acroleína com ar para produzir ácido acrílico. Os catalisadores usados nos dois estágios são óxidos metálicos misturados que foram otimizados para suas
20 respectivas químicas. O catalisador de primeiro estágio é composto principalmente de óxidos de molibdênio e bismuto com vários outros metais. O catalisador de segundo estágio também é um catalisador de óxidos metálicos misturados complexo onde os óxidos empregados são
25 principalmente de molibdênio e vanádio. Vários outros componentes foram incorporados no catalisador para otimizar atividade e seletividade. Estes sistemas catalíticos comerciais produzem ácido acrílico a partir de propileno com rendimento de 80-90%.

30 Tipicamente, o gás de alimentação para os reatores de ácido acrílico é 6-9% em volume de propileno e 12-15% de oxigênio (proveniente do ar) completando ou com gás de reciclagem ou com vapor d'água de baixa pressão. Adiciona-se o vapor d'água (ou gás de reciclagem) como um
35 diluente para evitar a formação de uma mistura inflamável de propileno e oxigênio. Tipicamente, mantém-se a mistura no lado rico em combustível do envoltório inflamável.

Normalmente, alimentam-se os reatores com um excesso estequiométrico de oxigênio para impedir a redução do catalisador. Geralmente, mantém-se a razão molar de oxigênio para propileno entre 1,6 e 2,0, o que significa
5 que os gases de saída contêm oxigênio.

Os processos originais de ácido acrílico usaram água como o diluente, o que significa que o produto de reator propiciou uma solução aquosa de ácido acrílico a 35% em resposta ao resfriamento e separação dos gases não
10 condensáveis na torre de absorção ou resfriamento. Esta baixa concentração de ácido acrílico em água tinha de ser recuperada via uma extração baseada em solvente seguida por várias etapas de destilação para gerar um ácido acrílico de grau técnico. Usa-se o ácido acrílico de grau
15 técnico para preparar o ácido acrílico glacial de pureza maior ou para preparar acrilatos, isto é, ésteres de ácido acrílico. Quando se introduziu a tecnologia de gás de reciclagem, o ácido acrílico aquoso obtido na torre de resfriamento estava concentrado a aproximadamente 65% o
20 que permitia o uso de destilação azeotrópica baseada em solvente. para remover a água. O ácido acrílico bruto após remoção de água era então submetido a várias etapas de destilação para produzir um ácido acrílico de grau técnico. Uma tecnologia alternativa para recuperação do
25 ácido acrílico aquoso a 65% envolve a introdução de um solvente de alto ponto de ebulição na torre de resfriamento para absorver o ácido acrílico, via uma troca de solvente. A base da torre de resfriamento produz ácido acrílico dissolvido neste solvente de alto ponto de
30 ebulição em vez de água. O ácido acrílico é então submetido a etapas adicionais de destilação para recuperação do solvente de alto ponto de ebulição para propiciar ácido acrílico de grau técnico.

O problema associado com todos estes sistemas de
35 recuperação são os elevados custos operacionais e de capital associados com as torres de purificação. Cada torre requer a adição de inibidor novo no topo da torre

para impedir incrustações de polímero. O inibidor é muito caro, o que aumenta o custo de produção de ácido acrílico. Além disso, todos estes sistemas requerem o uso de um solvente, o que aumenta custo e problemas ambientais. Seria desejável ter um sistema de recuperação de ácido acrílico com custos operacionais e de capital reduzidos.

A publicação de pedido de patente U.S. 2001/0021788 A1 ensina um método para produzir ácido acrílico compreendendo a etapas de uma reação de oxidação catalítica em fase gasosa, absorver o ácido acrílico com um absorvedor, e desidratar a solução aquosa contendo ácido acrílico, o método caracterizado por uma etapa de desidratação que compreende adicionar um solvente azeotrópico, destilar a mistura resultante e, ajustar a concentração de ácido acrílico, no topo da coluna, numa faixa de 0,06-0,80 por cento em peso. Esta técnica impede que o fundo da coluna de desidratação azeotrópica contenha substancialmente solvente azeotrópico e água.

A publicação de pedido patente U.S. 2004/0249199 A1 também ensina um método para produzir ácido acrílico usando uma solução de contendo ácido acrílico de alta concentração sem destilação azeotrópica. O método para produzir ácido acrílico compreende introduzir um gás contendo ácido acrílico obtido por reação de oxidação catalítica em fase gasosa numa coluna de absorção, e fornecer a solução contendo ácido acrílico para etapa de cristalização. Isto resulta na separação da solução em ácido acrílico e líquido-mãe residual. Depois, destila-se pelo menos uma parte do líquido-mãe residual e o destilado circula para a coluna de absorção.

A publicação de pedido patente U.S. 2004/0249201 A1 também ensina um método para produzir ácido acrílico a partir de uma solução de contendo ácido acrílico de alta concentração sem executar destilação azeotrópica. O método compreende as etapas de absorver gás contendo ácido acrílico, e destilar a solução contendo ácido

acrílico sem usar um solvente azeotrópico. Obtém-se ácido
acrílico bruto como uma corrente de fundo de coluna e/ou
corrente lateral de coluna, e o ácido acrílico é
fornecido para uma etapa de cristalização para obter
5 ácido acrílico purificado.

A publicação de pedido patente U.S. 2004/0220427 A1
ensina um processo no qual produtos de reação de adição
de Michael gerados como subprodutos numa etapa de
produção de ácido (met)acrílico sofram pirólise a fim de
10 permitir que ácido (met)acrílico de alta pureza seja
recuperado em elevada recuperação. Este processo inclui
oxidar um composto de partida, uma etapa de destilação na
qual matérias leves se separam da mistura reagente
líquida para obter ácido (met)acrílico bruto, os
15 subprodutos sofrem pirólise para recuperar ácido
(met)acrílico, e o ácido (met)acrílico recuperado é
fornecido para uma etapa de destilação.

Sumário da invenção

A presente invenção é um sistema de recuperação,
20 aplicável ao ácido acrílico bem como ao ácido
metacrílico, que compreende um sistema de destilação
livre de solvente não requerendo mais do que duas torres
para geração de ácido acrílico de grau técnico.

Numa incorporação, a invenção é um processo
25 compreendendo: (A) Resfriar uma mistura reagente gasosa
compreendendo ácido (met)acrílico, a mistura obtida
proveniente da oxidação em fase gasosa de pelo menos um
precursor de ácido (met)acrílico; (B) Desidratar a
mistura gasosa resfriada numa coluna de desidratação para
30 produzir uma corrente situada na parte de cima e uma
corrente situada na parte de baixo; e (C) Condensar pelo
menos parcialmente a corrente situada na parte de cima
para formar um condensado, e retornar pelo menos uma
porção do condensado para a coluna de desidratação como
35 refluxo.

Noutra incorporação, a invenção é um processo
compreendendo: (A) Resfriar uma mistura reagente gasosa

compreendendo ácido (met)acrílico, a mistura obtida proveniente da oxidação em fase gasosa de pelo menos um precursor de ácido (met)acrílico; (B) Desidratar a mistura gasosa resfriada numa coluna de desidratação para 5 produzir uma corrente situada na parte de cima da coluna de desidratação e uma corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação; (C) Condensar pelo menos parcialmente a corrente situada na parte de cima da coluna de desidratação para formar um condensado, e 10 retornar pelo menos uma porção do condensado para a coluna de desidratação como refluxo; (D) Dividir a corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação em pelo menos uma primeira e uma segunda corrente situada na parte de baixo da coluna de 15 desidratação, e passar pelo menos uma porção de uma da primeira e segunda correntes situadas na parte de baixo da coluna de desidratação para um aquecedor/re-evaporador de coluna de desidratação e passar pelo menos uma porção da outra corrente situada na parte de baixo da coluna de 20 desidratação para a metade superior de uma segunda coluna, preferivelmente para o topo da segunda coluna; (E) Submeter a porção da corrente situada na parte de baixo passada para a segunda coluna à destilação dentro da segunda coluna para produzir pelo menos uma segunda 25 corrente situada na parte de cima da coluna e uma segunda corrente situada na parte de baixo da coluna compreendendo componentes pesados; (F) Condensar pelo menos parcialmente a segunda corrente situada na parte de cima da coluna para formar um segundo condensado situada 30 na parte de cima da coluna, e passar pelo menos uma porção do segundo condensado situada na parte de cima para o aquecedor/re-evaporador de coluna de desidratação; e (G) Passar pelo menos uma porção da segunda corrente situada na parte de baixo da coluna para um segundo 35 aquecedor/re-evaporador de coluna.

Numa incorporação, recupera-se uma corrente de produto de extração lateral da segunda coluna ou como líquido ou

como vapor. No caso de uma corrente lateral líquida, o produto é levado como uma extração líquida de uma bandeja (por exemplo, bandeja de cobertura). Este líquido conterá as impurezas de altos pontos de ebulição, por exemplo, componentes pesados, que estão presentes na bandeja. No caso de uma corrente lateral de vapor, obtém-se o produto removendo vapor da bandeja e condensando-o. O líquido condensado terá níveis muito menores das impurezas de altos pontos de ebulição que os níveis encontrados no produto de corrente lateral líquida.

Numa incorporação, a mistura reagente gasosa é principalmente, se não exclusivamente, resfriada dentro da coluna de desidratação enquanto noutra incorporação, ela é principalmente resfriada num dispositivo de contato direto separado, por exemplo, um refrigerador por aspersão ou dispositivo de misturação, antes de entrar na coluna de desidratação. Em sua forma mais simples, este dispositivo de contato direto pode ser uma seção da tubulação que transporta a mistura reagente gasosa quente para a coluna de desidratação. Noutra incorporação ainda, a corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação passa em primeiro lugar através de pelo menos um refrigerador e um tanque de compressão antes de entrar na segunda coluna. Já noutra incorporação, pelo menos parte da coluna de desidratação é construída com um metal contendo cobre para auxiliar na redução de incrustação.

A invenção inclui também um processo para destilação de uma mistura gasosa contendo ácido acrílico ou ácido metacrílico, a mistura gasosa sendo obtida da oxidação em fase gasosa de precursores de ácido (met)acrílico, o melhoramento compreendendo empregar colunas de destilação acopladas.

Surpreendentemente, o processo da invenção pode produzir ácido acrílico de grau técnico não usando mais que duas colunas de destilação. O fato de se requerer somente 2 colunas resulta em menores gastos de capital e custos

operacionais reduzidos.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 é um fluxograma esquemático de processo mostrando uma configuração na qual se executa o resfriamento da mistura reagente principalmente na coluna de desidratação;

A Figura 2 é um fluxograma esquemático de processo mostrando uma configuração na qual se executa o resfriamento da mistura reagente principalmente num recipiente separado antes da coluna de desidratação;

As Figuras 3 e 4 são fluxogramas esquemáticos de processo mostrando variações do processo mostrado na Figura 2; e
A Figura 5 é um fluxograma esquemático de processo mostrando uma configuração na qual pelo menos uma porção da base da torre de desidratação passa através de um tanque de compressão antes de entrar na torre de acabamento.

Descrição detalhada da invenção

Nesta divulgação, as faixas numéricas incluem todos os seus valores inclusive os limites inferiores e superiores das mesmas, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se uma propriedade de composição, física ou outra propriedade, tais como, por exemplo, peso molecular, viscosidade, índice de fusão, etc., é de 100 a 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., estejam expressamente enumeradas. Para faixas contendo valores que sejam menores que um ou contendo números fracionários maiores que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.), considera-se, quando apropriado, uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1. Para faixas contendo números de um algarismo que sejam menores que dez (por exemplo, de 1 a 5), considera-se tipicamente uma unidade como sendo 0,1. Estes são apenas exemplos do que é especificamente

pretendido, e todas as possíveis combinações de valores numéricos enumerados entre o valor mínimo e o valor máximo, serão consideradas como estando expressamente declarados nesta divulgação. Dentro desta divulgação
5 provêm-se faixas numéricas para, entre outras coisas, temperatura, pressão, dimensões de equipamentos, quantidades relativas de componentes em misturas e/ou misturas homogêneas, e similares.

O termo "(met)" indica que se inclui no termo o composto
10 substituído com metila. Por exemplo, o termo ácido (met)acrílico representa o ácido acrílico e o ácido metacrílico. Apesar de o processo da presente invenção poder ser empregado tanto na produção do ácido acrílico como na do ácido metacrílico, por uma questão de
15 simplificação a descrição seguinte referir-se-á ao ácido acrílico.

Para os propósitos da invenção, os termos "leve" e "composto leve" e seus plurais referem-se a um composto ou compostos tendo um ponto de ebulição ou pontos de
20 ebulição abaixo do ponto de ebulição do produto desejado. Por exemplo, água é um exemplo de um composto leve quando o produto desejado for o ácido acrílico. Uma corrente de leves contém pelo menos um composto leve.

Semelhantemente, para os propósitos da invenção, o termo
25 "pesados" refere-se a compostos tendo um ponto de ebulição acima do ponto de ebulição do produto desejado. Os oligômeros de ácido acrílico e os bem conhecidos produtos de adição de Michael são exemplos de pesados quando o produto desejado for o ácido acrílico.

30 O termo "sistema de separação" refere-se ao equipamento compreendendo uma coluna de desidratação e uma segunda coluna, tais como estão aqui descritas, usado no processo da invenção.

O termo "ácido acrílico de grau técnico" refere-se a um
35 ácido acrílico que contém pelo menos 98,5% em peso de ácido acrílico, preferivelmente que contém pelo menos 99% em peso de ácido acrílico, e mais preferivelmente que

contém pelo menos 99,5% em peso de ácido acrílico. Além disso, o ácido acrílico contém menos que 0,5% de água e menos que 0,4% de ácido acético, preferivelmente contém menos que 0,3% de água e menos que 0,2% de ácido acético, e mais preferivelmente menos que 0,15% de água e menos que 0,075% de ácido acético.

O termo "colunas de destilação acopladas" refere-se a duas colunas de destilação ligadas de uma maneira tal que a corrente de descarga da primeira coluna é alimentada direta ou indiretamente no topo da segunda coluna enquanto que a corrente situada na parte de cima da segunda coluna é alimentada direta ou indiretamente na base da primeira coluna. "Indiretamente" significa que, primeiramente, a corrente passa através de pelo menos um outro recipiente, por exemplo, um tanque de compressão e/ou trocador de calor, antes de entrar na primeira ou segunda coluna.

A corrente de alimentação para o processo da invenção é, preferivelmente, uma mistura reagente gasosa. Preferivelmente, esta mistura resulta da oxidação catalítica em fase de vapor de duas etapas de pelo menos um precursor de ácido (met)acrílico, tal como propileno no caso de ácido acrílico ou isobutileno no caso de ácido metacrílico. A segunda etapa do processo de oxidação converte, tipicamente, um intermediário, tal como (met)acroleína, no produto final. Este bem conhecido processo de oxidação é amplamente usado comercialmente. Vide patente U.S. nº 6.646.161 B1, cujos ensinamentos aqui se incorporam por referência, para uma discussão sobre a composição da mistura reagente gasosa quente.

A primeira etapa do processo da invenção é resfriar a mistura reagente gasosa. Tipicamente, a mistura reagente gasosa está superaquecida quando ela vem do sistema reator, em outras palavras ela contém mais calor (energia) que a quantidade de calor requerida para vaporizar a mistura. Numa incorporação da invenção, a etapa de resfriamento remove essencialmente toda a

quantidade de superaquecimento da mistura reagente gasosa. Por exemplo, os vapores e gases de saída aquecidos de reator de ácido acrílico são resfriados até menos que 260°C (~500°F) num trocador de calor de tubo e
5 invólucro, e depois entram num sistema de resfriamento onde os gases são resfriados por contato direto com um líquido contendo ácido acrílico numa temperatura menor que 120°C (~250°F), preferivelmente menor que 110°C (~225°F) e mais preferivelmente menor que 100°C (~212°F).

10 A diferença de temperatura entre a temperatura da parte inferior da coluna de destilação seguinte e a temperatura dos vapores e gases de saída que deixam o sistema de resfriamento é menor que 28°C (~50°F), preferivelmente menor que 5°C (~10°F) e mais preferivelmente menor que
15 3°C (~5°F).

A etapa de resfriamento pode ser executada direta ou indiretamente em uma ou mais peças de equipamento. Por exemplo, o resfriamento da mistura reagente gasosa pode ser iniciado num recipiente de resfriamento ou
20 vaporização, ou pode ser integrado na parte inferior da coluna de desidratação, com ou sem interiores de coluna. O sistema de resfriamento pode conter um ou mais bicos de aspersão em um ou mais locais para distribuir o líquido resfriado contendo ácido acrílico através da área de
25 seção transversal através da qual os vapores e gases quentes devem passar. Os bicos podem ser orientados para aspergir o líquido resfriado horizontalmente à trajetória de fluxo dos vapores e gases quentes, ou axialmente na direção do fluxo de gases e vapores, ou contra a direção
30 do fluxo de gases e vapores, ou qualquer combinação destas opções. A orientação do sistema de resfriamento externo pode ser de 0-90 graus em relação à horizontal, preferivelmente 90 graus ou à vertical com os vapores e gases aquecidos e o líquido de resfriamento fluindo
35 descendentemente e concorrentemente na direção da entrada de coluna de desidratação. O sistema de resfriamento pode conter também uma ou mais bandejas cujo tipo não está

particularmente limitado ou gaxeta ou combinação das duas. Preferivelmente, a etapa de resfriamento se inicia ou é principalmente executada externamente à coluna de desidratação.

- 5 O líquido resfriado contendo ácido acrílico pode compreender um líquido circulado da parte inferior da torre de destilação seguinte, combinado com uma ou mais correntes contendo ácido acrílico filtradas para remover sólidos insolúveis, aquecido num trocador de calor para
10 controlar a temperatura, e retornado para o sistema de resfriamento. A razão da taxa de fluxo de líquido circulado da parte inferior de torre de destilação para a taxa de fluxo combinado da uma ou mais correntes de processo adicionado à taxa de fluxo de líquido circulado
15 da parte inferior da torre de destilação é de 1:1, preferivelmente de 5:1 e mais preferivelmente de 9:1.

- Na sua forma mais simples, o sistema de resfriamento pode ser uma seção de tubo antes do tubo entrar na coluna de desidratação na qual os vapores e gases aquecidos passam
20 através de um chuveiro de borribo de líquido contendo ácido acrílico executado encontrando dois jatos axiais opostos de líquido contendo ácido acrílico no ou próximo do centro da seção de tubo. Preferivelmente, uma placa metálica alvo com um diâmetro 0,1 a 0,5 vezes o diâmetro
25 interno da seção de tubo, preferivelmente 0,2 vezes o diâmetro interno da seção de tubo, pode estar situada no centro dos dois jatos e usada como um dispositivo de colisão para criar o chuveiro de borribo radial do líquido resfriado com tendo ácido acrílico.
30 Vantajosamente, provê-se um dispositivo de desprendimento de vapor/líquido de fluxo de duas fases interno à coluna de desidratação num pinto de entrada para os gases de reação resfriados e vapor e líquido resfriado. Este dispositivo pode ser de qualquer design que reduzirá a
35 velocidade dos gases e vapores resfriados e líquido resfriado, separará a maior parte do líquido resfriado dos gases e vapores de reação resfriados, e distribuirá a

maior parte dos gases e vapores de reação resfriados através da área de seção transversal da coluna de desidratação. Em sua forma mais simples, ele compreende uma placa defletora situada na entrada da coluna de desidratação para os gases e vapores de reação resfriados e líquido resfriado.

A característica única da presente invenção é que a alimentação para o desidratador é uma alimentação em duas fases (isto é, gás e líquido). Este é o resultado da etapa de resfriamento. Uma torre de destilação normal tem apenas alimentação em uma fase (isto é, um líquido ou um gás).

No processo da invenção, desidrata-se a mistura reagente resfriada pelo menos parcialmente. Preferivelmente, executa-se a desidratação numa coluna de desidratação. A coluna de desidratação funciona para remover a maior parte da água da mistura reagente gasosa entrante. Vantajosamente, opera-se a coluna de desidratação a fim de que haja uma corrente na parte de baixo e uma corrente na parte de cima. Numa incorporação preferida da invenção, pelo menos uma porção da corrente na parte de cima condensa e retorna como um líquido de refluxo para a coluna de desidratação.

Numa incorporação da invenção, essencialmente todos os leves e não condensáveis saem da coluna de desidratação na corrente da parte de cima. Exemplos de não condensáveis presentes durante a produção de ácido acrílico incluem, por exemplo, nitrogênio, oxigênio, CO, dióxido de carbono, e hidrocarbonetos não reagidos tais como propano e propileno. Vantajosamente, introduz-se toda a corrente da parte de cima num condensador, e pelo menos uma porção dos leves é condensada e retorna à coluna de desidratação como uma corrente de refluxo. Este condensador pode ser interno ou externo à coluna de desidratação, e ele pode ser de design de tipo de contato direto (por exemplo, refrigerador) ou do tipo de tubo e invólucro. Parte da corrente gasosa do condensador é

reciclada para os reatores e o restante é enviado para um incinerador. Para recuperar ainda o ácido acrílico como um produto valioso, o gás de reciclagem pode ser enviado para um condensador antes de ser alimentado para os
5 reatores.

A coluna de desidratação funciona, pelo menos parcialmente, como uma coluna de destilação. Entretanto, como notado acima, a coluna de desidratação pode servir também como uma zona de contato para resfriamento da
10 mistura reagente gasosa. Preferivelmente, a pressão na coluna de desidratação não é maior que a pressão da mistura reagente gasosa entrante. Prefere-se também que a temperatura da corrente na parte de baixo da coluna de desidratação seja menor que cerca de 120°C. A temperatura
15 da corrente da parte de cima da coluna de desidratação é de pelo menos 40°C.

A corrente de ventilação do condensador situado na parte de cima da coluna de desidratação é reciclada pelo menos parcialmente para o sistema reator. Numa incorporação da
20 invenção, uma porção da corrente de ventilação é removida do sistema de separação como uma corrente de purga.

A corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação é vantajosamente enviada para uma segunda coluna, exceto que uma porção desta corrente pode ser
25 empregada para resfriar a mistura reagente gasosa. Numa incorporação da invenção, uma porção da corrente inferior da coluna de desidratação é enviada para um trocador de calor, que pode ser um re-evaporador. Entretanto, nota-se que o processo também pode ser operado em condições tais
30 que o trocador de calor seja um resfriador, dependendo se o design de processo requer aquecimento ou resfriamento. Numa incorporação preferida da invenção, alimenta-se uma porção da corrente inferior da coluna de desidratação numa segunda coluna (também conhecida como torre de
35 acabamento). Vantajosamente, o ponto de alimentação é o topo da segunda coluna. Preferivelmente, a segunda coluna é uma coluna de destilação e é usada juntamente com um

re-evaporador e um condensador.

A segunda coluna tem duas correntes de produto, isto é, uma corrente lateral e uma corrente de resíduo. A diferença entre estas correntes é o conteúdo de
5 fragmentos pesados. Os dois componentes-chaves de fragmentos pesados nestas correntes são o dímero de ácido acrílico, isto é produto de adição de Michael, e anidrido/ácido maleico. Quando a razão de derivação de corrente lateral para corrente de resíduo aumenta, estes
10 fragmentos pesados concentram na corrente de resíduo em relação à corrente lateral. A corrente de resíduo (algumas vezes referida como ácido acrílico de grau éster) é, tipicamente, inapropriada como uma carga para um cristalizador de massa fundida, isto é, uma unidade de
15 ácido acrílico glacial, devido ao elevado conteúdo de dímero, inibidor e anidrido/ácido maleico. Entretanto, esta corrente pode ser usada como carga para uma unidade de éster acrilato especialmente se a unidade de éster for equipada com um craqueador de dímero. A unidade de
20 craqueamento de dímero numa unidade de acrilato de butila (ou de qualquer outro éster acrilato) converte a maior parte do dímero novamente em ácido acrílico que é convertido em acrilato de butila, isto é, o conteúdo acrílico do dímero é recuperado como matéria-prima de
25 ácido acrílico utilizável. O anidrido/ácido maleico no produto residual reage com butanol formando que são muito voláteis e facilmente removidos do produto acrilato de butila na sequência de purificação. Para ésteres tais como acrilato de metila e acrilato de etila, o
30 craqueamento do dímero pode ser feito no sítio provendo tempo de permanência e temperatura suficiente no volume de reator na base da torre de reação/esterificação.

O material de corrente lateral que é referido como ácido acrílico de grau técnico pode ser alimentado num
35 cristalizador de massa fundida para produção de ácido acrílico glacial ou pode ser usado como alimentação para qualquer unidade de éster acrilato. Um melhoramento de

processo para a torre de acabamento é equipar sua alça de recirculação de re-evaporador com um craqueador de dímero. Neste cenário a corrente de resíduo de craqueador está muito concentrada e a maior parte (>95%) de ácido

5 acrílico produto é levada como o produto de corrente lateral (isto é, ácido acrílico de grau técnico). A corrente muito concentrada de resíduo do craqueador pode ser incinerada para recuperar valor combustível.

10 Numa incorporação preferida da invenção, a corrente situada na parte superior da segunda coluna é enviada para um condensador. Preferivelmente, o condensador é operado como um "condensador total" pelo fato de condensar essencialmente toda a corrente superior. Entretanto, é possível remover uma corrente de purga de

15 compostos não condensáveis deste condensador. Vantajosamente, o condensado do condensador da segunda coluna é usado para resfriar a mistura gasosa reagente, ou como está ou após troca de calor adicional.

20 A corrente situada na parte inferior da segunda coluna é, vantajosamente, enviada pelo menos parcialmente para o segundo re-evaporador de coluna. O restante da corrente inferior pode ser incinerado ou pode ser ainda tratado de acordo com métodos conhecidos; por exemplo, a corrente inferior pode ser enviada para uma unidade de produção de

25 ésteres acrilatos ou pode ser submetida a uma etapa de craqueamento na qual os compostos de adição de Michael são tratados para recuperar ácido acrílico que pode então ser reciclado. Numa incorporação da invenção, a corrente inferior contém a maior parte do ácido acrílico a ser

30 recuperado do processo. Entretanto, numa incorporação preferida da invenção, a maior parte do ácido acrílico é recuperada de uma corrente de extração lateral da segunda coluna.

35 Em vista do fato de que a corrente lateral está na segunda coluna, o processo da invenção remove ácido acrílico produto num ponto abaixo do ponto onde a mistura gasosa reagente é alimentada para o sistema de separação,

isto é, a corrente de produto é removida abaixo da alimentação no sistema de separação.

A temperatura e pressão na segunda coluna não são críticas, e podem ser determinadas de acordo com
5 considerações de projeto bem conhecidas daqueles treinados na técnica. Preferivelmente, opera-se a segunda coluna abaixo da pressão operacional da coluna de desidratação. Preferivelmente, opera-se a segunda coluna em pressões sub-atmosféricas. Isto tem a vantagem de
10 permitir que a segunda coluna opere em temperaturas menores, minimizando assim a formação indesejada de dímero, oligômero e/ou polímero. Vantajosamente, a temperatura da corrente superior quando ela deixa a segunda coluna é de cerca de 40 a cerca de 90°C quando
15 produz ácido acrílico e operando a segunda coluna numa pressão hidrostática de cerca de 40 a cerca de 500 mm Hg. A temperatura da corrente situada na parte de baixo da segunda coluna é, vantajosamente, de cerca de 60 a cerca de 120°C quando se produz ácido acrílico.

20 Os detalhes de design da coluna de desidratação e da segunda coluna, incluindo suas condições operacionais tais como temperaturas, pressões, taxas de fluxo, dimensões de equipamento incluindo diâmetros e altura de coluna, escolha de materiais de construção, arranjo e
25 escolha de tipo de equipamento auxiliar tais como trocadores de calor e bombas, escolha e arranjo de interiores de coluna, e localização de tubulação incluindo correntes de derivação, podem ser rapidamente determinados por aqueles treinados na técnica de acordo
30 com considerações de design bem conhecidas. Exemplos de configurações de coluna de destilação que podem ser usadas no processo da invenção incluem, por exemplo, colunas de gaxetas, colunas de bandejas, colunas com paredes divididas, desvolatilizadores de múltiplos
35 estágios, e similares. Pode ser empregado qualquer tipo de bandeja, incluindo bandejas de bolhas, bandejas de válvulas, bandejas de fluxo cruzado, bandejas de fluxo

duplo, e combinações das mesmas. Semelhantemente, se for empregada gaxeta, pode-se usar qualquer tipo de gaxeta, incluindo gaxeta aleatoriamente ou regularmente espaçada. Numa incorporação preferida da invenção, a coluna de desidratação compreende gaxeta em sua seção superior e bandejas na seção inferior. A seção inferior provê resfriamento direto da mistura reagente gasosa entrante. O número de estágios teóricos para o desidratador e colunas de acabamento não são limitados especificamente. Preferivelmente se usam de 5 a 50 estágios teóricos para o desidratador, e mais preferivelmente de 20 a 30 estágios teóricos. Preferivelmente se usam de 5 a 30 estágios teóricos para a coluna de acabamento, mais preferivelmente de 8 a 20 estágios teóricos. Opcionalmente podem ser empregados tanques de compensação dentro do sistema de separação tal como, por exemplo, em um ou mais locais entre a coluna de desidratação e a segunda coluna tal como mostrado na Figura 5. Numa incorporação preferida da invenção, o equipamento de processo é construído pelo menos parcialmente usando ligas de cobre ou contendo cobre, tais como várias ligas vendidas com a marca MONEL™. Estas e outras ligas contendo cobre provêm inibição polimérica para ácido acrílico como resultado de dissolução de cobre na presença de ar. Infelizmente, a taxa de corrosão na presença de correntes quentes contendo ácido maleico é muito elevada para uso comercial prático destas ligas na coluna de acabamento. Entretanto, a seção superior do desidratador é essencialmente livre de ácido maleico (devido ao seu alto ponto de ebulição) e esta região do desidratador pode usar bandejas ou gaxetas construídas com ligas contendo cobre MONEL™ como parte de um esquema de redução de incrustação. O uso de tal gaxeta nesta região do desidratador provê uma superfície auto-inibidora que ajuda a diminuir potencial de incrustação devido à distribuição de inibidor insatisfatória na gaxeta. Outros metais (por exemplo, aço inoxidável

incluindo aço inoxidável 316) podem ser empregados como materiais de construção para o equipamento de processo usando critérios bem conhecidos daqueles treinados na técnica.

- 5 No processo da invenção, prefere-se o uso de inibidores, independentemente da escolha de materiais de construção. Vários compostos são bem conhecidos por inibirem a reação de ácido acrílico, e são obteníveis comercialmente. Exemplos de inibidores preferidos incluem íons de
- 10 manganês solúveis, íons de cobre solúveis, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) e compostos relacionados tal como 4-hidroxi TEMPO. Podem ser empregadas combinações de inibidores. Numa incorporação preferida da invenção, emprega-se como inibidor, na
- 15 coluna de desidratação, uma mistura de uma fonte de íons de manganês solúveis, tal como acetato de manganês, e 4-hidroxi TEMPO. A mistura 4-hidroxi TEMPO/acetato de manganês também é o inibidor preferido para a segunda coluna. Um sistema inibidor alternativo que pode ser
- 20 usado em ambas colunas é hidroquinona/acetato de manganês. Prefere-se também, como é bem conhecido na técnica, empregar oxigênio molecular ou ar na segunda coluna, uma vez que o oxigênio também é conhecido por ser um inibidor. Emprega-se o inibidor numa quantidade
- 25 suficiente para impedir ou reduzir a polimerização do ácido acrílico, como é bem conhecido daqueles treinados na técnica. No caso da presente invenção, a injeção de ar somente é requerida para a segunda coluna porque os gases de reação alimentados no desidratador já contêm oxigênio
- 30 em quantidade suficiente para o sistema inibidor. Tipicamente, injeta-se ar suficiente tal que o oxigênio esteja presente na coluna numa quantidade de pelo menos 0,1 por cento em volume em relação à quantidade de vapor na coluna.
- 35 Para minimizar o custo com inibidor, uma técnica freqüentemente usada industrialmente é reciclar correntes que tenham uma elevada concentração de inibidor. Na

presente invenção o inibidor está concentrado na corrente de resíduo da segunda coluna. Portanto, uma porção desta corrente pode ser reciclada para a parte superior do desidratador e/ou para a parte superior da segunda
5 coluna.

Vantajosamente, recupera-se uma corrente de ácido acrílico produto da segunda coluna como uma corrente de extração lateral. O local da extração lateral na segunda coluna é uma matéria de preferência de projeto, e pode
10 ser determinado usando técnicas de projeto bem conhecidas daqueles treinados na técnica. Preferivelmente, este ponto de remoção está abaixo da bandeja de alimentação e 2 ou 3 estágios teóricos acima do re-evaporador. As bandejas podem ser de qualquer estilo de projeto tal como
15 de fluxo cruzado ou fluxo duplo ou qualquer combinação dos dois. A invenção funciona também com gaxeta ou qualquer combinação de bandejas e gaxeta. Remove-se o ácido acrílico produto do lado da torre de destilação predominantemente como um vapor ou um líquido. O aparelho
20 para coletar a corrente lateral compreende um bico e um espaço de separação líquido/vapor onde a maior parte do líquido é separada por gravidade do vapor com ou sem um coletor de líquido ou vapor. O coletor de líquido ou vapor pode compreender um tubo com uma ou mais
25 perfurações, um funil invertido, um funil, um tubo de descida, uma bandeja de cobertura, uma placa defletora de colisão, um distribuidor de líquido, um coletor de líquido, uma placa defletora ou qualquer combinação destes. A razão ponderal da corrente de extração lateral
30 para a corrente inferior é preferivelmente de 75:25, ou mais preferivelmente de 95:5. Entretanto, vantajosamente a razão ponderal da corrente de extração lateral para a corrente inferior também pode ser projetada por alguém treinado na técnica para ser de 25:75 ou ainda de 5:95.
35 Numa incorporação adicional, não há nenhuma extração lateral e todo o ácido acrílico produto é levado na corrente inferior. Como uma matéria prática, a corrente

lateral é, tipicamente, de melhor qualidade que as de extremidades, isto é, a corrente lateral contém menos componentes pesados que as de extremidades.

Uma vantagem surpreendente do processo da invenção é que
5 a corrente de produto é produzida em alta pureza por um processo que não requer um solvente azeotrópico ou outro solvente. Por exemplo, a corrente de produto contém, vantajosamente, pelo menos cerca de 98,5% em peso de ácido acrílico, preferivelmente contém pelo menos cerca
10 de 99% em peso de ácido acrílico, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 99,5% em peso de ácido acrílico. Vantajosamente, a corrente de produto contém menos que cerca de 0,3% de água e menos que cerca de 0,2% de ácido acético, e mais preferivelmente contém menos que cerca de
15 0,15% de água e menos que cerca de 0,075% de ácido acético. Preferivelmente, o processo da invenção pode produzir uma corrente de produto que é utilizável como ácido acrílico de grau técnico sem processamento de separação adicional.

20 A Figura 1 mostra uma incorporação da invenção. Referindo-se à Figura 1, corrente de alimentação de mistura gasosa reagente aquecida 1 contendo ácido acrílico é introduzida na área inferior da coluna (ou torre) de desidratação 10. Após entrar na coluna de desidratação, a mistura gasosa reagente é contatada com,
25 e resfriada por, líquido 11 fornecido do trocador de calor 12, que pode ser um resfriador ou um aquecedor, mas preferivelmente é um re-evaporador. O contato pode compreender aspersão, alimentando o líquido refrigerante para uma gaxeta ou bandeja de destilação através da qual
30 a mistura gasosa reagente sobe, ou uma combinação destas. A mistura gasosa parcialmente resfriada sobe para a coluna de desidratação através de partes internas (não mostradas) que podem ser bandejas ou gaxetas de qualquer
35 configuração, como é bem conhecido daqueles treinados na técnica. Quando a mistura gasosa resfriada flui ascendentemente, ela contata com um líquido de refluxo

compreendendo leves condensados 7 do condensador 13. Gases e vapores não condensados no condensador 13 saem do condensador via corrente situada no alto do condensador 2, que então se divide em corrente de gás de reciclagem 14 e corrente de ventilação 15. Portanto, a coluna de desidratação funciona para remover a maior parte do ácido acrílico da corrente de alimentação de mistura gasosa reagente 1, e para enviar o ácido acrílico recuperado via corrente inferior 16 para tratamento adicional.

Uma porção da corrente inferior 16 da torre de desidratação é alimentada num ponto próximo do topo da segunda coluna (ou torre de acabamento) 17 via corrente de alimentação de segunda coluna 3. Outra porção de corrente inferior 16 é alimentada no trocador de calor 12 via corrente de alimentação de trocador de calor 20 e assim recircula para a coluna de desidratação e é empregada para resfriar a mistura gasosa reagente aquecida entrante. O líquido da corrente de alimentação de segunda coluna 3 flui descendentemente na segunda coluna onde ela com vapores ascendentes do re-evaporador 18. Preferivelmente, a segunda coluna é uma coluna de destilação. A configuração da coluna de destilação não é particularmente crítica, e a coluna pode ser projetada usando critérios bem conhecidos daqueles treinados na técnica. A corrente superior de fase de vapor 8 da segunda coluna é introduzida no condensador 19, onde a maior parte dela condensa. Uma pequena corrente de purga (não mostrada) de não condensáveis sai do condensador 19 como um corrente de ventilação, que pode ser descartada, reciclada, ou manuseada diferentemente. O líquido condensado do condensador 19 é enviado via corrente de líquido condensado 4 para o trocador de calor 12, e depois enviado para a coluna de desidratação via corrente de líquido refrigerante 11 para resfriar a mistura reagente gasosa de corrente 1. Uma porção da corrente inferior de segunda coluna 9 é re-circulada para a segunda coluna via re-evaporador 18. O restante da

corrente inferior 9 flui via corrente residual 6 para tratamento adicional, descarte, ou uma combinação destes. Por exemplo, a corrente residual 6 pode ser enviada para uma unidade de ésteres, para uma unidade de craqueamento, ou para uma combinação destas.

A corrente de ácido acrílico produto 5 é levada da segunda coluna como uma extração lateral. Preferivelmente, a corrente é uma corrente de vapor, mas pode ser uma corrente líquida.

A Figura 2 mostra uma variação da Figura 1 na qual o resfriamento da mistura reagente gasosa 1 é executado principalmente num recipiente separado antes da coluna de desidratação. Nesta incorporação, a mistura gasosa reagente 1 entra num resfriador vaporizador 21, e o gás reagente resfriado 22 é removido do resfriador e passado para a coluna de desidratação para processamento. Nesta incorporação, o aquecedor/re-evaporador (trocador de calor) 12 é recolocado e ajustado dentro do esquema de processo a fim de receber a corrente situada na parte de baixo de coluna de desidratação 20, e a corrente 4 do condensador 19 como correntes de alimentação.

A Figura 3 mostra uma variação da Figura 2 na qual o aquecedor/re-evaporador 12 mantém a mesma posição que tem na Figura 1, e a corrente de alimentação 23 para o resfriador vaporizador 21 é agora somente uma porção da corrente situada na parte de baixo de coluna de desidratação 16. O tamanho das correntes 16, 23, 20 e 4 pode variar, usualmente sendo o tamanho máximo o tamanho da corrente 23. Nesta variação, a corrente gasosa reagente 1 é submetida a um processo de resfriamento em etapas, a primeira etapa ocorrendo no resfriador vaporizador 21 e a etapa seguinte na coluna de desidratação 10, isto é, a corrente gasosa reagente resfriada 22 submetida a um resfriamento adicional pelo líquido 11.

A Figura 4 mostra uma outra variação da Figura 2 na qual se empregam dois aquecedores/re-vaporizadores, isto é,

aquecedores/re-vaporizadores 12a e 12b. Os aquecedores/re-vaporizadores podem ser iguais ou diferentes em tamanho e/ou design, e o aquecedor/re-vaporizador 12a está posicionado e conectado
5 essencialmente da mesma maneira que o aquecedor/re-vaporizador 12 na Figura 1, e o aquecedor/re-vaporizador 12b está posicionado e conectado essencialmente da mesma maneira que o aquecedor/re-vaporizador 12 na Figura 2.

A Figura 5 mostra ainda outra variação da Figura 2, e
10 neste caso o tanque de compensação 24 está posicionado entre a torre de desidratação 10 e a torre de acabamento 17. A posição do aquecedor/re-vaporizador 12 em relação ao resfriador vaporizador 21 varia da Figura 2, mas provê essencialmente a mesma função, isto é, resfriar pelo
15 menos parcialmente a corrente de mistura gasosa reagente 1 antes dela entrar e ser processada na coluna de desidratação 10. O tanque de compensação 24 está posicionado tal que ele possa receber uma corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação em
20 momentos de fluxo excessivo, e depois reter e/ou parra estes excessos situados na parte inferior para a torre de acabamento 17 para processamento adicional.

Uma incorporação adicional (não mostrada na Figura 5) compreende passar pelo menos uma porção da parte de baixo
25 da coluna de desidratação através de pelo menos um resfriador antes de entrar no tanque de compensação. Além disso, pelo menos uma porção da corrente do tanque de compensação é passada através de pelo menos um pré-aquecedor antes de entrar na segunda coluna.
30 Vantajosamente, o pelo menos um resfriador e o pelo menos um aquecedor podem ser o mesmo dispositivo (isto é, um trocador de calor processo a processo).

Incorporações específicas da invenção

Os exemplos seguintes são dados para ilustrar a invenção
35 e não devem ser construídos como limitativos de sua abrangência. Todas as partes e porcentagens são dadas em peso salvo se indicado diferentemente.

Exemplo 1

Executa-se um processo de separação de acordo com o esquema de processo mostrado na figura 1. Uma mistura reagente gasosa (3100 g/h), Corrente 1, é introduzida na coluna de desidratação de um processo de separação. A mistura reagente gasosa contém ácido acrílico, que é obtido da oxidação catalítica em fase gasosa de precursores de ácido acrílico, e tem uma temperatura de 177°C, uma pressão de 18,7 psia, e uma composição de 16,6% de ácido acrílico, 0,9% de ácido acético, 6,8% de água, 75,2% de não condensáveis, e 0,5% de outros subprodutos de reação.

O vapor situado na parte superior da coluna de desidratação é parcialmente condensado num condensador. A corrente de vapor do condensador parcial (2590 g/h), Corrente 2, tem uma temperatura de 54°C, uma pressão de 16,7 psia, e uma composição de 0,5% de ácido acrílico, 1,1% de ácido acético, 8,4% de água, 89,9% de não condensáveis, e 0,1% de outros subprodutos de reação. A maior parte da água na Corrente 1 é removida via Corrente 2.

A corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação (1420 g/h), Corrente 3, é enviada para uma segunda coluna. Esta corrente tem uma temperatura de 84°C, uma pressão de 16,8 psia, e uma composição de 87,4% de ácido acrílico, 7,4% de ácido acético, 4,2% de água, e 1,0% de outras impurezas.

A corrente situada na parte de cima da segunda coluna é enviada para um condensador. O condensado deste condensador (909 g/h), Corrente 4, tem uma temperatura de 60°C, uma pressão de 2,9 psia, e uma composição de 81,8% de ácido acrílico, 11,5% de ácido acético, 6,6% de água, e 0,1% de outras impurezas.

A extração lateral da segunda coluna (516 g/h), Corrente 5, tem uma temperatura de 95°C, uma pressão de 3,0 psia, e uma composição de cerca de 99,5% de ácido acrílico, e cerca de 0,5% de outras impurezas.

A corrente situada na parte de baixo da segunda coluna (28 g/h), Corrente 6, tem uma temperatura de 110°C, uma pressão de 3,0 psia, e uma composição de 52,3% de ácido acrílico, 44,5% de pesados, e 3,2% de outras impurezas e inibidores de polimerização.

Exemplo 2: Exemplo de laboratório de corrente lateral de vapor de coluna de acabamento

Monta-se uma coluna de destilação contínua de laboratório consistindo de um re-vaporizador de termo-sifão equipado com seção de 1 polegada de diâmetro por um pé de comprimento de gaxeta Pro-Pack™ de aço inoxidável de 0,24 polegada. Um aparelho de corrente lateral de vapor é fixado no topo da seção de gaxeta. Uma bandeja 20 de seção Oldershaw de 1 polegada é então colocada no topo do aparelho de corrente lateral de vapor. O topo da coluna é equipado com uma seção de alimentação que alimenta líquido pré-aquecido para a bandeja de topo da seção Oldershaw via um arranjo de recipiente alimentador e bomba. Uma linha de derivação superior total traçada eletricamente é fixada no topo da coluna e esta alimenta vapor diretamente para um condensador juntamente com uma solução de inibidor que é introduzida no topo do condensador. Conecta-se o condensador a um receptor que foi equipado com uma linha de vácuo conectada a uma bomba de vácuo. Usa-se a bomba a remover continuamente líquido do receptor para um recipiente coletor. Usa-se uma bomba separada para remover líquido da base da torre através de um condensador na linha (para resfriamento) alimentando um recipiente coletor. A corrente lateral de vapor é sugada da coluna para um condensador e receptor via uma linha de vácuo conectando o receptor de corrente lateral de vapor e o receptor superior. Esta linha é equipada com uma válvula de agulha para controlar a taxa de remoção de vapor da torre. O condensador de corrente lateral é alimentado continuamente com uma solução de inibidor e os vapores condensados drenados por gravidade no receptor de corrente lateral. O líquido no receptor é bombeado

continuamente do receptor para um recipiente de produto. Os parâmetros operacionais são dados na tabela 1 para três escoamentos de balanço de massa de 30 minutos.

Tabela 1. Parâmetros operacionais

Escoamento	1	2	3
Alimentação para o topo de torre (g)	289	288	289
Produto superior (g)	222	222	222
Produto de corrente lateral de vapor (g)	58	58	57
Produto residual (g)	18	18	19
Temperatura de alimentação (°C)	73	73	76
Temperatura de vapor superior (°C)	74	75	78
Temperatura de re-vaporizador (°C)	92	92	93
Pressão superior (torr)	110	110	110
Injeção de ar no re-vaporizador (cm ³ /min)	10,2	10,2	10,2
Fluxo de inibidor de corrente lateral (mL/min)*	0,2	0,2	0,2
Fluxo de inibidor de receptor superior (mL/min)**	0,1	0,1	0,1

5 *Solução de inibidor= 1% de PZT em ácido acrílico.

** Solução de inibidor= 1% de 4-hidroxi TEMPO e 0,1% de Mn(OAC)₄ em ácido acrílico.

As composições de corrente e de produto para os três escoamentos de balanço de massa são mostradas nas Tabelas

10 2A-D.

Tabela 2A. Composições de corrente de alimentação

Escoamento	1	2	3
% de ácido acrílico	86,9	86,9	93,8
% de ácido acético	8,9	8,8	2,8
% de água	4	4,1	3,2
% de ácido maleico	0,22	0,24	0,17
% de formaldeído	--	--	0,22
% de furfural	--	0,015	0,013
% de benzaldeído	--	0,025	0,022
ppm de TEMPO	300	400	300
ppm de Mn(II)	6	8	6

Tabela 2B. Composições de produto superior

Escoamento	1	2	3
% de ácido acrílico	82,8	84,2	91,7
% de ácido acético	11,8	11	4
% de água	4	4,1	4,3
% de ácido maleico	0,0007	0,001	0,0009
% de formaldeído	--	--	0,33
% de furfural	--	0,008	0,008
% de benzaldeído	--	0,008	0,007

Tabela 2C. Composições de corrente lateral de vapor

Escoamento	1	2	3
% de ácido acrílico	99,8	99,8	99,9
% de ácido acético	0,033	0,037	0,028
% de água	0,1	0,1	0,045
% de ácido maleico	0,0062	0,0085	0,0057
% de formaldeído	--	--	0,001
% de furfural	--	0,01	0,009
% de benzaldeído	--	0,008	0,008

Tabela 2D. Composições de produto residual

Escoamento	1	2	3
% de ácido acrílico	91,6	92,6	86,2
% de ácido acético	0,012	0,095	0,091
% de água	0,011	0,013	0,009
% de ácido maleico	1,48	1,97	0,82

Exemplo 3: Corrente lateral de líquido de coluna de acabamento

- 5 Monta-se uma coluna Oldershaw semelhante àquela usada no Exemplo 2, mas a seção de coluna de gaxeta é substituída por uma seção Oldershaw de 1 polegada com 5 bandejas e a seção de corrente lateral de vapor é substituída por uma seção de corrente lateral de líquido que não tem injeção
- 10 de inibidor. Os parâmetros operacionais para três escoamentos de balanço de massa de 30 minutos são informados na tabela 3A.

Tabela 3A. Parâmetros operacionais de coluna de acabamento

Escoamento	4	5	6
Alimentação para o topo de torre (g)	325	324	324
Produto superior (g)	247	246	248
Produto de corrente lateral de líquido (g)	57	57	57
Produto residual (g)	21	21	21
Temperatura de alimentação (°C)	70	68	68
Temperatura de vapor superior (°C)	74	72	71
Temperatura de re-vaporizador (°C)	98	98	98
Pressão superior (torr)	110	110	110
Injeção de ar no re-vaporizador (cm ³ /min)	10,2	10,2	10,2
Fluxo de inibidor de receptor superior (mL/min)*	0,1	0,1	0,1

- 15 *Solução de inibidor é 1% de 4-hidroxi TEMPO e 0,1% de Mn(OAC)₄ em ácido acrílico.

As composições de corrente para os três escoamentos de balanço de massa são mostradas nas Tabelas 3B-E.

Tabela 3B. Composições de corrente de alimentação

Escoamento	4	5	6
% de ácido acrílico	78,5	80,8	78,9
% de ácido acético	15,5	14,1	14,7
% de água	5,9	4,9	6,2
% de ácido maleico	--	0,6	0,6
% de formaldeído	--	0,14	0,16
ppm de TEMPO	400	400	400
ppm de Mn(II)	8	8	8

Tabela 3C. Composições de corrente superior

Escoamento	4	5	6
% de ácido acrílico	73,8	73,7	76,6
% de ácido acético	19	18,8	16,2
% de água	7,2	7,3	7,1
% de ácido maleico	--	0	0
% de formaldeído	0,18	0,07	--

5 Tabela 3D. Composições de corrente lateral de líquido

Escoamento	4	5	6
% de ácido acrílico	99,9	99,9	99,9
% de ácido acético	0,05	0,08	0,04
% de água	0,01	0,004	0,003
% de ácido maleico	--	0,05	0,05
% de formaldeído	--	0,002	0,002

Tabela 3E. Composições de corrente residual

Escoamento	4	5	6
% de ácido acrílico	79,5	81,6	83,6
% de ácido acético	0,03	0,02	0,03
% de água	0,01	0,004	0,005
% de ácido maleico	--	0,5	0,52

Exemplo 4: Desidratador

Monta-se um desidratador em escala laboratorial colocando uma seção de alimentação no topo de um re-evaporador. Uma

10 seção comprimida de 1 polegada contendo Pro-Pack™ de aço inoxidável de 0,24 polegada é depois colocado no topo de seção de alimentação e a seção comprimida é coberta com outra seção de alimentação que permite recirculação dos conteúdos do re-evaporador para o topo da seção

15 comprimida juntamente com uma alimentação de líquido para a coluna. A seção de alimentação no re-evaporador alimenta vapor de um forno tubular no qual se simulou

alimentação de líquido de reator, e são introduzidos ar e nitrogênio. O forno tubular vaporiza o líquido e aquece os gases para simular alimentação de reator com ácido acrílico aquecido. A seção de alimentação no topo da

5 seção comprimida é coberta com 25 bandejas Oldershaw de 1 polegada. A seção de refluxo é coberta com uma derivação total aquecida eletricamente que leva para um condensador parcial aquecido e receptor equipado com uma alimentação de inibidor. O líquido do condensador parcial é

10 alimentado pelo topo da coluna como refluxo. O vapor parcialmente condensado e inertes são então alimentados num condensador e receptor que condensa o vapor restante permitindo que os inertes sejam purgados através do respiradouro. O líquido frio é bombeado continuamente

15 para fora da coluna como produto situado no alto num recipiente de produto elevado. O produto líquido também é continuamente bombeado do re-evaporador através de um condensador num recipiente de produto residual. Os parâmetros operacionais para três escoamentos de balanço

20 de massa de 30 minutos são informados na tabela 4A.

Tabela 4A. Parâmetros operacionais

Escoamento	7	8	9
Alimentação de vaporizador (g)	117	118	118
Alimentação para o topo de gaxeta (g)	248	249	249
Produto superior (g)	34	34	34
Produto residual (g)	324	325	325
Taxa de recirculação de re-evaporador (mL/min)	8,2	8,2	4,1
Taxa de alimentação de inibidor (mL/min)*	0,1	0,1	0,1
Taxa de alimentação de N ₂ para vaporizador (L/min)	8,75	8,75	8,75
Taxa de alimentação de ar para vaporizador (L/min)	1,56	1,56	1,56
Temperatura de coluna para alimentar vapor (°C)	176	175	175
Temperatura de alimentação para gaxeta (°C)	106	106	96
Temperatura de re-evaporador (°C)	87	88	89
Temperatura da parte superior (°C)	66	66	65
Temperatura de condensador parcial (°C)	52	52	53
Temperatura de refluxo (°C)	52	52	53
Taxa de fluxo de refluxo (mL/min)	1,7	1,7	1,6

*O inibidor é 1% de 4-hidroxi TEMPO e 0,1% de $Mn(OAC)_4$ numa solução aquosa.

As composições de corrente para os três escoamentos de balanço de massa são mostradas nas Tabelas 4B-E.

5 Tabela 4B. Composições de corrente de alimentação

Escoamento	7	8	9
% de ácido acrílico	67,7	68,2	67,4
% de ácido acético	4	3,9	4,3
% de água	26,7	26,4	26,8
ppm de 4-hidroxi TEMPO	400	400	400
ppm de Mn(II)	8	8	8

Tabela 4C. Composições de corrente de alimentação para topo de gaxeta

Escoamento	7	8	9
% de ácido acrílico	71,6	72,5	72,6
% de ácido acético	22,1	21,3	21,4
% de água	6,3	6,2	6
ppm de 4-hidroxi TEMPO	200	200	200
ppm de Mn(II)	8	8	8

Tabela 4D. Composições de corrente superior

Escoamento	7	8	9
% de ácido acrílico	5,3	5,7	5
% de ácido acético	13	14,1	14,8
% de água	81,7	80,2	79,5

Tabela 4E. Composições de corrente residual

Escoamento	7	8	9
% de ácido acrílico	78,7	77,8	78,9
% de ácido acético	16,3	16,6	15,9
% de água	5	5,6	5,2

- 10 Exemplo 5: Desidratador e colunas de acabamento acopladas
 A coluna de desidratador em escala laboratorial e a
 coluna de acabamento de corrente lateral de líquido em
 escala laboratorial descritas acima são acopladas levando
 a corrente de produto residual da coluna de desidratador
 15 e alimentando-a no topo da coluna de acabamento e levando
 a corrente de produto superior de coluna de acabamento e
 alimentando-a no topo da seção de gaxeta da coluna d
 desidratador. Nos escoamentos 10 e 11 usa-se um tanque de
 compensação de 2 horas entre as duas colunas e para o
 20 escoamento 12 não se usa o recipiente de compensação
 (isto é, as correntes alimentadas diretamente de uma

coluna na outra coluna). Os parâmetros operacionais para três escoamentos de balanço de massa de 30 minutos são informados na tabela 5A.

Tabela 5A. Parâmetros operacionais

Escoamento	10	11	12
Alimentação de vaporizador desidratador (g)	118	118	117
Alimentação de desidratador para topo de gaxeta (g)	248	249	247
Produto superior de desidratador (g)	34	34	34
Produto residual de desidratador (g)	325	325	325
Taxa de recirculação de re-evaporador desidratador (mL/min)	8,2	8,2	4,1
Taxa de alimentação de inibidor desidratador (mL/min)*	0,1	0,1	0,1
Taxa de alimentação de N ₂ de desidratador para vaporizador (L/min)	8,75	8,75	8,75
Taxa de alimentação de ar de desidratador para vaporizador (L/min)	1,56	1,56	1,56
Temperatura de alimentação de vapor de desidratador para coluna (°C)	175	176	174
Temperatura de alimentação de desidratador para gaxeta (°C)	105	107	105
Temp. de re-evaporador desidratador (°C)	84	90	90
Temperatura da parte superior de desidratador (°C)	65	65	65
Temperatura de condensador parcial de desidratador (°C)	51	52	50,5
Temperatura de refluxo de desidratador (°C)	51	52	62
Taxa de fluxo de refluxo de desidratador (mL/min)	1,7	1,7	1,8
Alimentação de acabamento para topo de torre (g)	324	324	325
Produto superior de acabamento (g)	246	248	247
Produto de corrente lateral de líquido de acabamento (g)	57	57	57
Produto residual de acabamento (g)	21	21	21
Temperatura de alimentação de acabamento (°C)	68	68	68
Temperatura de vapor superior de acabamento (°C)	72	71	71
Temperatura de re-evaporador de acabamento (°C)	98	98	94
Pressão superior de acabamento (torr)	110	110	110
Injeção de ar de acabamento no re-evaporador (cm ³ /min)	10,2	10,2	10,2
Inibidor receptor superior de acabamento (mL/min)**	0,1	0,1	

*O inibidor é 2% de 4-hidroxi TEMPO e 0,2% de $\text{Mn}(\text{OAC})_4$ numa solução aquosa.

** Solução de inibidor é 2% de 4-hidroxi TEMPO e 0,2% de $\text{Mn}(\text{OAC})_4$ em ácido acrílico.

- 5 As composições de produto e corrente para os três escoamentos de balanço de massa são mostradas nas Tabelas 5B-I.

Tabela 5B. Composições de corrente de alimentação de desidratador para vaporizador

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	67,7	67,6	67,6
% de ácido acético	3,9	4,4	4,3
% de água	26,9	26,6	26,6
% de ácido maleico	0,54	0,49	0,46
% de formaldeído	1,02	0,9	0,97
ppm de 4-hidroxi TEMPO	400	400	400
ppm de $\text{Mn}(\text{II})$	8	8	8

- 10 Tabela 5C. Composições de corrente de alimentação de desidratador para topo de gaxeta

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	74,8	75,1	69,8
% de ácido acético	18,2	17,2	21,6
% de água	6,8	7,5	8,4
% de ácido maleico	0,02	0,001	0
% de formaldeído	0,18	0,19	0,19
ppm de 4-hidroxi TEMPO	~200	~200	~200
ppm de $\text{Mn}(\text{II})$	~4	~4	~4

Tabela 5D. Composições de corrente superior de desidratador

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	6,2	6,5	5,7
% de ácido acético	10,1	8,6	9,9
% de água	82,9	84,5	84,2
% de ácido maleico	0	0	0
% de formaldeído	0,75	0,37	0,83

Tabela 5E. Composições de corrente residual de desidratador

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	78,7	79,7	77
% de ácido acético	14,8	14,2	15,8
% de água	6,3	5,9	6,3
% de ácido maleico	0,07	0,07	0,06
% de formaldeído	0,15	0,17	0,15
ppm de 4-hidroxi TEMPO	~200	~200	~200
ppm de Mn(II)	~8	~8	~8

Tabela 5F. Composições de alimentação de acabamento

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	80,8	78,9	77
% de ácido acético	14,1	14,7	15,8
% de água	4,9	6,2	6,3
% de ácido maleico	0,06	0,06	0,06
% de formaldeído	0,14	0,16	0,15
ppm de 4-hidroxi TEMPO	~400	~400	~400
ppm de Mn(II)	~8	~8	~8

Tabela 5G. Composições de produto superior de acabamento

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	73,7	76,6	69,8
% de ácido acético	18,8	16,2	21,6
% de água	7,3	7,1	8,4
% de ácido maleico	0	0	0
% de formaldeído	0,18	0,07	0,19
ppm de 4-hidroxi TEMPO	~200	~200	~200
ppm de Mn(II)	~4	~4	~4

5 Tabela 5H. Composições de corrente lateral de líquido de acabamento

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	99,9	99,9	99,9
% de ácido acético	0,08	0,04	0,09
% de água	0,004	0,003	0,006
% de ácido maleico	0,05	0,05	0,06
% de formaldeído	0,002	0,002	0,002
ppm de 4-hidroxi TEMPO	~300	~300	~300
ppm de Mn(II)	~6	~6	~6

Tabela 5I. Composições de produto residual de acabamento

Escoamento	10	11	12
% de ácido acrílico	81,6	83,6	86,8
% de ácido acético	0,02	0,03	0,02
% de água	0,004	0,005	0,006
% de ácido maleico	0,5	0,52	0,28
% de formaldeído	0,004	0,005	0,004
ppm de 4-hidroxi TEMPO	~2500	~2500	~2500
ppm de Mn(II)	~50	~50	~50

Embora a invenção esteja descrita acima em detalhes consideráveis, estes detalhes têm propósitos ilustrativos. Muitas variações e modificações podem ser feitas na invenção sem se afastar do espírito e da abrangência descritos nas reivindicações seguintes. Todas as publicações acima identificadas, especificamente incluindo todas as patentes U.S., pedidos de patente permitidos, e pedidos de patente U.S. publicados, aqui se incorporam totalmente por referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a recuperação de ácido (met)acrílico sem o uso de um solvente azeotrópico, caracterizado pelo fato de compreender: (A) resfriar uma mistura reagente gasosa compreendendo ácido (met)acrílico, a mistura obtida da oxidação em fase gasosa de pelo menos um precursor de ácido (met)acrílico; (B) desidratar a mistura gasosa resfriada numa coluna de desidratação para produzir uma corrente situada na parte de cima da coluna de desidratação e uma corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação; (C) condensar pelo menos parcialmente a corrente situada na parte de cima da coluna de desidratação para formar um condensado, e retornar pelo menos uma porção do condensado para a coluna de desidratação como refluxo; (D) dividir a corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação em pelo menos primeira e segunda correntes situadas na parte de baixo da coluna de desidratação, e passar pelo menos uma porção de uma das primeira e segunda correntes situadas na parte de baixo da coluna de desidratação para um aquecedor/re-evaporador de coluna de desidratação e passar pelo menos uma porção da outra corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação para a metade superior de uma segunda coluna; (E) submeter a porção da corrente situada na parte de baixo passada para a segunda coluna à destilação dentro da segunda coluna para produzir pelo menos uma segunda corrente situada na parte de cima da coluna e uma segunda corrente situada na parte de baixo da coluna compreendendo componentes pesados; (F) condensar pelo menos parcialmente a segunda corrente situada na parte de cima da coluna para formar um segundo condensado situado na parte de cima, e passar pelo menos uma porção do segundo condensado situado na parte de cima para o aquecedor/re-evaporador de coluna de desidratação; e (G) passar pelo menos uma porção da segunda corrente situada na parte de baixo da coluna para um segundo aquecedor/re-

evaporador de coluna.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda recuperar uma corrente de produto de extração lateral da segunda
5 coluna.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da corrente de produto de extração lateral ser recuperada como um líquido.
- 10 4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da corrente de produto de extração lateral ser recuperada como um vapor.
- 15 5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a corrente de produto de extração lateral e a corrente situada na parte de baixo serem recuperadas numa razão ponderal de corrente lateral para corrente situada na parte de baixo de 5:95 a 95:5.
- 20 6. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de os componentes pesados de pelo menos uma porção da segunda corrente situada na parte de baixo da coluna sofrerem craqueamento para produzir ácido (met)acrílico.
- 25 7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a segunda coluna ser operada abaixo da pressão atmosférica.
- 30 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a coluna de desidratação ser operada numa pressão pelo menos atmosférica e não exceder a pressão da mistura reagente gasosa antes dela ser resfriada.
- 35 9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação ter uma temperatura que não ultrapasse 120°C.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a temperatura no topo da

coluna de desidratação ser de pelo menos 40°C.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a mistura reagente gasosa ser resfriada no interior da coluna de desidratação.

5 12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a mistura reagente gasosa ser resfriada pelo menos parcialmente dentro de um aparelho de contato vapor/líquido separado da coluna de desidratação.

10 13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a mistura reagente gasosa ser resfriada pelo contato direto da mistura com líquido do aquecedor/re-evaporador de coluna de desidratação.

15 14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da corrente situada na parte de baixo da coluna de desidratação que passa para a segunda coluna passar através de um tanque de compensação antes de entrar na segunda coluna.

20 15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da segunda corrente situada na parte de baixo da coluna passar para uma unidade de produção de ésteres acrilatos.

25 16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda a adição na coluna de desidratação de um conjunto inibidor para inibir a polimerização de ácido (met)acrílico enquanto dentro da coluna de desidratação.

30 17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de o conjunto inibidor compreender 4-hidroxi TEMPO e íons de manganês solúveis.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de o ácido (met)acrílico ser ácido acrílico.

35 19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da outra corrente situada na parte de baixo da coluna de

desidratação passar para o topo da segunda coluna.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de os componentes pesados sofrerem craqueamento dentro de um craqueador de dímero.

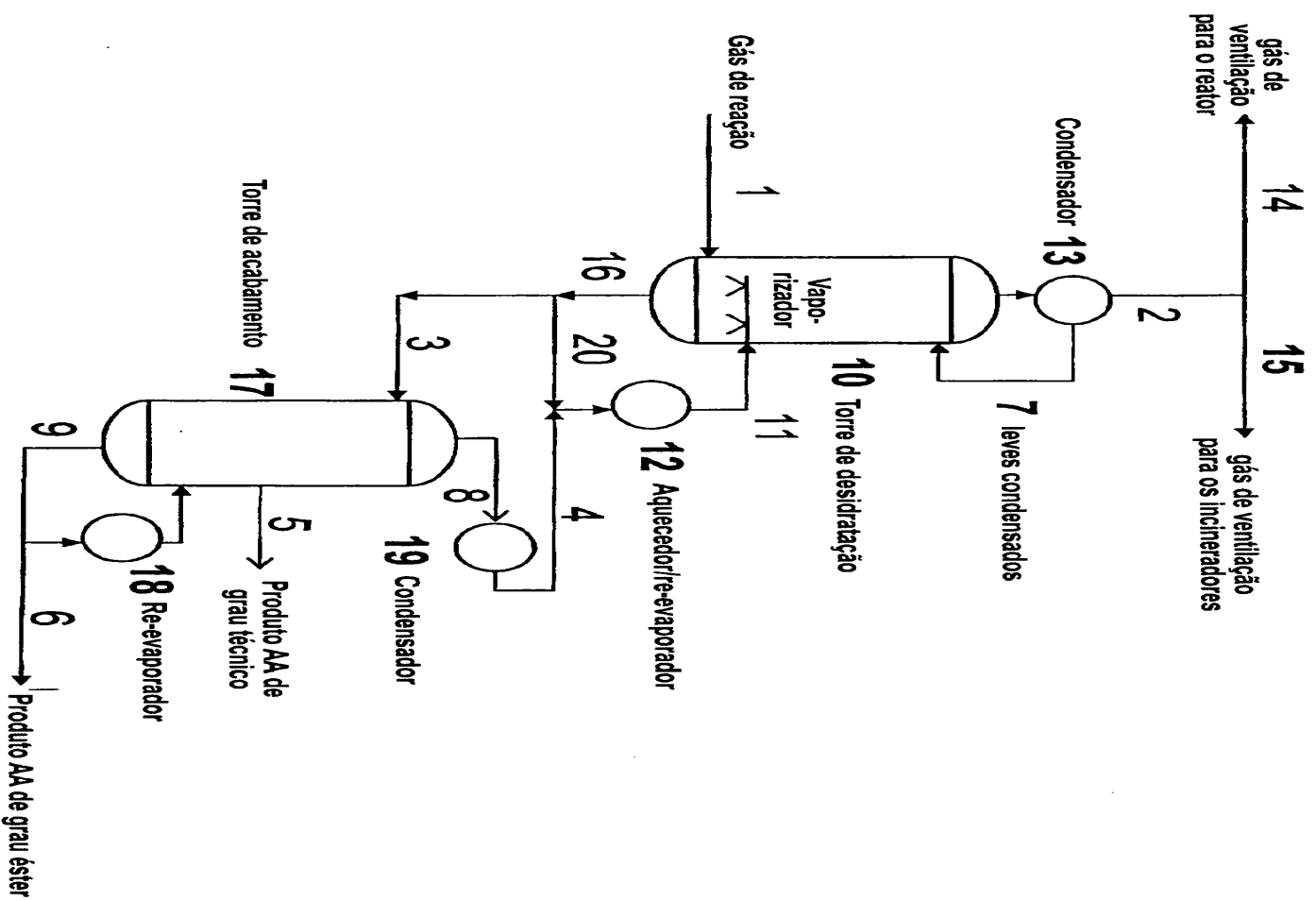


FIG.1

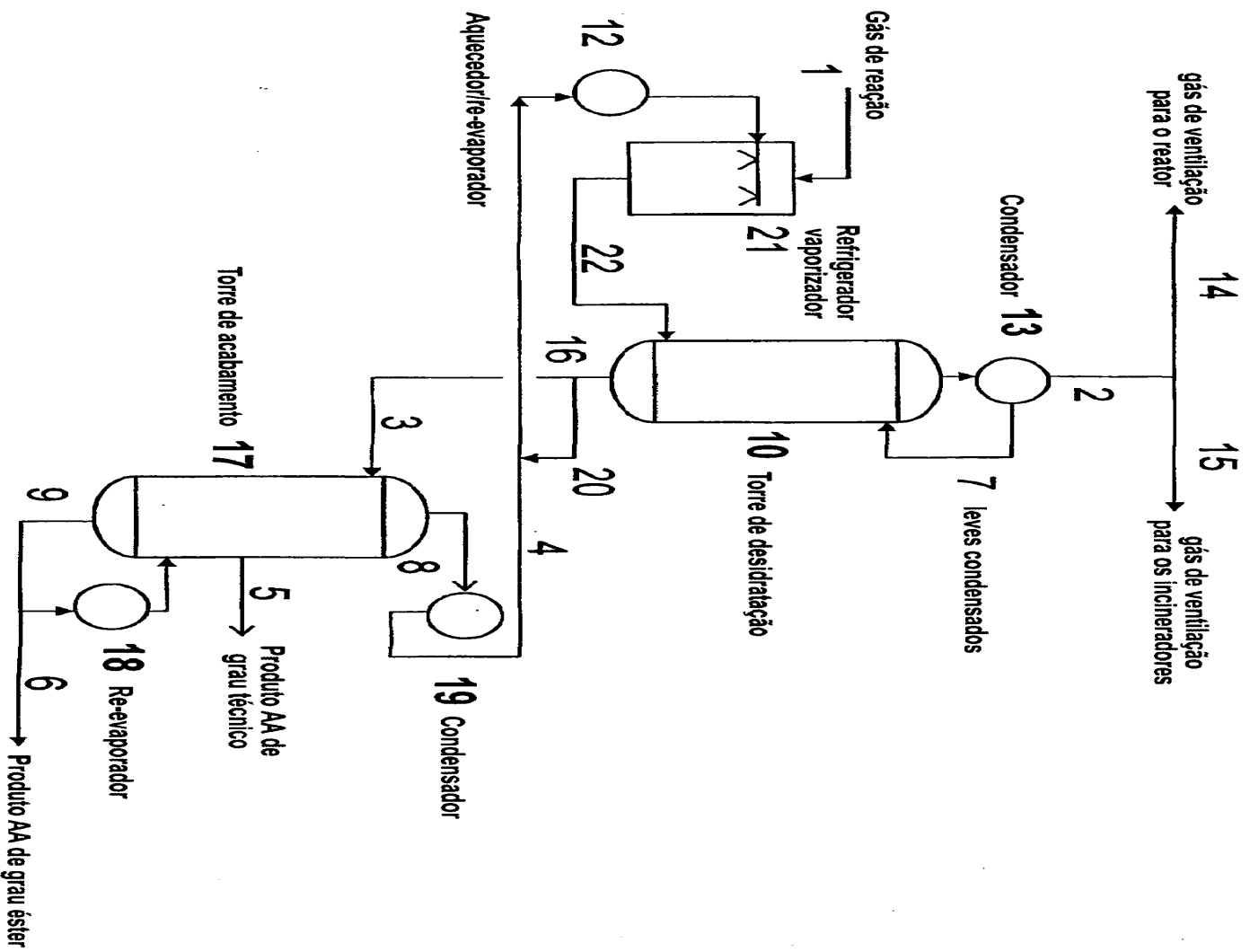


FIG2

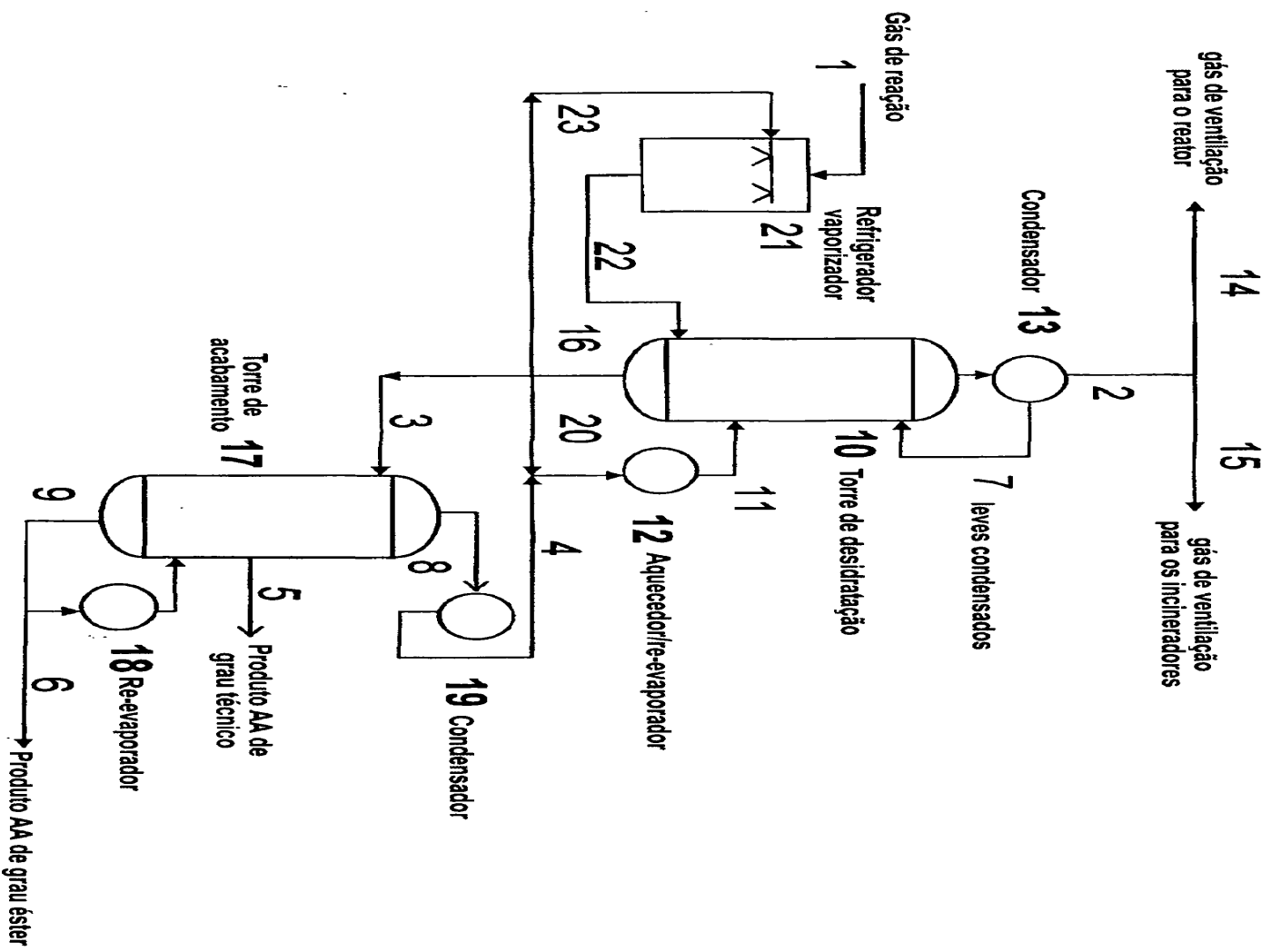


FIG.3

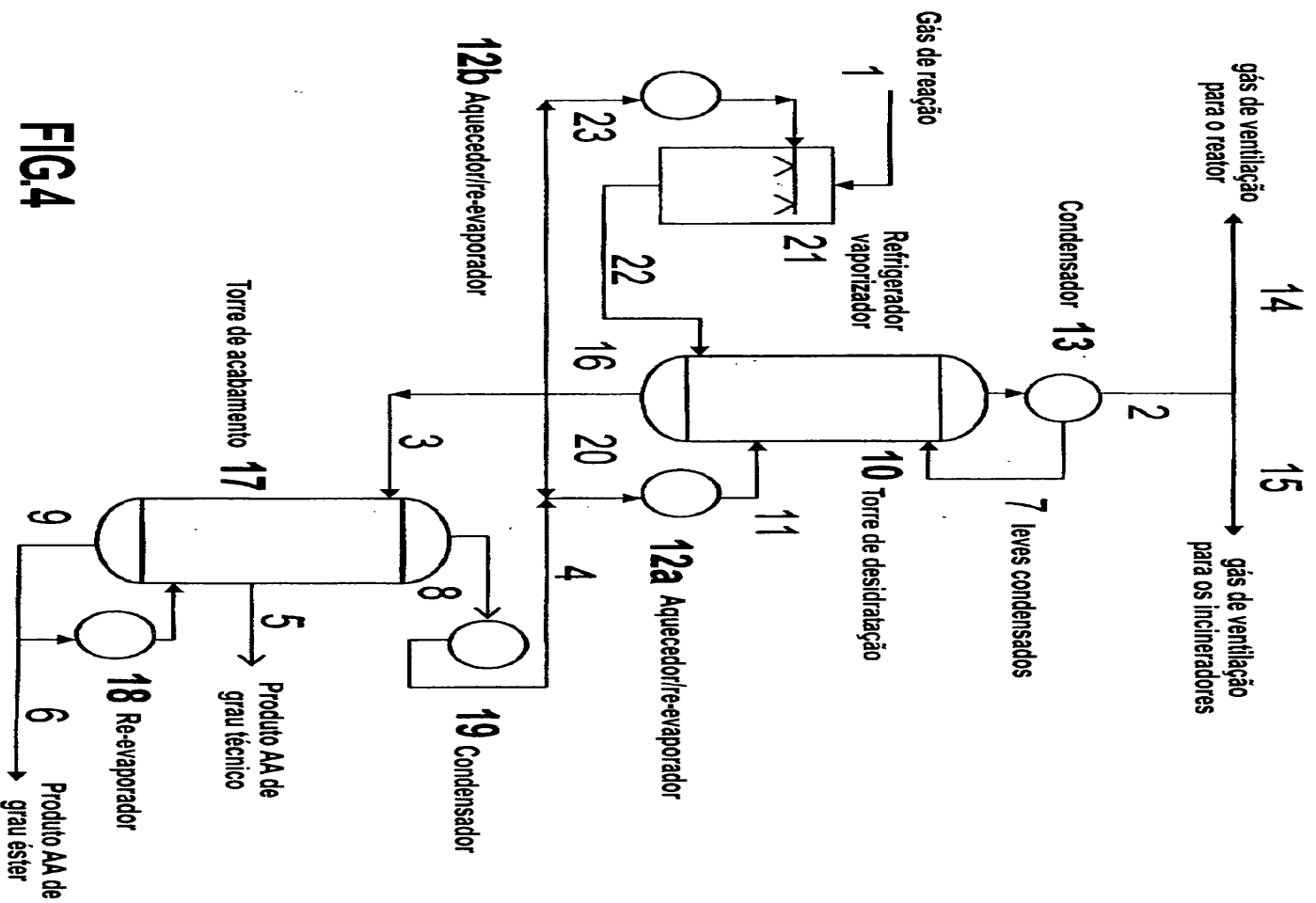


FIG.4

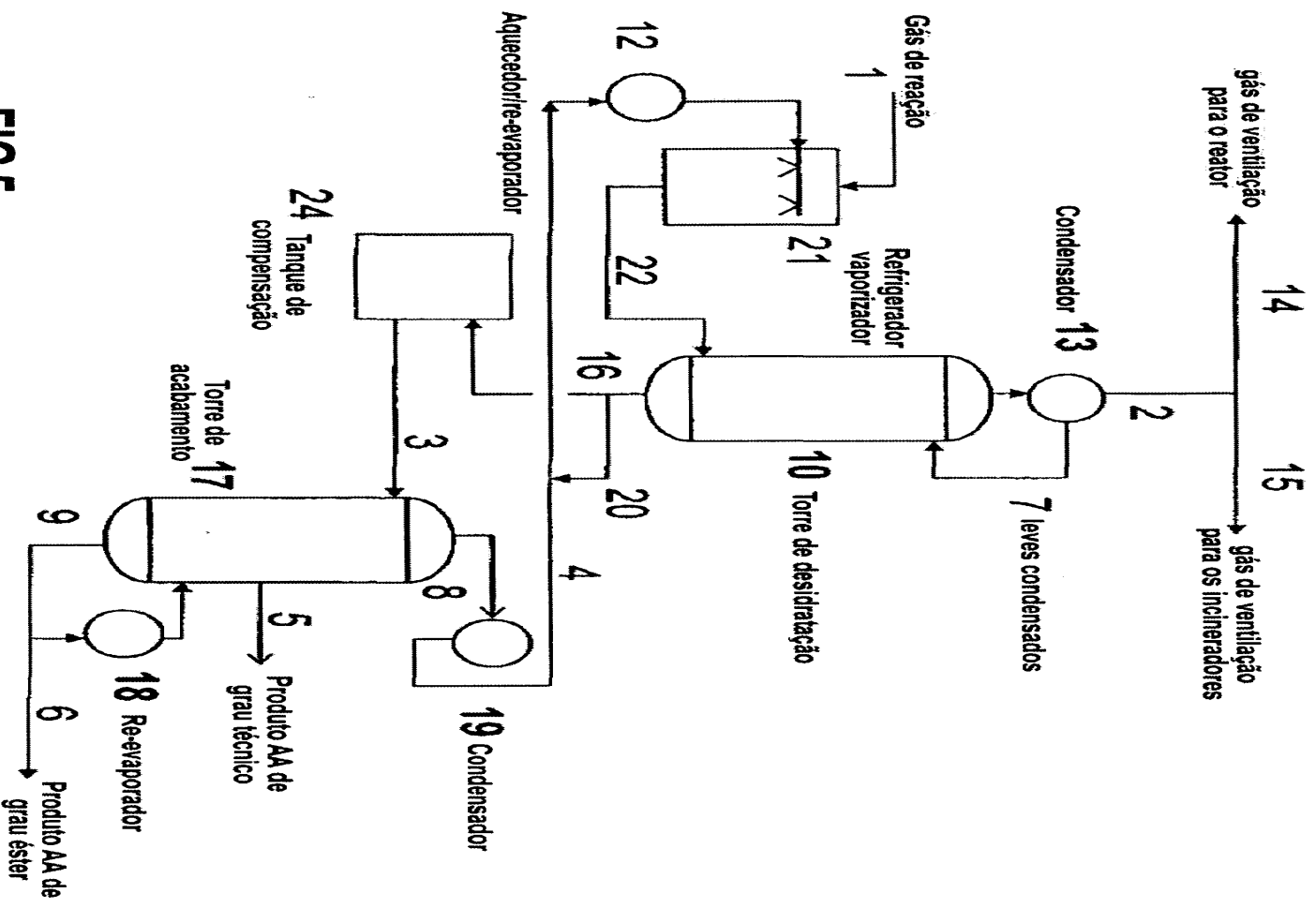


FIG.5