



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

**(11) PI 0608502-4 B1**

**(22) Data do Depósito:** 20/03/2006

**(45) Data de Concessão:** 12/04/2016

**(RPI 2362)**



---

**(54) Título:** PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS

**(51) Int.Cl.:** C07C 51/265; B01D 3/00; B01D 3/14; C07C 63/15; C07C 63/00

**(30) Prioridade Unionista:** 21/03/2005 US 60/663,792

**(73) Titular(es):** BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.

**(72) Inventor(es):** THOMAS M. BARTOS

## **PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS**

### **Campo da Invenção**

Esta invenção refere-se a processo e equipamento para a fabricação de formas puras de ácidos carboxílicos aromáticos pela oxidação de um material de alimentação aromático a um produto impuro, cru, em uma mistura de reação em fase líquida e purificação das formas impuras de ácido carboxílico aromático, com tratamento dos gases liberados a partir da oxidação da fase líquida para recuperar um líquido contendo água e uso do líquido contendo água recuperada dos gases liberados da oxidação na purificação do ácido carboxílico aromático impuro.

### **Antecedentes da Invenção**

O ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos são largamente usados na fabricação de poliésteres, comumente por reação com componentes contendo etileno glicol, alquilenoglicóis superiores ou combinações dos mesmos, para conversão em fibra, filme, containeres, garrafas e outros materiais de embalagem e artigos moldados.

Na prática comercial, os ácidos carboxílicos aromáticos são comumente feitos por oxidação em fase líquida em um solvente de ácido acético aquoso de alimentações de benzenos e naftalenos metil substituídos, nos quais as posições dos substituintes metil correspondem às posições dos grupos carboxilas no produto ácido carboxílico aromático pretendido, com ar ou outra fonte de oxigênio, a qual normalmente é gasosa; na presença de um catalisador promotor de bromo contendo cobalto e manganês. A oxidação é exotérmica e produz ácido carboxílico aromático junto com subprodutos, incluindo produtos de oxidação parcial ou intermediária da alimentação aromática, e produtos de reação do ácido acético, tais como metanol, acetato de metila e brometo de

metila. É também gerada água como subproduto. O ácido carboxílico aromático, tipicamente acompanhado de subprodutos de oxidação da alimentação é comumente formado dissolvido ou como sólidos suspensos na mistura de reação da fase líquida e são comumente recuperados por  
5 cristalização e técnicas de separação sólido-líquido. A reação de oxidação exotérmica é comumente conduzida em um vaso de reação apropriado a elevada temperatura e pressão. Uma mistura de reação de fase líquida é mantida no vaso e a fase vapor formada como resultado da oxidação exotérmica é evaporada da fase líquida e removida do reator para contro-  
10 lar a temperatura de reação. A fase vapor compreende vapor de água, solvente da reação ácido acético vaporizado, gás oxigênio não consumido na oxidação, subprodutos gasosos tais como metanol, brometo de metila e acetato de metila, óxidos de carbono e, quando a fonte de oxigênio para o processo é ar ou outra mistura gasosa contendo oxigênio, também  
15 nitrogênio, óxidos de carbono e outros componentes inertes gasosos da fonte de gás.

Os ácidos carboxílicos aromáticos em formas puras são frequentemente empregados para a fabricação de poliésteres de aplicações importantes, tais como fibras e garrafas, em razão das impurezas, tais como  
20 subprodutos gerados de alimentações aromáticas em tais processos de oxidação e mais geralmente, várias espécies aromáticas carbonil-substituídas, são conhecidas de causar ou estarem correlacionadas com a formação de cor em poliésteres feitos dos ácidos e, por sua vez, cores diferentes das esperadas em produtos convertidos em poliésteres. As  
25 formas puras de ácidos carboxílicos aromáticos com reduzidos níveis de impurezas podem ser feitas pela oxidação adicional de produtos crus da oxidação em fase líquida como descrita acima, mas, em um ou mais níveis progressivamente mais baixos de temperatura e oxigênio e durante a cristalização para recuperar os produtos de oxidação, para conversão

dos produtos da oxidação parcial da alimentação para os produtos ácidos pretendidos, tal como conhecido a partir das Patentes US 4.877.900; US 4.772.748 e US 4.286.101. As formas puras de ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos com baixos teores de impurezas, tal como um ácido tereftálico purificado ou "PTA", são feitas ao se hidrogenar cataliticamente formas menos puras de ácidos, tal como um produto cru contendo ácido carboxílico aromático e subprodutos gerados pela oxidação em fase líquida da alimentação aromática, em solução à elevada temperatura e pressão usando um catalisador de metal nobre. Na prática comercial, a oxidação em fase líquida de materiais de carga alquil aromática para ácido carboxílico aromático cru e a purificação do produto cru são processos integrados contínuos nos quais o produto cru da oxidação em fase líquida é usado como material de partida para purificação.

A fase vapor gerada de alta temperatura e pressão pela oxidação em fase líquida em tais processos é uma fonte potencialmente valiosa de recuperação de solvente da reação ácido acético, material de alimentação não reagido, subprodutos de reação e energia; todavia, seu teor substancial de água, alta temperatura e pressão e natureza corrosiva devido aos componentes tais como brometo de metila gasoso, solvente ácido acético e água colocam desafios técnicos e econômicos para separar e recuperar componentes dos gases liberados para reciclo e recuperação de seu conteúdo energético. Ainda, mesmo quantidades menores de impurezas que permanecem não separadas nas correntes do processo de recuperação podem prevenir o reuso de correntes recuperadas se impurezas adversamente afetam outros aspectos do processo ou qualidade do produto. Como descrito na Patente US 5.200.557, por exemplo, ácidos monocarboxílicos adversamente afetam os catalisadores de hidrogenação usados nos processos de purificação, com níveis de resíduos de ácido acético ainda mais baixos de tais como presentes nos produtos de ácidos

carboxílico aromáticos recuperados dos líquidos da reação de oxidação sendo considerados detrimenais.

A especificação da patente Britânica 1.373.230, patente Americana nº 5.304.676; 5.723.656; 6.143.925; 6.504.051, especificação da patente 5 Européia 0 498 591 B1 e aplicação internacional WO 97/27168 descrevem processos para a fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos pela oxidação em fase líquida de materiais de alimentação aromáticos no qual o gás liberado a alta pressão é removido da oxidação e tratado para recuperar e reciclar partes de componentes dos mesmos e, em alguns 10 casos, recuperação de energia. A água recuperada dos gases liberados da oxidação a alta pressão destes processos é geralmente retornada para a oxidação com o ácido acético condensado dos gases liberados, reciclada das separações dos gases liberados para uso como refluxo ou colocada nas correntes de purga de líquido. A água condensada dos gases libera- 15 dos da oxidação e então purificada por destilação é usada para lavar um precipitado de ácido tereftálico purificado de acordo com as realizações da Patente US 5.304.676 e a água tratada condensada de um gás a baixa pressão, expandido após a separação do ácido monocarboxílico e vapores de água em um gás liberado da oxidação ao alta pressão na oxidação 20 catalítica de um gás resultante à alta pressão contendo vapor de água para remover impurezas orgânicas pela conversão a água e óxidos de carbono e expansão do gás resultante para recuperar energia é usada como um solvente de cristalização para o ácido tereftálico purificado de acordo com as realizações da Patente US 5.723.656. Todavia, nenhum 25 dos processos usa líquido condensado de um gás liberado a alta pressão de uma oxidação em fase líquida como solvente ou outro líquido contendo água na purificação de ácidos carboxílicos aromáticos impuros. Ainda, recuperações de materiais e energia de gases liberados em tais processos são frequentemente efetuadas à custa um do outro, por exemplo, devido

à perda do teor de energia no resfriamento ou despressurização para recuperar materiais, queima de materiais para controlar emissões atmosféricas e outras perdas do solvente de oxidação, alimentações e intermediários resultantes se a fase vapor a alta temperatura e pressão resultante da oxidação não é resfriada nem despressurizada para remoção desses materiais. As impurezas permanecendo nas correntes de reciclo podem descontrolar a operação do processo e impactar na qualidade do produto. A adição de equipamento e etapas de processo na recuperação de materiais, energia ou ambos pode adicionar complexidades no processo e limitar ou impedir a utilidade prática dos mesmos se eles adicionam custos que são maiores que as economias de materiais e energia.

Os impactos na perda de energia e materiais são quantificados pela escala das operações de processo. Em plantas de fabricação em escala comercial em nível mundial com capacidades anuais de 500.000 a 1.000.000 ou mais de toneladas de produto, mesmo porcentagens fracionais ou centenas de partes por milhão de alimentação e perda de solvente ou conversão a subprodutos indesejáveis e não úteis, pequenas ineficiências na recuperação de energia e adições incrementais ao tratamento de água no efluente se traduz em perda práticas de materiais significativas, aumento do consumo de combustível ou eletricidade e processamento adicional, bem como eficiências e economia de processo imprevisíveis devido às diferenças e variações nos custos de energia, materiais e requerimentos para tratamento de emissões e efluentes gasosos e líquidos.

25

### **Sumário da Invenção**

A invenção fornece um processo e equipamento os quais fornecem ou permitem a fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos em formas puras com recuperação e reuso de materiais melhorados, recuperação de energia ou ambos e, em particular, recuperação de líquido condensado

contendo água de gás liberado a alta pressão de uma oxidação em fase líquida de materiais de alimentação aromáticos para uso na purificação do produto ácido carboxílico aromático da oxidação em fase líquida ou outras formas impuras de ácido carboxílico aromático.

5           Entre os importantes aspectos da invenção está a descoberta de que uma fase vapor a alta pressão gerada como gás liberado ou situada na parte superior na oxidação em fase líquida de materiais de alimentação aromáticos em ácidos carboxílicos aromáticos podem ser tratados para remoção substancial do solvente da reação da mesma em uma  
10 corrente líquida, enquanto um gás a alta pressão resultante da separação contendo vapor e usualmente também contendo um ou mais de componentes não condensáveis do gás liberado da reação de oxidação, material de alimentação aromático não reagido e reação de subprodutos e pelo menos substancialmente livre de solvente ácido monocarboxílico, pode  
15 ser processado praticamente e eficientemente a alta pressão para recuperar um líquido que compreende água e é substancialmente livre de impurezas orgânicas da oxidação, e é apropriada, sem necessidade adicional de tratamento, para uso como solvente ou outro líquido de processo contendo água nos processos de purificação de ácidos carboxílicos aromáticos impuros. O líquido condensado recuperado de uma  
20 corrente situada na parte superior gasosa a alta pressão resultante da separação de uma fase vapor a alta pressão da oxidação em fase líquida em um líquido solvente rico em ácido monocarboxílico e um gás a alta pressão contendo água pode substituir em todo ou em parte fontes de  
25 água desmineralizada ou outra água purificada usada nos processos de purificação conhecidos. Um ou mais alimentações e subprodutos da oxidação em fase líquida, incluindo subprodutos do material de alimentação aromático e do solvente ácido monocarboxílico para oxidação, pode também ser recuperada de acordo com as realizações da invenção. A fase

vapor a alta pressão da oxidação em fase líquida também representa uma fonte de energia recuperável e o tratamento daquela fase vapor de acordo com as realizações da invenção permite a recuperação de energia da mesma ou dos gases pressurizados derivados da mesma. A energia pode ser recuperada na forma de calor, na forma de trabalho ou ambas. Em algumas realizações, em adição ao fornecimento de líquido contendo água apropriada para uso na purificação, por exemplo, como solvente para purificação da solução de reação ou cristalização ou recristalização na recuperação de formas puras do produto ou como líquidos de descarga de água ou de selagem, e outros benefícios notados acima, a invenção pode conter uma flexibilidade surpreendente na fabricação de uma faixa de formas puras de ácidos carboxílicos aromáticos.

Em processos integrados para a fabricação de formas puras de ácidos carboxílicos aromáticos compreendendo a oxidação de material de alimentação aromático em uma mistura de reação em fase líquida para um produto cru contendo ácido carboxílico aromático e subprodutos de oxidação do material de alimentação, e purificação do produto cru pela hidrogenação de uma solução do mesmo em um líquido contendo água, a invenção pode eliminar ou reduzir as solicitações de água desmineralizada ou água pura de outras fontes e fornecer o balanço entre água gerada na oxidação em fase líquida e água consumida na purificação não alcançada, e substancialmente melhorada, sobre os processos conhecidos.

O líquido contendo água que é recuperado da fase vapor a alta pressão resultante da oxidação em fase líquida de materiais de alimentação aromáticos a ácidos carboxílicos aromáticos e usado na purificação de ácido carboxílico aromático impuro, de acordo com a invenção, é recuperado de um gás pressurizado restante após substancial separação do solvente ácido monocarboxílico e água em um gás liberado a alta pressão da oxidação em fase líquida pela condensação do gás pressuriza-

do, preferivelmente de forma que um gás não condensado permaneça após a condensação. Em uma realização preferida da invenção, o líquido condensado contendo água e substancialmente livre de solvente ácido monocarboxílico é recuperado pela condensação do gás pressurizado pela  
5 troca de calor indireta para gerar vapor e outro fluido de troca de calor aquecido útil nas outras etapas ou processos. Um gás de exaustão remanescente após a condensação está sob pressão e tipicamente compreende componentes não condensáveis do gás liberado da reação de oxidação. Ele pode também incluir menores quantidades de material de  
10 alimentação aromático e subprodutos de solvente gerados na oxidação em fase líquida que passam na parte superior da oxidação a alta pressão. O gás de exaustão do condensador, embora normalmente sob pressão menor do que a do gás liberado da oxidação em fase líquida, entretanto está sob alta pressão e tem um teor substancial de energia. De acordo, a  
15 invenção em algumas realizações fornece a recuperação de energia do gás de exaustão do condensador pressurizado. A energia pode ser recuperada como calor, trabalho ou uma combinação dos mesmos.

Em algumas realizações, a invenção também pode fornecer recuperações melhoradas e reuso de solvente ácido monocarboxílico para a  
20 oxidação em fase líquida. Em adição à substancial separação de um líquido rico em solvente de um dispositivo de gás liberado da reação de oxidação e apropriadamente do líquido rico em solvente para retorno ou uso na oxidação, o processo inventado inclui realizações que compreendem direcionar para a separação como refluxo um líquido contendo um  
25 licor-mãe da purificação restante após a recuperação de um produto ácido carboxílico aromático purificado de uma solução de reação de purificação. Em tais realizações, não apenas os subprodutos de oxidação, por exemplo, os intermediários de oxidação carboxibenzoaldeído e ácido tolúico conversíveis a ácido tereftálico e isoftálico como produtos de

ácidos aromáticos desejados, mas também solvente ácido monocarboxílico, tal como resíduos de solvente nos produtos ácido carboxílico aromáticos impuros usados para formar soluções de purificação, ou menor quantidades de solvente restantes no condensado líquido contendo água condensada a partir do gás pressurizado da separação, pode ser retornado para a oxidação.

Recuperações de solvente ácido monocarboxílico, produtos de reação do mesmo gerados na oxidação em fase líquida, material de alimentação aromático não reagido da oxidação ou combinações dos mesmos presentes na fase vapor a alta pressão da oxidação e carregados para um gás pressurizado permanecendo após substancial separação do solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor são ainda melhoradas de acordo com outras realizações nas quais o gás pressurizado é condensado para recuperar líquido contendo água enquanto saindo um gás de exaustão de condensador a alta pressão resfriado para uma temperatura na qual um ou mais agentes de depuração é efetivo 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 e, em uma realização adicional, uma corrente contendo materiais de alimentação, subprodutos de solvente ou combinações dos mesmos podem ser direcionados para a oxidação em fase líquida.

Em um aspecto, a invenção fornece um equipamento para a fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos. O equipamento permite capacidades melhoradas para a recuperação de energia e para evitar perdas de materiais na operação do processo. Em algumas realizações, o equipamento é configurado para fornecer benefício melhorado pela redução da corrosividade das correntes de gás do processo, de forma que componentes e equipamentos e, em alguns casos, de equipamentos auxiliares ou

outros equipamentos de processo possam ser construídos de metais e ligas com resistência à corrosão moderada, tal como aço inox, aços de baixa liga ou aços duplex, como alternativas aos aços com liga de titânio, níquel e outros metais altamente resistentes à corrosão e mais caros, convencionalmente usados na fabricação de ácido carboxílico aromático.

De forma resumida, o equipamento de acordo com este aspecto da invenção compreende um vaso de reação tendo um respiradouro para remover o vapor situado na parte superior do reator; um dispositivo de separação capaz de substancialmente separar um gás ácido monocarboxílico  $C_{1-8}$  e vapores de água em uma mistura gasosa a alta pressão contendo o ácido monocarboxílico e água em comunicação de fluido com o vaso de reação de forma a receber uma fase vapor a alta pressão removida do vaso de reação; meio de condensação em comunicação de fluido com o dispositivo de separação adaptado para extrair energia do gás a alta pressão pela condensação de pelo menos uma parte do gás a alta pressão e trocando calor com um material de absorção de calor; e meios para direcionar o condensado líquido condensado do gás a alta pressão a pelo menos um vaso de um equipamento para purificar um ácido carboxílico aromático. Um equipamento preferido ainda compreende um expensor em comunicação de fluido com o meio de condensação. Um dispositivo de separação preferido compreende uma ou mais colunas de destilação a alta pressão. Preferivelmente, o condensador é adaptado para condensar tanto pouco quanto cerca de 20% a cerca de 60% de toda ou substancialmente toda, água presente em uma corrente de gás a alta pressão introduzida no condensador. Opcionalmente, o condensador pode ainda ser adaptado para retornar uma parte de condensado líquido condensado de uma corrente de gás situada na parte superior a alta pressão para separação.

De certa maneira em maiores detalhes, o equipamento de acordo

com este aspecto da invenção compreende um vaso de reação calculado para uma primeira pressão e apropriado para oxidação em fase líquida de um material de alimentação aromático com oxigênio gasoso em uma mistura de reação em fase líquida contendo solvente ácido monocarboxílico e água sob condições efetivas para manter uma mistura de reação em fase líquida e gerar uma fase vapor a alta pressão e contendo pelo menos um respiradouro para remoção de uma fase vapor a alta pressão do vaso; um dispositivo de separação calculado para uma segunda pressão a qual não é substancialmente menor do que a primeira pressão e contendo pelo menos uma entrada de gás em comunicação de fluxo com o vaso de reação para receber uma fase vapor a alta pressão removida de pelo menos um respiradouro do vaso de reação, pelo menos uma entrada de líquido para introdução de líquido refluxado ao dispositivo, pelo menos uma saída de gás para remoção de gás pressurizado do dispositivo, pelo menos uma saída de líquido para remoção de uma corrente de líquido do dispositivo e uma zona de fracionamento disposta em uma posição intermediária de pelo menos uma entrada de gás e pelo menos uma saída de gás e capaz de substancialmente separar ácido monocarboxílico solvente e água no gás da fase vapor a alta pressão recebido no dispositivo de forma que uma corrente de líquido contendo ácido monocarboxílico solvente e substancialmente livre de água e um gás a alta pressão contendo água e livre substancialmente de solvente ácido monocarboxílico são formados; meio de condensação contendo pelo menos uma entrada de gás para receber um gás a alta pressão removido de pelo menos uma saída de gás do dispositivo de separação, meio trocador de calor para transferência de calor do gás a alta pressão no meio de condensação para o fluido trocador de calor de tal forma que um líquido condensado é condensado a partir do gás a alta pressão e um fluido trocador de calor em uma temperatura ou pressão aumentada é formado, pelo menos uma

saída para remoção de um gás de exaustão a alta pressão de um meio de condensação, e pelo menos uma saída para remoção do condensado líquido a partir de um meio de condensação; e meio para direcionar o condensado líquido removido de pelo menos uma saída do meio de condensação para pelo menos um vaso de um equipamento de purificação de ácido carboxílico aromático. Tal equipamento é preferivelmente adaptado para uso para efetuar os processos de purificação compreendendo contactar a solução contendo ácido carboxílico aromático e impurezas dissolvidas em um líquido aquoso com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação a elevada temperatura e pressão para formar uma mistura de reação líquida de purificação e recuperação de um produto sólido ácido carboxílico aromático com impurezas reduzidas a partir da mistura de reação de purificação. Um equipamento preferido para fabricação de um ácido carboxílico aromático purificado por tal processo compreende pelo menos um vaso de reação adaptado para contatar uma solução de reação de purificação líquida com hidrogênio a elevada temperatura e pressão na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura de reação líquida de purificação e, com maior preferência, pelo menos um produto recuperado do vaso em comunicação de fluxo com o vaso de reação para receber a mistura de reação líquida de purificação removida do vaso de reação e recuperar da mesma o produto ácido carboxílico aromático sólido com níveis reduzidos de impurezas. Preferivelmente, tal equipamento também inclui um ou mais vasos adicionais tal como para dissolver o ácido carboxílico aromático cru ou impuro em um solvente de reação de purificação, filtração ou outra separação de um ácido carboxílico aromático purificado sólido de um meio líquido e lavagem do produto ácido carboxílico aromático purificado sólido.

O equipamento de acordo com uma realização deste aspecto da invenção pode também incluir um dispositivo de recuperação de energia em comunicação de fluido com o meio de condensação de forma a receber um gás sob pressão que sai do condensador através de pelo menos uma saída de gás. O dispositivo de recuperação de energia compreende pelo menos uma entrada para receber um gás sob pressão e meio para extrair trabalho do gás a alta pressão.

Um outro aspecto da invenção fornece um processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos compreendendo contatar um material de alimentação contendo pelo menos um hidrocarboneto aromático precursor do ácido com oxigênio gasoso na mistura de reação de oxidação em fase líquida contendo solvente ácido monocarboxílico e água e na presença de uma composição catalisadora contendo pelo menos um componente de metal pesado em uma zona de reação a elevada temperatura e pressão efetivas para manter uma mistura de reação de oxidação em fase líquida e formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos da oxidação do precursor hidrocarboneto aromático dissolvido ou suspenso na mistura de reação de oxidação em fase líquida e uma fase vapor a alta pressão contendo solvente ácido monocarboxílico, água e quantidades menores de precursor hidrocarboneto aromático e subprodutos; transferência de uma fase vapor a alta pressão removida da zona de reação para uma zona de separação suprida com líquido refluxado contendo água e capaz de substancialmente separar solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta pressão para formar um líquido solvente rico em ácido monocarboxílico, pobre em água e um gás a alta pressão contendo vapor de água; transferência de um gás a alta pressão contendo vapor de água removido da zona de separação para uma zona de condensação e condensar o gás a alta pressão para formar um condensado líquido contendo água e subs-

tancialmente livre de impurezas orgânicas e um gás de exaustão da zona de condensação sob pressão contendo componentes não condensáveis do gás a alta pressão transferido para a zona de condensação; recuperação da zona de condensação de líquido condensado que compreende água

5 substancialmente livre de impurezas orgânicas e é apropriada sem tratamento adicional para uso como pelo menos um líquido contendo água em um processo de purificação de ácidos carboxílicos aromáticos; e direcionar o condensado líquido contendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas recuperada da zona de condensação para um

10 processo de purificação de ácido carboxílico aromático, pelo menos uma etapa do qual compreende (a) formação de uma solução de reação de purificação contendo ácido carboxílico aromático e impurezas dissolvidas em uma pasta em um líquido contendo água; (b) contatar a solução de reação de purificação contendo ácido carboxílico aromático e impurezas

15 na mistura líquida contendo água a elevada temperatura e pressão com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura de reação líquida de purificação; (c) recuperação do produto purificado sólido contendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzi-

20 contendo o ácido carboxílico aromático e impurezas em um líquido contendo água; e (d) lavar com pelo menos um líquido contendo água um produto ácido carboxílico aromático purificado sólido recuperado de uma mistura de reação líquida de purificação contendo o ácido carboxílico aromático, impurezas e um líquido contendo água; de tal forma que um

25 líquido contendo água em pelo menos uma etapa do processo de purificação compreende o líquido condensado contendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas.

Em outra realização, um processo de fabricação de ácido carboxílico aromático de acordo com a invenção compreende, em etapas, pelo

menos uma etapa de oxidação em fase líquida compreendendo contatar um material de alimentação contendo pelo menos um hidrocarboneto aromático substituído no qual os substituintes são oxidáveis a grupos ácido carboxílico com oxigênio gasoso em uma mistura de reação de oxidação em fase líquida contendo solvente ácido monocarboxílico e água e na presença de uma composição catalisadora contendo pelo menos um componente de metal pesado em uma zona de reação a elevada temperatura e pressão efetiva para manter uma mistura de reação de oxidação em fase líquida e formar um ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos de reação dissolvidos ou suspensos na mistura de reação de oxidação em fase líquida e uma fase vapor de alta pressão contendo água, ácido monocarboxílico, hidrocarboneto aromático substituído não reagido, oxigênio e subprodutos de reação; e pelo menos uma etapa de purificação compreendendo contatar com hidrogênio a elevada temperatura e pressão na presença de um catalisador contendo um metal catalisador de hidrogenação uma solução de reação de purificação contendo um líquido que compreende água e tem dissolvido na mesma ácido carboxílico aromático e impurezas recuperadas da mistura de reação de oxidação em fase líquida de pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida para formar uma mistura de reação de líquido de purificação contendo o ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas dissolvidas em um líquido contendo água; e pelo menos uma etapa de tratamento de gás liberado compreendendo substancialmente a separação do solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta pressão removida da zona de reação em pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida para formar um líquido contendo solvente ácido monocarboxílico e um gás a alta pressão contendo água, material de alimentação não reagido, subprodutos de reação, oxigênio e uma quantidade menor de solvente ácido monocarboxílico e condensando diretamente a

partir do gás a alta pressão um líquido condensado contendo água e substancialmente livre de impurezas orgânicas; e pelo menos uma etapa compreendendo direcionar o líquido condensado contendo água e substancialmente livre de impurezas orgânicas condensadas a partir do gás a

5 alta pressão em pelo menos uma etapa de tratamento do gás liberado para pelo menos uma etapa de purificação de tal forma que um líquido contendo água na etapa de purificação compreende o líquido condensado. Em realizações mais específicas, pelo menos uma etapa de purificação compreende pelo menos uma das seguintes etapas adicionais nas

10 quais o líquido contendo água é usado: (a) uma etapa compreendendo a suspensão ou dissolução em um líquido contendo água de um produto sólido contendo ácido carboxílico aromático e impurezas recuperados da mistura de reação líquida em pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida para formar a solução de reação de purificação; (b) uma etapa

15 compreendendo a formação de uma pasta em um líquido contendo água de um produto sólido contendo o ácido carboxílico aromático e níveis reduzidos de impurezas recuperadas da mistura de reação líquida de purificação; e (c) uma etapa compreendendo a lavagem com um líquido contendo água de um produto sólido contendo o ácido carboxílico aromá-

20 tico com níveis reduzidos de impurezas recuperado da mistura de reação líquida de purificação.

As etapas de oxidação em fase líquida, de purificação e de tratamento de gás liberado do processo de acordo com as realizações da invenção preferivelmente são integradas de tal forma que um produto de

25 oxidação em fase líquida contendo ácido carboxílico aromático e subprodutos e uma fase vapor a alta pressão a partir de uma oxidação em fase líquida única são direcionadas para tratamentos de purificação e do gás liberado, respectivamente, com um líquido condensado de um gás

pressurizado a partir de uma etapa de tratamento de gás liberado sendo direcionado para purificação para uso como um líquido contendo água.

Em outra realização, um processo de acordo com a invenção compreende as etapas de (a) contatar um material de alimentação contendo um precursor hidrocarboneto aromático para o ácido carboxílico aromático e oxigênio gasoso em mistura de reação de oxidação em fase líquida contendo solvente ácido monocarboxílico e água na presença de uma composição catalisadora contendo um componente de metal pesado na zona de reação a elevada temperatura e pressão efetiva para manter uma mistura de reação de oxidação líquida e para formar um ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos de reação dissolvidos ou suspensos na mistura de reação de oxidação em fase líquida e uma fase vapor a alta pressão que compreende ácido monocarboxílico, água, precursor hidrocarboneto aromático não reagido, gás oxigênio, e subprodutos de reação; (b) recuperação da mistura de reação de oxidação em fase líquida de um produto sólido contendo ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos de reação; (c) suspender ou dissolver o produto sólido recuperado da mistura de reação de oxidação em fase líquida contendo ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos de reação em um líquido contendo água, e pelo menos uma parte da qual compreende um líquido condensado recuperado de acordo com a etapa (i); para formar uma solução de reação de purificação; (d) contatar a solução de purificação a elevada temperatura e pressão com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura de reação de purificação líquida; (e) recuperar a partir da mistura de reação de purificação líquida um produto sólido purificado contendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas e um licor-mãe da purificação líquido contendo água e quantidades menores de precursor hidrocarboneto aromático oxidado, derivados

hidrogenados do mesmo ou combinações do mesmo; (f) transferir uma fase vapor a alta pressão da etapa (a) contendo solvente ácido monocarboxílico, vapor de água, material de alimentação não reagido, oxigênio e subprodutos da reação de oxidação em fase líquida para a zona de separação suprida com líquido refluxado e capaz de substancialmente separar o solvente ácido monocarboxílico e água da fase vapor a alta pressão; (g) substancialmente separar o solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta pressão na zona de separação a elevada temperatura e pressão no líquido contendo solvente ácido monocarboxílico e pobre em água e gás a alta pressão substancialmente livre de solvente ácido monocarboxílico contendo água, material de alimentação aromático, subprodutos da etapa de oxidação e um quantidade menor de solvente ácido monocarboxílico; (h) transferir o gás a alta pressão removido da zona de separação para uma zona de condensação e transferir calor entre o gás pressurizado e um fluido trocador de calor para condensar a partir do gás a alta pressão um condensado líquido contendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas e formar um gás de exaustão da zona de condensação a alta pressão; e (i) direcionar pelo menos uma parte do condensado líquido condensado do gás pressurizado na etapa (h) para a etapa (c).

Em realizações mais específicas, uma corrente líquida compreendendo o líquido rico em solvente ácido monocarboxílico a partir da zona de separação é transferida para a zona de reação. Em outras realizações, o resfriamento do gás a alta pressão transferido para a zona de condensação para ser condensado para recuperar condensado líquido contendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas é efetuado pela transferência de calor do gás a alta pressão para o meio trocador de calor para gerar vapor ou outro fluido aquecido sob pressão; o vapor resultante ou fluido aquecido sob pressão pode ser usado para aquecimento de

outras etapas ou processos. O gás de exaustão da zona de condensação após a condensação para recuperar o condensado líquido está sob pressão e compreende componentes não condensáveis da fase vapor a alta pressão removida de uma etapa de oxidação em fase líquida e  
5 direcionada para a separação, e pode também conter traços de solvente ácido monocarboxílico gasoso, água e álcoois e ésteres alifáticos formados por reações paralelas do solvente ácido monocarboxílico como um resultado da oxidação em fase líquida. De acordo, em outras realizações da invenção, o gás de exaustão da zona de condensação pode ser tratado em  
10 uma ou mais etapas adicionais para recuperar materiais de alimentação não reagidos e solvente ou subprodutos de solvente da etapa de oxidação. Alternativamente ou em adição, a energia pode ser recuperada do gás de exaustão de uma zona de condensação substancialmente livre de impurezas orgânicas, tal como pela troca de calor para gerar vapor ou outro  
15 fluido aquecido para o processo ou outro uso pela conversão em energia mecânica tal como por um expensor ou outro dispositivo apropriado.

Em ainda realizações adicionais do processo, pelo menos uma parte do refluxo fornecido para a zona de separação para separação da água e solvente ácido monocarboxílico na fase vapor a alta pressão de uma  
20 reação de oxidação em fase líquida compreende a purificação líquida do licor-mãe a partir da purificação. Nessas modalidades do processo, a purificação do produto sólido recuperado da oxidação em fase líquida preferivelmente compreende uma etapa adicional compreendendo direcionar um líquido compreendendo o licor-mãe da purificação para uma  
25 fonte de líquido introduzido no dispositivo de separação como refluxo.

#### Breve Descrição dos Desenhos

A invenção é descrita com referência aos desenhos, em que:

a **Figura 1** é uma vista esquemática que ilustra as modalidades de um equipamento de acordo com a invenção e útil nos processos inventados; e

a **Figura 2** é um diagrama de fluxo que ilustra um processo de acordo com as realizações preferidas da invenção e integração de um equipamento de acordo com a invenção, tal como na Figura 1, e equipamento usado para a purificação de ácidos carboxílicos aromáticos de acordo com realizações da invenção.

### **Descrição Detalhada**

10 Ácidos carboxílicos aromáticos para os quais a invenção é apropriada incluem espécies mono e policarboxiladas tendo um ou mais anéis aromáticos e os quais podem ser fabricados pela reação de reagentes gasosos e líquidos em um sistema em fase líquida. Exemplos de tais ácidos carboxílicos aromáticos incluem ácido tereftálico, ácido trimésico, 15 ácido trimetílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido benzóico e ácidos naftaleno dicarboxílicos. A invenção é particularmente apropriada para a fabricação de formas puras de ácido tereftálico incluindo ácido tereftálico purificado e os chamados ácidos tereftálicos de média pureza.

Uma etapa de oxidação do processo inventado é uma oxidação em 20 fase líquida que compreende contatar gás oxigênio e um material de alimentação contendo um hidrocarboneto aromático tendo substituintes oxidáveis a grupos ácidos carboxílicos em uma mistura de reação em fase líquida contendo um solvente ácido monocarboxílico e água na presença de uma composição catalisadora contendo pelo menos um componente 25 de metal pesado. A etapa de oxidação é conduzida a elevada temperatura e pressão efetiva para manter uma mistura de reação em fase líquida e formar uma fase vapor a alta temperatura e alta pressão. A oxidação do material de alimentação aromático na etapa de oxidação em fase líquida produz ácido carboxílico aromático, bem como subprodutos da reação,

tais como produtos de oxidação parciais ou intermediários do material de  
alimentação aromático e subprodutos de solvente. A etapa de oxidação  
em fase líquida e as etapas do processo associadas podem ser conduzidas  
como um processo em batelada, um processo contínuo ou um processo  
5 semi-contínuo. A etapa de oxidação pode ser conduzida em um ou mais  
reatores.

Os materiais de alimentação aromáticos apropriados para a oxida-  
ção geralmente compreendem um hidrocarboneto aromático substituído  
em uma ou mais posições, normalmente correspondendo às posições dos  
10 grupos ácidos carboxílicos do ácido carboxílico aromático sendo prepara-  
do, com pelo menos um grupo que é oxidável a um grupo ácido carboxili-  
co. O substituinte ou os substituintes oxidáveis podem ser grupos  
alquila, tais como um grupo metila, etila ou isopropila ou grupos já  
contendo oxigênio, tais como um grupo hidroxialquila, formila ou ceto.  
15 Os substituintes podem ser os mesmos ou diferentes. A parte aromática  
dos compostos da alimentação pode ser um núcleo benzênico ou ela pode  
ser bicíclica ou policíclica, tal como um núcleo naftalênico. O número de  
substituintes oxidáveis na parte aromática do composto da alimentação  
pode ser igual aos números de locais disponíveis na parte aromática, mas  
20 é geralmente menos do que tais locais, preferivelmente 1 a cerca de 4 e,  
com maior preferência, 2. Exemplos de compostos de alimentação úteis,  
que podem ser usados sozinhos ou em combinações, incluem tolueno,  
etilbenzeno e outros benzenos substituídos por alquila, o-xileno, p-xileno,  
m-xileno, tolualdeídos, ácidos toluicos, álcoois alquil benzila, 1-formil-4-  
25 metilbenzeno, 1-hidróximetil-4-metilbenzeno, metilacetofenona, 1,2,4-  
trimetilbenzeno, 1-formil-2,4,-dimetil-benzeno, 1,2,4,5-tetrametil-  
benzeno, naftalenos substituídos por alquil, formil, acil e hidróximetil,  
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-etilnaftaleno e derivados parcialmente oxidados destes compostos.

Para a fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos por oxidação de seus correspondentes precursores hidrocarbonetos aromáticos substituídos, por exemplo, fabricação de ácido benzóico a partir de benzenos mono-substituídos, ácido tereftálico a partir de benzenos para-disubstituídos, ácido ftálico a partir de benzenos orto-disubstituídos e 2,6 ou 2,7 ácidos dicarboxílicos naftalenos a partir de, respectivamente, 2,6- e 2,7- naftalenos disubstituídos, é preferível usar-se materiais de alimentação relativamente puros e, com maior preferência, materiais de alimentação nos quais o teor de precursor correspondente ao ácido pretendido seja pelo menos cerca de 95% em peso e, com maior preferência, pelo menos 98% em peso ou mesmo maior. Uma alimentação de hidrocarboneto aromático preferida para uso na fabricação de ácido tereftálico compreende para-xileno. Um material de alimentação preferido para fabricação de ácido benzóico compreende tolueno.

O solvente para a reação em fase líquida do material de alimentação aromático para produto ácido carboxílico aromático na etapa de oxidação em fase líquida compreende um ácido monocarboxílico de baixo peso molecular, o qual é preferivelmente um ácido monocarboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, por exemplo, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico e ácido benzóico. Os ácidos monocarboxílicos alifáticos inferiores e ácido benzóico são preferidos em razão de serem menos reativos a produtos de reação indesejáveis do que ácidos monocarboxílicos de peso molecular maiores sob condições de reação usadas nas oxidações em fase líquida para ácidos carboxílicos aromáticos e podem aumentar os efeitos catalíticos na oxidação. O ácido acético é o de maior preferência. Os solventes na forma de soluções aquosas dos mesmos, por exemplo, cerca de 80 a cerca de 95% em peso de soluções do ácido são mais comumente

usados em operações comerciais. O etanol e outros materiais co-solventes que oxidam a ácidos monocarboxílicos sob condições de reação de oxidação em fase líquida também podem ser usados sozinhos ou em combinação com ácidos monocarboxílicos com bons resultados. Quando  
5 usando um solvente contendo uma mistura de um ácido monocarboxílico e tal co-solvente, co-solventes oxidáveis para o mesmo monocarboxílico são preferivelmente usados de forma que as etapas de separação não adicionalmente complicadas.

Com respeito a solventes para a oxidação em fase líquida de acordo  
10 com a invenção, a expressão “solvente ácido monocarboxílico” como aqui usado em referência a um componente de várias correntes líquidas ou gasosas se refere a um ácido monocarboxílico tendo a mesma composição química que um ácido monocarboxílico usado com solvente para a oxidação em fase líquida. Esse uso também distingue aquelas composi-  
15 ções químicas de outros ácidos monocarboxílicos que possam estar presentes como subprodutos de oxidação. Como exemplo, quando a mistura de reação em fase líquida para oxidação inclui solvente ácido acético, a expressão “solvente ácido monocarboxílico” refere-se ao ácido acético, mas não a outras espécies de ácido monocarboxílicos tais como  
20 ácido benzóico e ácidos toluicos os quais são subprodutos de oxidação intermediários ou parciais comuns de materiais de alimentação aromáticos usados de acordo com a invenção. Também, como estará claro dentro do contexto, a palavra “solvente” como usada na expressão “solvente ácido monocarboxílico” pode, mas não necessariamente, referir-se à  
25 função de ácido monocarboxílico à qual ele se refere. Assim, novamente como exemplo, “solvente ácido monocarboxílico” descrito como um componente de uma mistura de reação de oxidação em fase líquida está presente como um solvente para a mistura; todavia, “solvente ácido monocarboxílico” descrito como um componente presente em uma fase

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

Catalisadores usados na oxidação líquida compreendem materiais que são efetivos para catalisar a oxidação do material de alimentação aromático a ácido carboxílico aromático. Os catalisadores preferidos são solúveis na mistura de reação em fase líquida usada na oxidação porque catalisadores solúveis promovem o contato entre catalisador, gás oxigênio e materiais de alimentação líquidos; todavia, podem também ser usados catalisadores heterogênicos ou componentes catalisadores. Tipicamente, o catalisador compreende pelo menos um componente de metal pesado tal com um metal com peso atômico na faixa de cerca de 23 a cerca de 178. Exemplos de metais pesados apropriados incluem cobalto, manganês, vanádio, molibdênio, cromo, ferro, níquel, zircônio, cério ou um metal lantanídeo tal como o háfnio. As formas apropriadas destes metais incluem, por exemplo, acetatos, hidróxidos e carbonatos. Os catalisadores preferidos compreendem cobalto, manganês, combinações dos mesmos e combinações com um ou mais outros metais e particularmente háfnio, cério e zircônio.

Em realizações preferidas, composições catalisadoras para oxidação em fase líquida também compreendem um promotor, o qual promove a atividade de oxidação do metal catalisador, preferivelmente sem geração de tipos indesejáveis ou níveis de subprodutos. Os promotores que são solúveis na mistura de reação líquida usada na oxidação são preferidos por promoverem o contato entre catalisador, promotor, e reagentes. Os compostos de halogênio são comumente usados como promotores, por exemplo, haletos de hidrogênio, haletos de sódio, haletos de potássio, haletos de amônio, hidrocarbonetos halogeno-substituídos, ácidos carboxílicos halogeno-substituídos e outros compostos halogenados.

Promotores preferidos compreendem pelo menos uma fonte de bromo. Fontes de bromo apropriadas incluem bromo-antracenos, Br<sub>2</sub>, HBr, NaBr, KBr, NH<sub>4</sub>Br, brometo de benzila, bromo ácido acético, dibromo ácido acético, tetrabromoetano, dibrometo de etileno, brometo de bromo acetil e combinações dos mesmos. Outros promotores apropriados incluem aldeídos e cetonas tais como acetaldeído e metil etil cetona.

Os reagentes para a reação em fase líquida da etapa de oxidação também incluem um gás contendo oxigênio molecular. O ar é convenientemente usado como uma fonte de gás oxigênio. O ar enriquecido com oxigênio, oxigênio puro e outras misturas gasosas contendo oxigênio molecular, tipicamente em níveis de pelo menos cerca de 10% em volume também são úteis. Como será observado, quando o teor de oxigênio molecular da fonte aumenta, os requerimentos de compressão e manuseio de gases inertes dos gases liberados do reator são reduzidos. Quando são usados ar ou outras misturas gasosas contendo oxigênio como uma fonte de oxigênio para o processo, a fase vapor a alta pressão gerada pela reação em fase líquida na etapa de oxidação compreende nitrogênio e outros componentes gases inertes na fonte de oxigênio.

As partes de material de alimentação aromático, catalisador, oxigênio e solvente não são críticas para a invenção e podem variar com fatores que incluem a escolha das composições reagentes, solvente e catalisador e produto ácido carboxílico aromático pretendido, detalhes do projeto do processo e fatores de operação. As razões em peso solvente para alimentação de aromáticos variando de cerca de 1:1 a cerca de 30:1 são preferidas, com cerca de 2:1 a cerca de 5:1 sendo de maior preferência, embora possam também ser usadas razões maiores e menores, mesmo na faixa de centenas para um. O gás oxigênio tipicamente é usado em pelo menos uma quantidade estequiométrica baseada no material de alimentação aromático, mas, não tão grande, levando em

consideração as condições de reação, taxas e componentes orgânicos da fase vapor a alta pressão resultante da reação em fase líquida, que uma mistura inflamável exista na fase vapor. Em operações comerciais que usam os preferidos materiais de alimentação aromáticos, solvente ácido monocarboxílico, composições catalisadoras e condições de operação, gás oxigênio, mais comumente suprido na forma de ar, é preferivelmente suprido para a oxidação em fase líquida a uma taxa efetiva para fornecer pelo menos cerca de 3 a cerca de 5,6 moles de oxigênio molecular por mol de material de alimentação hidrocarboneto aromático. Uma fase vapor a alta pressão resultante da oxidação em fase líquida é preferivelmente removida da reação a uma taxa tal que o teor de oxigênio na fase vapor na zona de reação contenha desde cerca de 0,5 a cerca de 8% em volume de oxigênio medido numa base livre de solvente. As outras coisas sendo iguais, o conteúdo de oxigênio na fase vapor na parte mais baixa daquela faixa, por exemplo, até cerca de 3% em volume, favorece a fabricação de formas puras de ácido carboxílico aromático com de certa forma maiores teores de impurezas do que teores maiores de oxigênio na fase vapor. Para a fabricação de forma puras de ácido tereftálico por oxidação em fase líquida de precursores aromáticos tais como para-xileno e purificação do produto resultante da oxidação em fase líquida de acordo com a invenção, os teores de oxigênio na fase vapor de cerca de 0,5 a cerca de 2,5% em volume são preferidos para produzir os chamados produtos de pureza média, em que os níveis de impureza primariamente compreendem 4-carboxibenzaldeído e ácido p-tolúico variando de cerca de 100 a cerca de 1.000 ppm em peso. Maiores teores de oxigênio na fase vapor na oxidação favorecem a fabricação de produtos que podem ser purificados em formas mais puras de ácido tereftálico nos quais os níveis de tais impurezas são geralmente menores do que cerca de 200 ppm em peso. O catalisador apropriado é usado em concentrações de metal catalisador,

baseado no peso da alimentação de hidrocarboneto aromático e solvente, maior do que cerca de 100 ppm em peso, preferivelmente maior do que cerca de 500 ppm em peso, e menor do que cerca de 10.000 ppm em peso, preferivelmente menor do que cerca de 6.000 ppm em peso, com maior preferência, menor do que cerca de 3.000 ppm em peso. Preferivelmente um promotor halogênio e, com maior preferência, um promotor contendo bromo, está presente. Esse promotor está presente numa quantidade de tal forma que a razão atômica de halogênio para metal catalisador apropriada é maior do que cerca de 0,1:1, preferivelmente maior do que cerca de 0,2:1 e apropriadamente é menor do que cerca de 4:1, preferivelmente menor do que cerca de 3:1. A razão atômica de halogênio para metal catalisador com maior preferência, varia de cerca de 0,25:1 a cerca de 2:1. As outras coisas sensu iguais, as taxas de reação e consumo de gás oxigênio na oxidação em fase líquida aumentam e níveis de oxigênio não reagido na fase vapor da oxidação diminuem, com concentrações de catalisador aumentadas na mistura de reação de oxidação, desta forma permitindo um controle e flexibilidade na fabricação de uma faixa de formas puras de ácido carboxílico aromático pelo processo inventado.

A reação em fase líquida para a oxidação de material de alimentação aromático para produzir ácido carboxílico aromático é conduzida em uma zona de reação de oxidação apropriada, a qual normalmente compreende um ou mais vasos de reação de oxidação. Os vasos de reação de oxidação apropriados são configurados e construídos de modo a suportar as condições de alta temperatura e pressão e teores de líquido e fase vapor corrosivos usados e presentes na zona de reação e para fornecer pela adição e mistura de catalisador, reagentes líquidos e gasosos e solvente, remoção de produto ácido carboxílico aromático ou um líquido contendo tal produto para recuperação do mesmo, e remoção de uma

fase vapor a alta pressão gerada pela reação em fase líquida para controlar o calor da reação. Os tipos de reatores que podem ser usados incluem reatores de tanque agitado contínuos e reatores do tipo pistão. Comumente, os reatores de oxidação compreendem um vaso em coluna, normalmente com um eixo central o qual se estende verticalmente quando o vaso é posicionado para uso no processo, tendo um ou mais aspectos de mistura para misturar os reagentes líquidos e distribuir gás oxigênio dentro mistura de reação em ebulição da fase líquida. Tipicamente, o aspecto da mistura compreende um ou mais impulsores montados em uma haste giratória ou de outra forma móvel. Por exemplo, os impulsores podem ser estender a partir de uma haste vertical central giratória. Os reatores podem ser construídos de materiais projetados para suportar as temperaturas, pressões e compostos de reação particulares usados. Geralmente, os reatores de oxidação apropriados são construídos usando materiais inertes, resistentes à corrosão tal como titânio ou com pelo menos suas superfícies que definem o espaço interior ou volume no qual a mistura de reação líquida e gás liberado da reação estão contidos revestidos com materiais tais como titânio ou vidro.

Uma mistura de reação para a oxidação em fase líquida é formada pela combinação de componentes contendo material de alimentação aromático, solvente e catalisador e adicionando oxigênio gasoso à mistura. Em processos contínuos ou semi-contínuos, os componentes são preferencialmente combinados em um ou mais vasos de mistura antes de serem introduzidos na zona de oxidação; todavia, a mistura de reação pode também ser formada na zona de reação. A fonte de gás oxigênio pode ser introduzida no reator em um ou mais locais e é tipicamente introduzido de forma a promover contato entre o oxigênio molecular e os outros compostos da reação, como por exemplo, pela introdução de ar comprimido ou outra fonte de oxigênio gasoso no corpo líquido dentro de

uma parte baixa ou intermediária do volume interior do vaso de reação.

A oxidação de material de alimentação aromático para produto contendo ácido carboxílico aromático é conduzida sob condições de reação de oxidação efetivas para manter uma mistura de reação em fase líquida e formar ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático dissolvidos ou suspensos na mistura de reação em fase líquida e gerar uma fase vapor a alta temperatura e pressão, componentes gasosos que são primariamente solvente ácido monocarboxílico (isto é, ácido acético quando o solvente da reação de oxidação é ácido acético) e água. A fase vapor a alta pressão comumente também compreende material de alimentação aromático não reagido e gás oxigênio que entra na fase vapor e subprodutos da reação em fase líquida. Quando se usa ar, como comumente praticado em operações em escala comercial, ou outras fontes de gás oxigênio contendo nitrogênio e outros componentes gasosos inertes, a fase vapor também compreenderá aqueles componentes inertes. O calor gerado pela oxidação é dissipado pela ebulição da mistura de reação em fase líquida e pela remoção de uma fase vapor situada na parte superior da zona de reação.

Geralmente as temperaturas da reação em fase líquida são mantidas a cerca de 120°C ou maiores e preferivelmente a cerca de 140°C ou maiores, mas, menores do que cerca de 250°C e preferivelmente menores do que 230°C. As temperaturas de reação na faixa de cerca de 145°C a cerca de 230°C são preferidas na fabricação de produtos ácido carboxílico aromáticos, tais como ácido tereftálico, ácido benzóico e ácido dicarboxílico naftalênico. A temperaturas mais baixas do que cerca de 120°C, a oxidação em fase líquida pode ocorrer com taxas ou com conversões que são economicamente não atrativas ou podem adversamente afetar a qualidade do produto. Por exemplo, a fabricação de ácido tereftálico a partir da alimentação de para-xileno a uma temperatura menor do que

cerca de 120°C pode levar mais do que 24 h para ocorrer de modo substancialmente completo e o produto ácido tereftálico resultante pode requerer processamento adicional devido ao seu teor de impurezas. Temperaturas acima de 250°C não são preferidas devido ao potencial para queima indesejável e perda de solvente. A pressão da mistura de reação em fase líquida pode ser usada para controlar a temperatura na qual a mistura da reação em fase líquida ferve e é selecionada para manter uma substancial mistura de reação em fase líquida. As pressões cerca de 5 a cerca de 40 kg/cm<sup>2</sup> são preferidas, com pressões preferidas para processos particulares variando com as composições de alimentação e solvente, temperaturas e outros fatores e, com maior preferência, variando entre cerca de 10 a cerca de 30 kg/cm<sup>2</sup>. A uma pressão de reação de cerca de 7 a cerca de 21 kg/cm<sup>2</sup>, a temperatura de uma mistura de reação contendo ácido acético como solvente e da fase vapor resultante da reação em fase líquida, é cerca de 170 a cerca de 210°C. Os tempos de residência no vaso de reação podem ser variados como apropriado para dadas condições de processo, com cerca de 20 a cerca de 150 minutos sendo geralmente apropriado para uma faixa de processos. Para a fabricação de alguns ácidos carboxílicos aromáticos, tal como a fabricação de ácido tereftálico a partir de materiais de alimentação de paraxileno usando solvente ácido acético para a mistura de reação, os teores de sólidos na mistura de reação em fase líquida em ebulição podem ser tão altos quanto cerca de 50% em peso da mistura de reação líquida, com níveis de cerca de 10 a cerca de 35% em peso mais comuns. Em processos em que o produto ácido aromático é substancialmente solúvel no solvente da reação, concentrações de sólidos no corpo líquido são negligenciáveis. Como será observado pelas pessoas versadas na fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, condições preferidas e parâmetros de operação variarão com diferentes produtos e processos e podem variar

dentro ou mesmo além das faixas especificadas acima.

Produtos da reação de oxidação em fase líquida incluem ácido carboxílico aromático oxidado a partir do material de alimentação aromático, impurezas contendo subprodutos gerados como resultado da reação em fase líquida e, como notado acima, uma fase vapor a alta pressão que resulta da reação em fase líquida, incluindo a ebulição da mistura de reação em fase líquida para permitir a remoção da fase vapor para controlar a temperatura da reação. Os exemplos específicos de subprodutos do material de alimentação aromático incluem produtos de oxidação parcial ou intermediários tais como ácidos toluicos, tolualdeídos, carbóxibenzaldeídos e ácidos hidróximetil benzóicos. Os subprodutos da reação em fase líquida também incluem produtos da reação do solvente tais como metanol e outros álcoois alifáticos oxidados a partir do solvente da reação e ésteres gerados pela reação de tais álcoois com o solvente, cujos exemplos incluem acetato de metila, propionato de metila, butirato de metila e semelhantes. Os subprodutos comumente estão presentes em ambas as fases, na mistura de reação de oxidação em fase líquida e fase vapor resultante da mesma. Os subprodutos de óxidos de carbono podem resultar da oxidação do solvente, materiais de alimentação ou seus subprodutos. Em modalidades da invenção em que a reação em fase líquida é conduzida usando uma fonte de bromo como promotor, os subprodutos também tipicamente incluem brometos de alquila inferiores, por exemplo, brometo de metila quando se usa o ácido acético com o solvente da reação, o qual comumente se forma por reação de íons brometo com ácido acético. Como acima, estes subprodutos contendo bromo e impurezas podem estar presentes em uma ou ambas da mistura de reação em fase líquida e fase vapor a alta pressão gerada da mesma. Em algumas realizações do processo inventado, por exemplo, aquelas nas quais o produto sólido da oxidação em fase líquida é purificado e um

licor-mãe ou outras correntes de reciclo contendo líquidos da etapa de purificação ou componentes da mesma são transferidos direta ou indiretamente para uma oxidação em fase líquida, subprodutos tais como ácido tolúico carregados para dentro dos líquidos de purificação bem como  
5 derivados hidrogenados de vários compostos subprodutos resultantes das etapas de purificação podem também estar presentes na mistura de reação em fase líquida.

A água é também produzida como um subproduto da reação em fase líquida na etapa de oxidação. Todavia, por que a água pode também  
10 estar presente na mistura de reação em fase líquida como um resultado da adição da mesma, por exemplo, quando solventes ácidos monocarboxílicos aquosos ou em correntes de reciclos de outras etapas do processo, e também devido às quantidades significativas de água presente na etapa de oxidação, tanto como subproduto quanto adição deliberada, e inabili-  
15 dade ou falta da necessidade de distinguir entre água da reação e água adicionada deliberadamente, a expressão “subprodutos da reação em fase líquida” e expressões semelhantes usadas aqui não se referem à água a menos que de outra forma estabelecido. De modo semelhante, quando a água ou vapor de água é descrito aqui como um componente de vários  
20 líquidos de processo, gases ou correntes, é sem relação se a água é subproduto água da oxidação em fase líquida, deliberadamente adicionada no processo ou ambos a menos que de outra forma estabelecido ou claro dentro do contexto.

O produto de reação ácido carboxílico aromático em pasta ou  
25 dissolvido em uma parte da mistura de reação líquida a partir da oxidação em fase líquida pode ser tratado usando técnicas convencionais para recuperar o produto da reação ácido carboxílico aromático contido na mesma. Tipicamente, o produto e os subprodutos de ácido carboxílico aromáticos do material de alimentação aromático para oxidação em

pasta, dissolvido ou em pasta e dissolvido na mistura de reação são removidos da zona de reação usada para a reação em fase líquida e recuperados por técnicas apropriadas. Assim, a oxidação em fase líquida de acordo com o processo inventado pode compreender, em adição à

5 etapa de reação de oxidação, uma etapa compreendendo a recuperação de uma mistura de reação de oxidação em fase líquida de um produto contendo ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos de reação. O produto é preferivelmente recuperado como um produto sólido.

10 O produto solúvel dissolvido no líquido pode ser recuperado por cristalização, a qual é usualmente efetuada por resfriamento e liberação da pressão de uma pasta líquida ou solução de uma zona de reação de oxidação. O produto sólido em pasta no líquido e os sólidos cristalizados a partir do líquido de reação ou de solventes de cristalização são convenientemente separados dos líquidos por centrifugação, filtração ou combinações dos mesmos. Os produtos sólidos recuperados do líquido de

15 reação por essas técnicas compreendem ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos do material de alimentação aromático. O líquido permanecendo após a recuperação do produto sólido da mistura de reação líquida, também referido como licor-mãe da oxidação, compreende solvente ácido monocarboxílico, água, catalisador e promotor, subprodutos solúveis da oxidação em fase líquida e impurezas que podem estar presentes tais como das correntes de reciclo. O licor-mãe normalmente também contém quantidades menores de ácido carboxílico

20 aromático e produtos de oxidação parciais ou intermediários do material de alimentação aromático permanecendo não recuperados do líquido. O licor-mãe é preferivelmente retornado pelo menos em parte para a zona de reação de pelo menos uma oxidação em fase líquida de forma que os componentes do mesmo que são úteis na reação da fase líquida, tal como

25

o catalisador, promotor, solvente e subprodutos convertíveis a ácido carboxílico aromático pretendido são reusados.

Em modalidades preferidas da invenção, uma mistura de reação em fase líquida da oxidação contendo ácido carboxílico aromático e subprodutos da reação de oxidação em fase líquida é recuperada do líquido por cristalização em um ou mais estágios, tal como um vaso de cristalização único ou uma série de vasos de cristalização, com reduções seqüenciais na temperatura e pressão do estágio prévio para estágios posteriores para aumentar a recuperação do produto. A cristalização em dois a quatro estágios, por exemplo, de uma temperatura de reação de oxidação na faixa de cerca de 140 a cerca de 250°C e pressão na faixa de cerca de 5 a cerca de 40 kg/cm<sup>2</sup> relativa para uma temperatura de cristalização final na faixa de cerca de 110 a cerca de 150°C e pressão de ambiente a de cerca de 3 kg/cm<sup>2</sup>, proporciona substancial cristalização do produto ácido aromático sólido. O licor-mãe separado do produto sólido por cristalização pode ser retornado para a reação em fase líquida como descrito acima. O calor é removido dos vasos usados para cristalização pela remoção de uma fase gasosa formada como resultado do "flash" ou outro abaixamento de pressão do líquido da reação, com a fase vapor removida de um ou mais estágios preferivelmente condensada e, diretamente ou indiretamente, através de um ou mais estágios de recuperação adicionais, como discutido abaixo, retornado pelo menos em parte para a zona de reação para uso na oxidação em fase líquida.

O produto sólido recuperado a partir da oxidação em fase líquida, tipicamente contendo ácido carboxílico aromático e impurezas contendo subprodutos de oxidação tais como produtos de oxidação intermediários do material de alimentação aromático, pode ser separado a partir do licor-mãe da oxidação do líquido resultante da recuperação do produto sólido por qualquer técnica apropriada. Os exemplos incluem centrifuga-

ção, filtração à vácuo, filtração sob pressão e filtração usando filtros de correia. O produto sólido resultante é preferivelmente lavado após a separação com líquido contendo água tal como água pura ou um líquido de lavagem contendo quantidades menores de solvente ácido monocarboxílico, catalisador, alimentação aromática, subprodutos de oxidação ou combinações dos mesmos que podem ser benéficamente reciclados para a oxidação, ou diretamente ou combinado com outros líquidos tal como o reciclo do licor-mãe da oxidação ou outros líquidos retornados para a zona de reação. A separação do ácido carboxílico aromático impuro sólido recuperado de um licor-mãe da oxidação e a lavagem do produto sólido podem ser convenientemente efetuadas pela filtração com troca de solvente sob pressão usando filtros de pressão tais como são revelados na Patente US 5.679.846 e na Patente US 5.200.557. Um dispositivo de filtração preferido para tais separações é um filtro Fest BHS, conforme descrito mais completamente na Patente US 5.200.557. O licor-mãe e os líquidos de lavagem removidos da torta filtrada podem ser transferidos diretamente ou indiretamente para a oxidação em fase líquida. A filtração e lavagem do produto sólido em múltiplos estágios e com líquidos de lavagem com pureza aumentada, por exemplo, líquidos removidos da torta do filtro em estágios a montante como líquido de lavagem em estágios prévios podem fornecer benefícios adicionais pela concentração de solvente ácido monocarboxílico deslocado dos sólidos filtrados para retornar para a oxidação. Em uma modalidade mais específica, a torta filtrada úmida com líquido de lavagem resultante desse dispositivo de filtração por deslocamento é direcionada para um estágio de lavagem final para um estágio de secagem onde ele é opcionalmente contatado com gás inerte, tipicamente sob pressão leve a moderada, para remoção substancial de líquido residual da torta. Após a lavagem e substancial remoção do líquido de lavagem do produto sólido contendo ácido aromá-

tico e subprodutos, o sólido resultante pode ser seco e direcionado para armazenagem e outras etapas, as quais podem incluir a preparação de uma solução de reação para purificação do produto sólido. Preferivelmente, os níveis de solvente ácido monocarboxílico residuais no produto sólido direcionado para a purificação são de cerca de 5.000 partes por milhão em peso (ppm em peso) ou menos. O produto sólido pode ser seco com uma corrente de fluxo de nitrogênio ou outro gás inerte para reduzir os níveis de solvente residual.

Além do produto de reação ácido carboxílico aromático formado na reação em fase líquida de uma etapa de oxidação de acordo com o processo inventado, é gerada uma fase vapor a alta pressão, contendo solvente ácido monocarboxílico e água e usualmente também contendo subprodutos da oxidação em fase líquida e material de alimentação aromático não reagido e gás oxigênio e, se presentes, componentes inertes da fonte de oxigênio, conforme descrito acima. A temperatura e pressão da fase vapor presente na zona de reação correspondem a condições da reação em fase líquida. Uma etapa de tratamento do gás liberado de acordo com a invenção é usada para recuperação de energia, materiais e combinações dos mesmos.

Uma etapa de tratamento de gás liberado do processo inventado compreende substancialmente a separação dos vapores de solvente ácido monocarboxílico e água de uma corrente compreendendo uma fase vapor a alta pressão que é removida de pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida de forma que pelo menos uma fase líquida rica em solvente ácido monocarboxílico e pelo menos um gás a alta pressão contendo água e tipicamente também contendo material de alimentação não reagido, subprodutos da reação, oxigênio e uma quantidade menor de solvente ácido monocarboxílico são formados e condensados diretamente do gás a alta pressão como um líquido condensado contendo água e substancial-

mente livre de impurezas orgânicas tais como um solvente ácido monocarboxílico, material de alimentação aromático não reagido para a oxidação em fase líquida e subprodutos de oxidação do material de alimentação. A separação é conduzida com a fase vapor a alta pressão a uma

5 temperatura e sob pressão não substancialmente menor do que a temperatura e pressão da fase vapor na etapa de oxidação em fase líquida da qual a fase vapor é removida. O tratamento do gás liberado preferivelmente compreende etapas que compreendem a transferência de uma fase vapor a alta pressão de pelo menos uma etapa de oxidação em fase

10 líquida como descrita acima contendo solvente ácido monocarboxílico e água gasosa e usualmente também contendo material de alimentação na reagido, oxigênio e subprodutos da etapa de oxidação para uma zona de separação suprida com líquido refluxado e capaz de substancialmente separar o solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta

15 pressão, substancialmente separando solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta pressão na zona de separação a elevada temperatura e pressão em uma fase líquida, a qual é rica em solvente ácido monocarboxílico, pobre em água e pode também compreender componentes da fase vapor a alta pressão menos voláteis do que o solvente ácido

20 monocarboxílico, e um gás a alta pressão substancialmente contendo vapor de água e substancialmente livre de solvente ácido monocarboxílico e outras impurezas orgânicas tais como materiais de alimentação aromáticos não reagidos e seus subprodutos de oxidação, transferência do gás a alta pressão removido do dispositivo de separação para uma zona de

25 condensação para condensar a partir do gás a alta pressão um condensado líquido contendo água substancialmente livre impurezas orgânicas. A condensação preferivelmente é conduzida pela transferência de calor entre o gás a alta pressão e um fluido trocador de calor.

Com maiores detalhes, a separação de acordo com uma etapa de

tratamento de gás liberado de acordo com a invenção compreende direcionar uma fase vapor a alta pressão removida do vaso de reação usado para a oxidação em fase líquida para uma zona de separação que é capaz de operar com a fase vapor a alta temperatura e pressão para

5 substancialmente separar água e solvente ácido monocarboxílico na fase vapor. A fase vapor a alta pressão pode ser transferida de uma zona de reação de uma oxidação em fase líquida para a zona de separação diretamente, quando então um dispositivo de separação é montado diretamente ou em associação próxima com um vaso de reação de oxidação ou

10 outra zona de reação, ou indiretamente, por exemplo, por meio de condutos apropriados, válvulas, bombas e semelhantes para efetuar a transferência. Uma parte menor da fase vapor a alta pressão e alta temperatura da oxidação em fase líquida pode ser direcionada para outros usos, tal como geração de vapor a alta pressão ou fluido trocador de calor. Preferi-

15 velmente, a fase vapor transferida para o dispositivo de separação permanece com temperatura e pressão altas o suficiente de forma que o conteúdo de energia da fase vapor entrando no dispositivo de separação é pelo menos substancialmente retido e a fase vapor fornece suficiente calor para separação em contato com o líquido refluxado suprido à zona

20 de separação. Com maior preferência, a transferência da fase vapor para a zona de separação é realizada pela passagem direta da zona de reação ou através de tubulação que suporta a pressão apropriada tal que a temperatura da fase vapor entrando na zona de separação não é mais do que 10°C mais fria do que a temperatura de reação na oxidação em fase

25 líquida e pressão da fase vapor entrando na zona de separação não é mais do que cerca de 3 kg/cm<sup>2</sup> menos do que a pressão na oxidação em fase líquida. A zona de separação também é projetada para operação a alta temperatura e pressão, e preferivelmente a temperaturas e pressões não substancialmente menores do que a temperatura e pressão da fase

vapor a alta pressão presente na zona de reação para evitar a perda de conteúdo de energia da fase vapor a partir da zona de reação. Com maior preferência, a zona de separação é projetada para tratar a fase de vapor sob pressão de pelo menos cerca de 80%, com maior preferência, pelo menos cerca de 90% e, ainda com maior preferência, pelo menos cerca de 95% da pressão d com maior preferência, pelo menos cerca de 90% a aproximadamente 110% da classificação do vaso de reação de oxidação ou A zona de separação preferivelmente é capaz de substancialmente separar vapores de solvente ácido monocarboxílico e de água na fase vapor a alta pressão introduzida para a separação de tal forma que um gás a alta pressão resultante da separação contem não mais do cerca de 10% e, com maior preferência, não mais do que cerca de 5% do teor de solvente ácido monocarboxílico da fase vapor introduzida na zona de separação. Com maior preferência, o teor de solvente ácido monocarboxílico do efluente gasoso a alta pressão da separação não é mais do que cerca de 2% e, ainda com maior preferência, não mais do que cerca de 1%, do teor de solvente ácido monocarboxílico da fase vapor introduzida na zona de separação.

A zona de separação para tratamento do gás liberado de acordo com a invenção pode compreender qualquer dispositivo apropriado para substancialmente separar solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta temperatura e pressão removida da oxidação em fase líquida em um fluxo de fase vapor através do dispositivo a alta pressão e temperatura para obter uma fase líquida rica em solvente ácido monocarboxílico e um gás pressurizado contendo água, como descrito acima. Os dispositivos de separação preferidos são várias colunas ou torres, frequentemente referidas como colunas e torres de destilação, torres de desidratação, colunas retificadoras, colunas para remoção de água e dispositivos de separação de alta eficiência, que são projetados para

contato entre as fases gás e líquida fluindo através dos mesmos para transferência de massa entre as fases em uma pluralidade de estágios de equilíbrio teóricos, também algumas vezes referidos como “pratos teóricos”, de forma que a fase gás é separada ou repartida em frações com várias faixas de ebulição de tal forma que uma fase líquida rica em pelo menos um componente de ebulição mais alto, tal como o solvente ácido monocarboxílico no processo inventado, condensa a partir da fase vapor deixando um gás substancialmente esgotado desse componente de ebulição mais alto e contendo uma ou mais espécies de ebulição menores, tal como a água da fase vapor de oxidação no processo inventado. A temperatura da fase vapor a alta pressão removida da oxidação normalmente é suficientemente alta de forma que não exista a necessidade de capacidade de nova ebulição além daquela fornecida pela reação de oxidação em fase líquida. É preferível o fluxo das fases gás e líquido em contracorrente, tal como pela introdução de uma fase gás na parte mais baixa do dispositivo e líquido refluxado na parte superior, para promover o contato entre as fase gás e líquido no dispositivo de separação. O contato também é promovido pela estrutura interna fornecendo superfície para contato líquido-gás.

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 usando dois ou mais dispositivos em série, eles são configurados, e suas entradas e saídas respectivas se comunicam de forma que a fase vapor a alta pressão removida do vaso de reação de oxidação flui em fluxo de fase vapor através da série com separação no local de água e ácido monocarboxílico  $C_{1-8}$  no vapor a alta pressão e fluxo reverso de líquido, incluindo refluxo e líquido rico em solvente ácido monocarboxílico separado da fase vapor a alta pressão, dentro ou dentre dispositivos de forma que o líquido rico em solvente

ácido monocarboxílico, mas pobre em água pode ser retirado, preferivelmente de um primeiro dispositivo na série e um gás a alta pressão da separação contendo vapor de água e substancialmente livre de impurezas orgânicas podem ser removidas, preferivelmente do último dispositivo em

5 série.

A fase vapor removida da zona de reação de oxidação em fase líquida é direcionada para a zona de separação mantida sob condições tais que a temperatura e pressão da fase vapor introduzida no dispositivo não são substancialmente reduzidas em relação à temperatura e pressão

10 de entrada como descrito acima. As temperaturas da fase vapor na zona de separação preferivelmente variam de cerca de 140 a cerca de 200°C e, com maior preferência, de cerca de 160 a cerca de 185°C. As pressões de cerca de 5 a cerca de 40 kg/cm<sup>2</sup> são preferidas, com cerca de 10 a cerca de 20 kg/cm<sup>2</sup> sendo de maior preferência.

O líquido refluxado contendo água é suprido em contato com o vapor a alta pressão na zona de separação. Qualquer fonte apropriada de líquido contendo água e substancialmente livre de impurezas detrimen-

15 tais para a separação pode ser utilizada. As fontes preferidas de líquido refluxado incluem líquidos condensados dos gases a alta pressão removidos das zonas de separação e/ou condensação de acordo com o processo

20 inventado. Em outra modalidade preferida descrita aqui mais completamente, o licor-mãe da purificação obtido na recuperação do produto ácido carboxílico aromático purificado de pelo menos uma mistura de reação de líquido de purificação é direcionado para separação de forma

25 que o refluxo para a separação compreende o licor-mãe da purificação. Com maior preferência, o líquido refluxado para a separação compreende tal licor-mãe da purificação e líquido contendo água condensada dos gases a alta pressão removidos das zonas de separação e/ou condensa-

ção de acordo com a invenção, o qual pode ser suprido para a separação individualmente ou combinado em uma ou mais correntes individuais.

O líquido refluxado é preferivelmente suprido a uma taxa e temperatura efetivas para retirar o calor da reação de oxidação em fase líquida transferida para a zona de separação na fase vapor da oxidação. Quando a zona de separação é acoplada ao vaso de reação a partir da oxidação em fase líquida para substancialmente transferência direta da fase vapor a partir da oxidação para a separação, o vaso de reação funciona como um re-evaporador. Nessas modalidades, a taxa na qual o refluxo líquido é suprida para a zona de separação é convenientemente expresso como peso de líquido fornecido para a zona com relação ao peso do material de alimentação aromático introduzido na oxidação em fase líquida. Preferivelmente, o refluxo líquido fornecido para zona de separação de acordo com o processo inventado está a uma temperatura na faixa de cerca de 120 a aproximadamente 170°C e, com maior preferência, de cerca de 130 a cerca de 160°C. A essas temperaturas, o líquido preferivelmente é fornecido para a separação a uma taxa de cerca de 4 a cerca de 5 pesos de líquido por peso de precursor aromático introduzido na oxidação em fase líquida.

Os vapores de água e solvente ácido monocarboxílico contidos na corrente de vapor a alta pressão removidos de uma etapa de oxidação em fase líquida e introduzidos na zona de separação são separados de forma que uma fase líquida rica em solvente ácido monocarboxílico a qual é pobre em água condensa da corrente vapor a alta pressão e um gás a alta pressão contendo água e substancialmente depletada do solvente e componentes de ebulição maiores permanecem. A fase líquida separada preferivelmente compreende pelo menos cerca de 60% em peso de solvente ácido monocarboxílico e não mais do que cerca de 35% em peso de água. Com maior preferência, o teor de água da fase líquida separada é

cerca de 15 a cerca de 30% em peso. A corrente líquida da separação tipicamente também contém quantidades menores de impurezas mais pesadas, tal como quantidades menores de produto ácido carboxílico aromático e subprodutos de oxidação parciais ou intermediários do material de alimentação aromático, tal como ácido benzóico e, dependendo do precursor aromático usado na oxidação, ácido m-tolúico e/ou ácido p-tolúico, e pode também incluir outros componentes, tais como metais catalisadores e subprodutos de oxidação hidrogenados introduzidos das correntes recicladas, por exemplo, para oxidação ou como líquido de refluxo para a separação, de outras etapas do processo. O teor de tais componentes mais pesados preferivelmente não é mais do que cerca de 1% em peso.

A fase líquida rica em solvente ácido monocarboxílico condensada da fase vapor na zona de separação é uma fonte valiosa de solvente para a oxidação em fase líquida. Como descrito acima, ela também pode incluir subprodutos da oxidação do material de alimentação aromático e outros componentes apropriados para serem retornados para a oxidação e convertidos ao ácido carboxílico aromático pretendido. Outros usos apropriados para o condensado líquido incluem líquidos de lavagem para filtros à vácuo giratórios ou outros dispositivos usados nas separações sólido-líquido dos produtos sólidos recuperados de uma oxidação em fase líquida a partir do licor-mãe da oxidação ou solventes de cristalização e fazer parte em depuradores de gás, tal como depuradores de secagem na oxidação se usados no processo. Numa modalidade preferida do processo inventado, pelo menos uma parte e, com maior preferência, todo ou substancialmente todo o condensado da fase líquida separada da fase vapor a alta pressão introduzida na zona de separação é retornado para a oxidação em fase líquida, seja diretamente para um vaso de reação ou para vasos de controle usados para suprir solvente para ser utilizado na

zona de reação. Nessas modalidades, a água e o solvente ácido monocarboxílico na fase vapor a alta pressão introduzidos na zona de separação são preferivelmente separados de forma que a fase líquida resultante da separação contenha cerca de 15 a cerca de 30% em peso de água e, com maior preferência, de forma que o teor de água do líquido separado junto com a água retornada para a oxidação em outras correntes líquidas do processo são substancialmente balanceadas com vapor de água removido da oxidação na fase vapor situada na parte superior a alta pressão e água líquida removida da oxidação para recuperação e separação do produto ácido carboxílico aromático da oxidação.

O gás a alta pressão resultante da separação compreende um volume substancial de água e é relativamente livre de solvente ácido monocarboxílico. Preferivelmente o gás compreende pelo menos cerca de 55% em volume, e, com maior preferência, pelo menos cerca de 65% em volume de água. O teor de solvente ácido monocarboxílico do gás é geralmente menor do que 5 e, com maior preferência, menor do que cerca de 3% em peso. Tipicamente, o gás pressurizado também contém material de alimentação aromático não reagido e subprodutos da oxidação em fase líquida, tipicamente em quantidades variando até cerca de 1% em peso. O teor de gás oxigênio no gás pressurizado da separação tipicamente varia até cerca de 4% em volume, preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 4% em volume. Os componentes gases inertes da fonte de oxigênio, os quais tipicamente incluem nitrogênio e óxidos de carbono, podem constituir até cerca de 45% em volume do gás pressurizado; quando se usa ar como uma fonte de oxigênio gasoso, o teor de nitrogênio do gás pressuri-

zado tipicamente varia de cerca de 30 a cerca de 40% em volume.

Geralmente, a pressão do gás resultante da separação é até cerca de 1 kg/cm<sup>2</sup> relativa menor do que a pressão na reação de oxidação em fase líquida. A temperatura do gás a alta pressão da separação é até  
5 cerca de 20°C menor do que a temperatura da reação da oxidação em fase líquida, e preferivelmente cerca de 5°C a cerca de 15°C menor do que a temperatura de reação de oxidação. Preferivelmente, o gás a alta pressão da separação está em uma temperatura maior do que cerca de 250°C, com maior preferência, maior do que cerca de 230°C. A pressão  
10 do gás pressurizado permanecendo após a separação é cerca de 4 a cerca de 40 kg/cm<sup>2</sup> relativa.

O gás a alta pressão removido da zona de separação após substancial separação da água e solvente ácido monocarboxílico na fase vapor a alta pressão da oxidação é direcionado continuamente para a zona de  
15 condensação para condensação do gás a um líquido condensado contendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas tais como um solvente ácido monocarboxílico e subprodutos do material de alimentação aromáticos solvente da oxidação. A zona de condensação pode compreender qualquer meio efetivo para condensar água substancialmente  
20 isenta de impurezas do gás a alta pressão introduzido na zona de condensação. Preferivelmente, ela inclui um ou mais condensadores ou meio de troca de calor efetivo para providenciar transferência de calor indireta entre o gás a alta pressão e um material de absorção de calor, e preferivelmente um fluido trocador de calor. Um dispositivo único ou uma  
25 pluralidade de dispositivos em série podem ser empregados. Os trocadores de calor casco e tubo e condensadores do tipo "kettle" são exemplos de dispositivos preferidos. Preferivelmente, todo ou substancialmente todo o gás a alta pressão da separação é direcionado para a zona de condensação para permitir recuperação substancial de ambas energia e

materiais do mesmo. O resfriamento preferivelmente é conduzido sob condições de forma que um gás de exaustão da zona de condensação sob pressão não substancialmente reduzido daquele gás a alta pressão introduzido na zona de condensação permanece após a condensação do condensado líquido e é retirado do meio de condensação. Aquele gás de exaustão da zona de condensação pressurizado compreende componentes não condensáveis do gás a alta pressão da zona de separação, subprodutos de reação gasosos e quantidades menores de material de alimentação aromático e, com maior preferência, está a uma temperatura de cerca de 50 a cerca de 150°C e sob pressão que não é mais do que cerca de 3 kg/cm<sup>2</sup> menor do que a pressão de entrada de gás na zona de condensação. Com maior preferência, o diferencial de pressão entre um gás removido do dispositivo de separação e o gás de exaustão da zona de condensação após condensação do condensado líquido é cerca de 2 kg/cm<sup>2</sup> ou menos e, com maior preferência, cerca de 0,5 a cerca de 1 kg/cm<sup>2</sup>.

O resfriamento do gás a alta pressão pela troca de calor com um material de absorção de calor na zona de condensação também serve para aquecer o material de absorção de calor. O material de absorção de calor preferivelmente é um fluido de absorção de calor, e, com maior preferência, água. Quando usando água como fluido trocador de calor, a troca de calor com o gás a alta pressão da separação converte a água a vapor o qual pode ser direcionado para outras partes do processo inventado para aquecer ou para usos fora do processo. De modo semelhante, a troca de calor entre o gás pressurizado e líquido de outras etapas de processo pode ser usada para aquecer tais líquidos. Em uma modalidade preferida do processo inventado, a troca de calor entre o gás a alta pressão da zona de separação introduzida na zona de condensação e o fluido trocador de calor contendo água é conduzida em uma série de

trocadores de calor operados a temperaturas sucessivamente mais frias de forma que vapor a diferentes pressões é gerado da água de troca de calor.

O vapor a diferentes pressões é preferivelmente direcionado para uma ou mais etapas de processo na qual vapor sob pressão correspondente ou pressões é útil para aquecimento, enquanto líquido condensado contendo água em temperaturas sucessivamente mais baixas é gerado do gás pressurizado.

A energia pode ser recuperada a partir do gás de exaustão da zona de condensação na forma de calor, na forma de trabalho ou como ambos. A recuperação de energia como calor para o processo pode reduzir o consumo de combustível que de outra forma seria necessário para gerar calor para o processo. A energia recuperada como trabalho pode ser convertida em eletricidade para uso no processo, desta forma reduzindo o consumo de eletricidade de fontes externas se usada no processo.

Embora modalidades preferidas da invenção compreendam a condensação de todo ou substancialmente todo gás a alta pressão transferido para a zona de condensação, em algumas realizações da invenção, a condensação do gás a alta pressão removido da zona de separação é conduzida pela extração de energia sob a forma de calor do gás de forma que apenas uma parte do teor de água do gás é condensada. A efetividade do trocador de calor como um método de recuperação de energia diminui quando incrementos adicionais de água são condensados. De acordo, a condensação parcial pode ser usada nas realizações da invenção para aumentar a recuperação de energia total, embora usualmente com recuperação de materiais mais baixos do que em outras realizações, ao se evitar a faixa em que a eficácia da troca de calor é substancialmente reduzida. A condensação parcial permite a recuperação de um condensado líquido contendo substancialmente água pura com

baixo teor de impurezas orgânicas e recuperação da energia sob a forma de calor transferida para o fluido trocador de calor no resfriamento do gás a alta pressão para condensar o condensado líquido, enquanto também deixa água não condensada em um gás de exaustão da zona de  
5 condensação a alta pressão para ainda recuperar energia na forma de trabalho.

Em realizações da invenção em que o gás a alta pressão direcionado para a zona de condensação está sujeito a condensação de forma que seus componentes condensáveis não são completamente condensados, a  
10 condensação parcial é preferivelmente conduzida de forma que cerca de 50 a cerca de 85% do teor de água do gás a alta pressão da entrada para a zona de condensação é condensado. Com maior preferência, nessas realizações, cerca de 70 a cerca de 80% do teor de água do gás pressurizado é removido pela condensação. O gás de exaustão nessas modalidades é apropriado para extração de energia na forma de calor, tal como por  
15 troca de calor, com um trabalho, tal como com um expensor.

De acordo com outras realizações da invenção, todo ou substancialmente todo o gás a alta pressão da separação de ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta pressão da oxidação é condensado pela troca  
20 de calor com um fluido de absorção de calor. A condensação de todos ou substancialmente todos os componentes condensáveis do gás a alta pressão da separação reduz o fluxo volumétrico de gás permanecendo após a condensação para subseqüentes etapas de processamento e permite o uso de metais com apenas baixa ou moderada resistência à  
25 corrosão, tal como aço inox, aços médios ou aços duplex, como alternativas para os metais ou ligas altamente resistentes à corrosão, mais caros em equipamentos para subseqüentes etapas de tratamento do gás liberado que podem ser incluídas no processo. A condensação substancialmente completa dos componentes condensáveis de um gás a alta

pressão removido da separação também aumenta o volume de condensado líquido contendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas geradas de acordo com o processo inventado e pode facilitar a recuperação aumentada de material de alimentação aromático e solvente ácido monocarboxílico ou subprodutos de oxidação em fase líquida dos mesmos permanecendo como gases não condensados restantes após a condensação.

A condensação pode ser conduzida numa etapa única. Ela também pode ser conduzida em múltiplas etapas nas quais a corrente de gás compreendendo gás a alta pressão removido da zona de separação é resfriado para uma primeira temperatura em um primeiro estágio para produzir um líquido condensado em primeiro estágio e uma parte não condensada do gás o qual é subsequentemente condensado em uma temperatura mais baixa em um segundo estágio para fornecer um líquido condensado no segundo estágio e uma parte não condensada do gás introduzido no segundo estágio, e opcionalmente um ou mais estágios adicionais nos quais uma parte não condensada de gás do estágio prévio é condensado em uma temperatura mais baixa do que no estágio prévio para formar um condensado líquido e uma parte gasosa não condensada restante. A troca de calor entre o gás pressurizado e as partes não condensadas dos mesmos nos condensadores em estágio fornece o fluido de troca de calor em diferentes temperaturas ou pressões, por exemplo, vapor com pressão moderada e baixa, o qual pode ser usado para aquecer outras etapas do processo ou fora do processo. Em realizações preferidas da invenção, dois ou mais níveis de vapor são produzidos pela recuperação de energia, que é convenientemente efetuada usando um condensador ou outra turbina de vapor a baixa pressão. Nessas modalidades, o condensado líquido removido a diferentes temperaturas pode ser direcionado para outros usos no processo com temperaturas correspon-

dentem, desta forma evitando-se aquecimento ou resfriamento adicional das partes de condensado e, em alguns casos, aumento limitante de certas impurezas nas etapas em que os líquidos condensados são reciclados. Por exemplo, os líquidos condensados removidos em temperatura

5 na faixa de cerca de 90 a cerca de 130°C podem ser direcionados preferencialmente para uso em uma ou mais etapas de um processo de purificação tal como mistura de ácido carboxílico aromático impuro em líquido contendo água para formar uma solução de reação de purificação ou como solvente de cristalização para produtos ácidos carboxílicos

10 aromáticos purificados. Líquidos condensados recuperados em temperaturas mais altas, por exemplo, na faixa de cerca de 130 a cerca de 160°C, são bem apropriados, com pouca ou nenhuma entrada de calor adicional, como refluxo para separação como tal ou em combinação com líquidos aquosos de outras etapas do processo tal como licor-mãe restante após a

15 recuperação e/ou separação de ácido carboxílico aromático purificado em uma etapa de purificação. Esses líquidos condensados a alta temperatura podem proporcionar benefícios adicionais quando usados como refluxo para a separação devido aos seus baixos teores de componentes leves, tais como álcoois mais baixos e ésteres do solvente ácido monocarboxílico

20 dos mesmos que são gerados como subprodutos de solvente em oxidação em fase líquida e tendem a condensar em concentrações maiores em líquidos condensados em temperaturas mais baixas. Os condensados a temperatura mais baixas, por exemplo, aqueles na faixa de cerca de 60 a cerca de 90°C, são também bem apropriados para usos de condensados

25 quentes tais como líquidos de lavagem para separações de produto e líquidos de descarga de selagem em oxidação em fase líquida, purificação ou ambos, e ainda condensado mais frio, por exemplo, na faixa de cerca de 40 a cerca de 50°C, para usos de condensados frios tais como lavadores de depuradores de gás. Embora a condensação a temperaturas

diferentes tais que o condensado líquido possa ser direcionado para outros usos no processo com temperaturas compatíveis porporcione opções para gerenciamento de energia favoráveis no processo inventado, será observado que partes ou correntes de condensado líquido condensado em temperaturas maiores ou menores do que podem ser necessárias ou preferidas para uso em outras etapas podem ser resfriadas ou aquecidas como possa ser desejável, por exemplo, por troca de calor para uso em tais outras etapas.

O gás de exaustão a partir da zona de condensação está sob pressão e, embora substancialmente isento de vapor de água de acordo com modalidades preferidas da invenção, pode reter uma parte da água do gás pressurizado da separação dependendo da extensão da condensação na etapa de condensação. Além disso, para esse vapor de água na forma em que possa estar presente no gás de exaustão, o gás pode compreender componentes não condensáveis do gás liberado da oxidação em fase líquida, tal como oxigênio não reagido da oxidação, nitrogênio, óxidos de carbono e outros componentes gases inertes se presentes na fonte de oxigênio para oxidação e óxidos de carbono e menores quantidades de outros subprodutos de oxidação do material de alimentação e do solvente ácido monocarboxílico, material de alimentação não reagido e traços de solvente ácido monocarboxílico do gás liberado não removido em outras etapas. Mesmo quando é substancialmente condensada água de modo completo no gás de exaustão no líquido condensado, de forma que o gás de exaustão não condensado permanecendo após a condensação é substancialmente isento de água, a pressão do gás de exaustão é também suficientemente alta e, especialmente quando a fonte de oxigênio gasoso para oxidação em fase líquida é ar ou outra mistura gasosa com teor significativo de gás inerte de forma que a fase vapor removida da oxidação e, por sua vez, gases pressurizados das zonas de separação e

condensação contém substancial teor de gás inerte, o volume do gás de exaustão da zona de condensação é tal que ele pode ser uma fonte útil para recuperar energia.

De acordo com algumas realizações da invenção, a energia é recuperada do gás de exaustão pressurizado da condensação. Preferivelmente, a energia é recuperada em forma de trabalho. Nestas realizações, uma corrente de gás pressurizado compreendendo gás de exaustão da zona de condensação é transferida, direta ou indiretamente, para um dispositivo para recuperação de energia como trabalho. Um dispositivo de recuperação de energia preferido é um expansor ou equipamento similar adaptado para receber um fluxo de gás sob pressão e equipado com lâminas capazes de serem giradas pelo gás fluindo, desta forma gerando trabalho útil em outras etapas do processo ou fora do processo e um gás resfriado sob pressão reduzida. O trabalho extraído do gás pressurizado pode ser usado, por exemplo, para gerar eletricidade usando um gerador ou para operar um compressor usado para comprimir ar ou fontes de oxigênio gasoso usado na oxidação em fase líquida ou outro equipamento requerendo trabalho mecânico. Tal energia extraída pode ser usada em qualquer lugar do processo ou em outros processos. Alternativamente, ela pode ser armazenada ou entregue a um acumulador elétrico para transmissão para outras localizações. O gás de exaustão restante após a recuperação de energia como trabalho pode ser ventilado, preferivelmente após ser sujeito a tratamentos adicionais, por exemplo, condensação para remover água se presente em quantidades apreciáveis no gás de exaustão da zona de condensação e depurador cáustico para remover bromo ou outros componentes que podem ser indesejáveis para a liberação atmosférica. Se pretendido, a recuperação de energia pode ser conduzida após depuração ou tratamento de gás de outra forma para remoção dos componentes corrosivos. A remoção dos componentes

corrosivos antes da recuperação da energia pode ser benéfica ao permitir que sejam construídos componentes internos de um expensor ou outro dispositivo de recuperação de energia a partir de materiais menos resistentes à corrosão do que de outra forma poderia ser preferido; todavia, o  
5 tratamento para remoção de tais componentes pode também reduzir a recuperação de energia do gás.

Como alternativa para a recuperação de energia de um gás de exaustão a alta pressão de uma zona de condensação ou, com maior preferência, como uma etapa adicional precedendo a recuperação de  
10 energia na forma de trabalho como descrito acima, o gás de exaustão da condensação pode ser tratado para remoção de compostos combustíveis orgânicos e outros e componentes corrosivos. Esses tratamentos, em algumas realizações, são particularmente úteis para recuperar quantida-  
des menores de material de alimentação aromático não reagido e produ-  
15 tos de reação do solvente ácido monocarboxílico da oxidação que pode permanecer no gás de exaustão. Em realizações da invenção em que a condensação do gás a alta pressão da separação inclui um ou mais condensações a uma temperatura baixa o bastante que a água no gás é substancialmente, e preferivelmente pelo menos cerca de 80%, conden-  
20 sada e impurezas voláteis tais como produtos de reação álcoois inferiores e ésteres do solvente ácido monocarboxílico são substancialmente retidos em uma fase gás de exaustão não condensada que é resfriada suficientemente, preferivelmente a uma temperatura na faixa de cerca de 40 a cerca de 90°C, tratamento para recuperação de tais impurezas é facilita-  
25 do por que o gás de exaustão não condensado da condensação é resfriado o bastante para uso de agentes de depuração líquida para recuperação. Em outras realizações, o tratamento é benéfico para reduzir ou eliminar espécies orgânicas tais como tal material de alimentação não reagido e subprodutos de solvente se não removidos de outra forma, bem como

subprodutos da reação de alquil brometos corrosivos das oxidações em fase líquida em que é usada uma fonte de bromo como promotor para o catalisador da oxidação em fase líquida e efetuada sobre uma fase vapor a alta pressão gerada na oxidação em fase líquida e, por sua vez, no gás a alta pressão removido da separação e gás de exaustão removido da condensação. Será observado que esses tratamentos podem afetar a quantidade de energia recuperável do gás de exaustão após condensação. De acordo, em realizações da invenção nas quais o gás de exaustão da zona de condensação é tratado antes da recuperação da energia na forma de trabalho, tratamentos preferidos são conduzidos sem substancial perda de pressão ou volume do gás. Quando o gás de exaustão da zona de condensação tem apreciável teor de água é também preferido que qualquer tratamento seja conduzido sem apreciável condensação de água do gás ou resfriado em tal extensão que a recuperação de energia na forma de trabalho resulta em significativa condensação de água. Nessas modalidades, pode ser benéfico o pré-aquecimento do gás tratado antes da recuperação da energia.

Em realizações da invenção compreendendo tratar um gás de exaustão pressurizado da condensação para remoção de material de alimentação não reagido e subprodutos de solvente gerados na oxidação em fase líquida, tal como ésteres alquil inferiores do solvente ácido monocarboxílico, o tratamento é benéfico ao permitir o retorno de tais componentes para a oxidação. O tratamento também pode reduzir a presença de tais impurezas nas correntes de reciclo do processo e níveis de equilíbrio em regime permanente das mesmas na operação global do processo. Gás não condensado sob pressão removido da condensação pode ser contactado, preferivelmente a uma temperatura de cerca de 35 a cerca de 60°C, com o agente de depuração líquido para proporcionar uma fase gasosa depurada com níveis reduzidos de material de alimentação

aromático. solvente ou subprodutos de solvente e um e um produto líquido compreendendo o agente de depuração e enriquecido em pelo menos um do material de alimentação aromático não reagido, solvente ácido monocarboxílico ou seus produtos de reação da oxidação em fase líquida tal como seus álcoois correspondentes e ésteres dos mesmos com o solvente. O produto líquido é preferivelmente retornado para a zona de reação em uma etapa de oxidação em fase líquida. A depuração pode ser efetuada usando qualquer dispositivo de depuração e agentes de depuração apropriados para contatar uma corrente de gás compreendendo o gás de exaustão da condensação a alta pressão para remover componentes voláteis tal como material de alimentação não reagido, solvente ácido monocarboxílico e/ou seus subprodutos da oxidação do gás em uma fase líquida. Colunas de absorção a alta pressão com estrutura interna, tal como bandejas ou leitos empacotados, para promover o contato entre gases a serem depurados e agente de depuração líquido são comumente utilizadas. Agentes de depuração apropriados são materiais que são líquidos na temperatura do gás a ser depurado e nos quais os materiais a serem recuperados têm substancial solubilidade. Os exemplos incluem álcoois inferiores e ácidos carboxílicos C<sub>1-8</sub> tais como ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e semelhantes. Um agente de depuração líquido preferido é o ácido monocarboxílico usado como solvente para a oxidação em fase líquida e misturas do mesmo com água. Os agentes de depuração apropriados, equipamento e uso dos mesmos para recuperação dos componentes do gás liberado da oxidação em fase líquida de materiais de alimentação aromáticos a ácidos carboxílicos aromáticos são descritos em detalhes adicionais na Patente US 6.143.925, que é aqui incorporada por referência.

O gás de exaustão do condensador pressurizado, com ou sem tratamento prévio como depuração do material de alimentação não

reagido ou subprodutos solventes como descrito acima, pode também ser tratado para remover materiais corrosivos ou outros materiais combustíveis. Embora possa ser empregado qualquer meio para tal remoção sem substancial perda de pressão e volume do gás, o gás preferivelmente é

5 sujeito a um processo de oxidação, e, com maior preferência, um processo de oxidação catalítica para remoção de componentes orgânicos, combustíveis e corrosivos. Esses tratamentos geralmente compreendem aquecer um gás não condensado sob pressão e compreendendo gás de exaustão sob pressão removido da condensação ou após depuração ou

10 outro tratamento, e oxigênio gasoso em uma zona de combustão sob pressão não substancialmente menor do que do gás pressurizado e a elevada temperatura efetiva para oxidar componentes orgânicos, combustíveis e corrosivos a um gás menos corrosivo ou mais ambientalmente compatível compreendendo dióxido de carbono e água. O aquecimento

15 sob pressão com gás oxigênio preferivelmente é conduzido na presença de um catalisador de oxidação apropriado disposto dentro da zona de combustão de forma a não interromper o fluxo de gás pressurizado através da mesma. O gás pressurizado pode opcionalmente estar sujeito a pré-aquecimento antes da oxidação. O pré-aquecimento pode ser

20 efetuado por qualquer meio apropriado tal como pela troca de calor, injeção direta de vapor ou outro meio apropriado. Opcionalmente, o tratamento de combustão pode também incluir a depuração de um gás pressurizado removido da combustão para remover materiais ácidos, inorgânicos tal como bromo e brometo de hidrogênio os quais são gerados

25 pela oxidação de brometos de alquil presentes no gás de exaustão do condensador quando uma fonte de bromo é usada para oxidação em fase líquida como notado acima.

Os catalisadores para a oxidação catalítica geralmente compreendem pelo menos um elemento do grupo de transição da Tabela Periódica

(IUPAC). Os metais do grupo VIII são preferidos, com platina, paládio e combinações dos mesmos e com um ou mais metais adjuvantes ou adicionais sendo especialmente preferidos. Esses metais catalisadores podem ser usados em formas compósitas tais como óxidos. Tipicamente, os metais catalisadores são dispostos em um suporte ou material veículo de mais baixa ou nenhuma atividade catalítica, mas com suficiente força e estabilidade para suportar a alta temperatura e pressão do ambiente de oxidação da zona de combustão. Os materiais suporte de catalisador apropriados incluem óxidos metálicos contendo um ou mais metais, exemplos dos quais incluem mulita, espinélios, areia, sílica, alumina, sílica alumina, titânia e zircônia. Podem ser utilizadas várias formas cristalinas de tais materiais, tais como alfa, gama, delta e eta aluminas, rutilo e titânias anatase. As cargas de metal catalisador em composições suporte são frações apropriadas em diversas percentagens em peso, com cargas maiores sendo preferidas para uso quando tratando gases com significativa teor de vapor de água, tal como cerca de 20% em volume ou mais. Os catalisadores podem ser usados em qualquer configuração, forma ou tamanho conveniente. Por exemplo, o catalisador pode estar na forma de pelotas, grânulos, anéis, esferas e semelhantes e preferivelmente pode ser formado ou disposto em uma configuração estrutural porosa ou perfurada, de colméia, celular rígida para promover o contato com os gases presentes na zona de combustão sem impedir o fluxo de gás através da zona. Exemplos específicos dos catalisadores de oxidação catalítica para tratamento de combustão do gás de exaustão removido da condensação no tratamento de gás liberado de acordo com a invenção compreendem cerca de metade a cerca de um % em peso de paládio suportado em suporte monólito de alumina.

Em modalidades da invenção em que a energia na forma de trabalho é recuperada do gás compreendendo gás de exaustão removido de

uma zona de condensação e especialmente quando tal gás compreende água apreciável, por exemplo, pelo menos cerca de 5% em volume, o gás pode opcionalmente ser aquecido para prevenir contra a presença de água líquida no gás direcionado para a recuperação de energia. Tal aquecimento pode ter lugar antes, depois ou em combinação com outros tratamentos ou etapas de tratamento tal como oxidações térmicas ou catalíticas. Em tais realizações, o aquecimento pode ser efetuado por qualquer técnica apropriada, tal como troca de calor ou injeção direta de vapor ou outros gases aquecidos. O aquecimento a cerca de 200°C ou maior é efetivo para evitar a condensação da água, com temperaturas de cerca de 250 a cerca de 350°C sendo preferidas.

Além do gás de exaustão da zona de condensação permanecendo após a condensação do gás a alta pressão removido da zona de separação, a condensação de acordo com uma etapa de tratamento de gás liberado do processo inventado resulta na condensação de um líquido do gás pressurizado. O líquido condensado compreende água de substancial pureza. Além da água, o condensado contém impurezas orgânicas contendo quantidades menores de solvente ácido monocarboxílico e traços de produtos de reação álcool de baixo peso molecular do solvente ácido monocarboxílico, ésteres do solvente ácido monocarboxílico e subprodutos de oxidação parcial ou intermediária do material de alimentação aromático. Os teores de água e impurezas do condensado podem variar de alguma forma dependendo da escolha e composições das correntes de reciclo em várias realizações do processo inventado. Geralmente, todavia, o teor de água do líquido condensado é de pelo menos cerca de 94% em peso e preferivelmente 96 a cerca de 98% em peso. O teor de solvente ácido monocarboxílico do condensado líquido é de cerca de 5% em peso ou menos, e preferivelmente não mais do que cerca de  $\frac{1}{2}$  a cerca de 3% em peso. Impurezas tais como álcoois alifáticos inferiores e

seus ésteres do solvente ácido monocarboxílico formado ou dos produtos de reação da oxidação do solvente ácido monocarboxílico e subprodutos de oxidação do material de alimentação aromático tipicamente estão presentes em níveis até cerca de 1% em peso cada, e preferivelmente não maior do que cerca de 500 ppm em peso.

Os níveis de impurezas altos em água e baixos em orgânicos do líquido condensado tornam o líquido apropriado, mesmo sem a necessidade de purificação adicional ou outro tratamento que reduza os níveis de impurezas, para outros usos, incluindo não apenas líquidos de lavagem para separações sólido-líquido e líquido de refluxo ou lavagem na separação de água e solvente ácido monocarboxílico em uma fase vapor a alta pressão da oxidação em fase líquida, mas também como líquido contendo água em processos para fazer ácidos carboxílicos aromáticos purificados. Surpreendentemente, o condensado líquido é apropriado, mesmo em processos de escala comercial e sem tratamento adicional ou purificação, não apenas como um solvente de cristalização ou líquidos de lavagem para recuperações e separações de formas puras de produto ácido carboxílico aromático, mas mesmo como solvente para soluções de reação de purificação contendo ácido carboxílico aromático e impurezas dissolvidas em um líquido contendo água. De acordo, em realizações preferidas do processo inventado, o condensado líquido condensado do gás de exaustão do condensador pressurizado e contendo água e substancialmente livre de impurezas orgânicas é direcionado para um processo ou etapa de purificação de ácido carboxílico aromático e usado como solvente fresco ou composto para dissolver o produto ácido carboxílico aromático cru ou impuro a ser purificado. Em tais realizações, o processo inventado não apenas reduz, ou pode mesmo eliminar, requerimentos por água desmineralizada ou outras fontes de água de alta pureza usada em processos conhecidos de purificação de ácido carboxílico aromático, mas

também reduz o volume de efluentes líquidos de processos que de outra forma seriam tratados ou dispostos como um resíduo líquido.

Em realizações da invenção que compreendem a purificação ou fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos purificados, pelo menos  
5 uma etapa de purificação compreende contatar com hidrogênio a elevada temperatura e pressão na presença de um catalisador compreendendo um metal catalisador de hidrogenação uma solução de reação de purifi-  
cação contendo um líquido que compreende água e tem nele dissolvido ácido carboxílico aromático e impurezas para formar uma mistura de  
10 reação líquido de purificação contendo o ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas dissolvidas num líquido contendo água. Em realizações preferidas, uma solução de reação de purificação é formada pela dissolução em um líquido contendo água um produto sólido cru recuperado a partir da oxidação em fase líquida contendo ácido carboxili-  
15 co aromático e impurezas contendo subprodutos de oxidação do material de alimentação aromático para a oxidação. Formas puras do produto ácido carboxílico aromático contendo níveis reduzidos de impurezas podem ser recuperadas da mistura de reação líquida de purificação, preferivelmente por cristalização, e a forma pura resultante do produto  
20 pode ser separada de um licor-mãe da purificação líquido permanecendo após a recuperação da forma pura do produto e/ou de um ou mais líquidos contendo água, tais como solventes de cristalização e líquidos de lavagem. Pelo menos um líquido contendo água que é usada na purificação compreende líquido condensado contendo água substancialmente  
25 livre de impurezas orgânicas recuperadas de uma zona de condensação no tratamento de gás liberado como aqui descrito. De acordo com outra realização preferida da invenção, o licor-mãe da purificação de pelo menos uma purificação é direcionado para tratamento de gás liberado onde ele é usado líquido de refluxo ou lavagem para uma zona de separa-

ção para substancial separação do solvente ácido monocarboxílico e vapores de água em uma fase vapor a alta pressão removida da oxidação em fase líquida.

Conforme indicado acima, produtos ácidos carboxílicos aromáticos  
5 obtidos pela oxidação em fase líquida de materiais de alimentação com-  
preendem compostos aromáticos com substituintes oxidáveis, também  
algumas vezes referidos como um produto ácido carboxílico aromático ou  
produto cru da oxidação em fase líquida, compreende ácido carboxílico  
aromático e um ou mais intermediários de oxidação ou subprodutos.  
10 Embora as composições químicas específicas de intermediários e subpro-  
dutos variem dependendo da composição do material de alimentação da  
oxidação, as condições de reação de oxidação e outros fatores, e mesmo  
para dados materiais de alimentação podem não ser completamente  
conhecidos, eles são conhecidos compreender um ou mais compostos  
15 carbonil aromáticos, tais como benzaldeídos, carboxibenzaldeídos,  
fluorenonas e antraquinonas, que causam ou correlacionam com cores  
indesejáveis dos produtos ácido carboxílico aromáticos pretendidos ou de  
poliésteres feitos do mesmo e pode estar hidrogenada a espécie mais  
solúveis em solução aquosa do que os compostos carbonil aromáticos e  
20 ácido carboxílico aromático ou a espécie com menos cor ou tendências  
de formação de cor. Os produtos de ácidos carboxílicos aromáticos  
impuros preferidos a serem purificados de acordo com a invenção são  
produto cru contendo ácido carboxílico aromático e subprodutos produ-  
zidos pela oxidação em fase líquida de material de alimentação aromático  
25 em uma oxidação em fase líquida e, com maior preferência, processos  
contínuos em que a oxidação em fase líquida e etapas de purificação são  
integrados de tal forma que um produto sólido cru da oxidação em fase  
líquida é um material de partida para purificação. Todavia, será também  
observado que o material de partida para purificação pode ser ou inclui

um produto impuro contendo um ácido carboxílico aromático e impurezas carbonil aromáticas como descrito acima, se presente ou gerado como subprodutos de uma oxidação em fase líquida integrada ou não integrada de material de alimentação aromático ou de outros processos ou fontes.

5 Assim, a invenção inclui realizações em que um material de partida produto ácido carboxílico aromático impuro para purificação compreende ácido carboxílico aromático e pelo menos uma impureza carbonil aromático que forma um produto aromático hidrogenado, carbonil substituído com maior solubilidade em solução aquosa ou menos cor ou tendências  
10 de formar cor do que uma impureza carbonil aromática não hidrogenada.

Quantidades menores de solvente ácido monocarboxílico, tal como solvente residual restante no produto cru de uma etapa de oxidação em fase líquida também pode estar presente no produto ácido carboxílico aromático impuro sujeito a purificação. Quantidades variando de diver-  
15 sas centenas a milhares ppm em peso como comumente presentes em produtos de oxidações em fase líquida em escala comercial não afetam adversamente a purificação de acordo com o processo inventado. Com maior preferência, o teor de solvente ácido monocarboxílico de um produto ácido carboxílico aromático a ser purificado não excede a cerca  
20 de 10% em peso.

Em maiores detalhes, uma etapa de purificação preferida de acordo com a invenção compreende dissolver em um líquido contendo água, pelo menos uma parte da qual com maior preferência, compreende condensado líquido condensado de tratamento de gás liberado como aqui descrito  
25 e contendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas, um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas para formar uma solução da reação de purificação, contatar a solução de purificação a elevada temperatura e pressão com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura de reação

liquida de purificação recuperando da mistura de reação de líquido de purificação uma mistura de um produto purificado sólido compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas e separação de um licor-mãe da purificação líquido aquoso contendo  
5 subprodutos de oxidação, produtos de hidrogenação dos mesmos e combinações dos mesmos do produto purificado sólido recuperado.

A hidrogenação de ácidos carboxílicos aromáticos impuros para reduzir níveis de impurezas é conduzida com o ácido impuro em solução aquosa. Condensado líquido condensado do gás de exaustão pressurizado condensado do gás a alta pressão da separação em pelo menos uma  
10 etapa de tratamento do gás liberado como aqui descrita é um solvente preferido para a solução de purificação. O suprimento de condensado líquido diretamente da condensação e sem tratamentos adicionais ou intermediários para remoção de subprodutos ou outras impurezas é  
15 preferido em operações de processo contínuo e integrado para evitar custos, complexidades e equipamento adicional para adicional manuseio, armazenagem ou tratamento do condensado líquido, embora seja observado que esses tratamentos adicionais, embora não necessários para fornecer o condensado líquido apropriado como um solvente de purifica-  
20 ção, não são impedidos. De modo semelhante, embora desnecessário para obtenção de um líquido de suficiente pureza para uso com o solvente de purificação de acordo com a invenção, será observado que a invenção contemple o uso de condensado líquido da condensação em combinação com água desmineralizada fresca ou outras fontes de água purifi-  
25 cadas. Preferivelmente o condensado líquido recuperado da condensação do gás a alta pressão da separação de acordo com a invenção compõe pelo menos cerca de 50% do solvente para a solução de reação de purificação e, com maior preferência, cerca de 80% a cerca de 100%.

As concentrações no solvente de purificação aromático carboxílico a

ser tratado em uma etapa de purificação geralmente são baixas o bastante que o ácido impuro está substancialmente dissolvido e alto o suficiente para operações de processos práticos e uso eficiente e manuseio de líquido usado como solvente e permanecendo como licor-mãe da purificação após recuperação de uma forma pura de ácido carboxílico aromático com reduzidas impurezas das misturas de reação de purificação. Apropriadamente, soluções contendo cerca de 5 a cerca de 50 partes em peso de ácido carboxílico impuro por cem partes em peso de solução em temperaturas de processo fornecem adequada solubilidade para operações práticas. Soluções de reação de purificação preferidas contem cerca de 10 a cerca de 40% em peso, e, com maior preferência, cerca de 20 a cerca de 35% em peso, ácido carboxílico aromático impuro nas temperaturas usadas para purificação por hidrogenação catalítica.

Os catalisadores apropriados para uso nas reações de hidrogenação de purificação compreendem um ou mais metais tendo atividade catalítica para hidrogenação das impurezas em produtos ácidos carboxílicos aromáticos, tal como oxidação de intermediários e subprodutos e/ou espécies carbonil aromáticos. O metal catalisador preferivelmente é suportado ou levado em um material suporte que é insolúvel em água e não reativo com ácidos carboxílicos aromáticos sob as condições de processo de purificação. Os metais catalisadores apropriados são metais do Grupo VIII da Tabela Periódica dos Elementos (versão IUPAC), incluindo paládio, platina, ródio, ósmio, rutênio, irídio e combinações dos mesmos. O paládio ou combinações desses metais que incluem paládio são de maior preferências. O carbonos e os carvões com áreas superficiais de diversas centenas ou milhares de  $\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial e suficiente força e resistência ao atrito para prolongado uso sob condições de operação são suportes preferidos. As cargas de metal não são críticas, mas praticamente cargas preferidas são cerca de 0,1% em peso a cerca

de 5% em peso baseado no peso total do suporte e metal catalisador ou metais. Os catalisadores preferidos para conversão de impurezas presentes nos produtos ácidos carboxílicos aromáticos compreendendo ácido tereftálico cru obtido pela oxidação em fase líquida de um material de  
5 alimentação compreendendo para-xileno contêm cerca de 0,1 a cerca de 0,3% em peso e, com maior preferência, cerca de 0,2 a cerca de 1% em peso do metal de hidrogenação. Para tais usos, o metal com maior preferência, compreende paládio.

Para aplicações práticas, o catalisador é, com maior preferência,  
10 usado na forma particulada, por exemplo, pelotas, extrudados, esferas ou grânulos, embora também sejam apropriadas outras formas sólidas. O tamanho de partícula do catalisador é selecionado de forma que um leito de partículas de catalisador seja facilmente mantido em um reator de purificação apropriado, mas permita fluxo da mistura de reação de  
15 purificação através do leito sem queda de pressão indesejável. Os tamanhos de partículas médios preferidos são tais que as partículas de catalisador passam através de uma peneira de malha 2, mas, são retidos em uma peneira de malha 24 (Série Sieve Americana) e, com maior preferência, através de uma peneira de malha 4, mas com retenção em  
20 uma de malha 12 e, com maior preferência, peneira de malha 8.

Contatar a solução da reação de purificação aquosa com hidrogênio na presença do catalisador para purificação é feito em temperaturas e pressões elevadas. A faixa de temperaturas cerca de 200 a cerca de 370°C, com cerca de 225 a cerca de 325°C sendo preferida e cerca de 240  
25 a cerca de 300°C sendo mais preferida. A pressão está em um nível suficiente para manter uma fase líquida compreendendo a solução de reação aquosa. A pressão total é pelo menos igual e, preferivelmente, excede a soma das pressões parciais do gás hidrogênio introduzido no processo e vapor de água que ferve da solução de reação aquosa na

temperatura de operação. As pressões preferidas são cerca de 35 e, com maior preferência, cerca de 70 a cerca de 105 kg/cm<sup>2</sup>.

A reação de purificação aquosa é contatada com gás hidrogênio sob condições de hidrogenação como descrito acima em um vaso de reação  
5 apropriado capaz de suportar temperaturas e pressões de reação e também a natureza ácida de seu conteúdo líquido. Uma configuração de reator preferida é um reator cilíndrico com um eixo substancialmente central o qual, quando o reator é posicionado para uso do processo, é verticalmente disposto. Ambos os reatores de fluxo ascendente e descen-  
10 dente podem ser usados. O catalisador tipicamente está presente no reator em um ou mais leitos fixos de partículas mantidos com um suporte mecânico para manter as partículas de catalisador no leito enquanto permite passagem relativamente livre de solução de reação através do mesmo. Um leito de catalisador único é frequentemente preferido embora  
15 múltiplos leitos do mesmo ou diferente catalisador ou um leito simples em camada com diferentes catalisadores, por exemplo, com respeito ao tamanho de partícula, metais catalisadores de hidrogenação e cargas metálicas, ou com catalisador e outros materiais tais como abrasivos para proteger o catalisador, também pode ser usado e pode fornece  
20 benefícios. Suportes mecânicos na forma de peneiras de malha plana ou uma grade formada de apropriadamente fios paralelos espaçados são comumente empregados. Outro meio de retenção de catalisadores apropriado inclui, por exemplo, uma peneira Johnson tubular ou uma placa perfurada. Os componentes internos e superfícies do reator e o suporte  
25 mecânico para o leito do catalisador são construídos de materiais que são apropriadamente resistentes à corrosão do contato com a solução de reação ácida e mistura de produto de reação. Mais apropriadamente, os suportes para leitos catalíticos têm aberturas de cerca de 1 mm ou menos e são construídos de metais tal como aço inox, titânio ou

Hastelloy C.

Em realizações preferidas da invenção, a solução aquosa de ácido carboxílico aromático impuro a ser purificado é adicionada ao vaso reator a elevada temperatura e pressão em uma posição na parte do topo ou  
5 próxima dela no vaso reator e a solução flui descendentemente através do leito catalítico contido em um vaso reator na presença de gás hidrogênio, onde impurezas são reduzidas com hidrogênio, em muitos casos a produtos hidrogenados com maiores solubilidades na mistura de reação do que o ácido carboxílico aromático pretendido ou com menos cor ou  
10 tendências de formação de cor. Nesse modo preferido, uma mistura de reação de purificação líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas é removida do vaso reator numa posição da parte inferior ou fundo do reator ou próxima dela.

OS reatores usados para a purificação podem ser operados de di-  
15 versos modos. Num modo, um nível de líquido pré-determinado é mantido no reator e, para uma dada pressão no reator, hidrogênio é alimentado a uma taxa suficiente para manter o nível de líquido pré-determinado. A diferença entre a pressão do reator efetiva e a pressão de vapor da solução de purificação vaporizada presente no espaço superior do reator  
20 é a pressão parcial do hidrogênio no espaço superior. Alternativamente, o hidrogênio pode ser alimentado misturado com gás inerte tal como nitrogênio ou vapor de água, no caso em que a diferença entre a pressão do reator efetiva e a pressão de vapor da solução de reação vaporizada é a pressão parcial combinada de hidrogênio e do gás inerte misturado de  
25 acordo. Nesses casos a pressão parcial de hidrogênio pode ser calculada das quantidades relativas conhecidas de hidrogênio e gás inerte presente na mistura.

Em outro modo de operação, o reator pode ser preenchido com a solução de reação líquida aquosa de forma que não existe essencialmente

espaço de vapor no reator, mas uma bolha de hidrogênio no topo ou na parte superior do reator que se expande ou contrai em tamanho para fornecer volume na parte superior do reator de forma que o hidrogênio adicionado ao reator é dissolvido na solução de reação de purificação 5 entrando. Nessa modalidade, o reator é operado como um sistema completo hidraulicamente com hidrogênio dissolvido sendo alimentado ao reator por controle de fluxo. A concentração de hidrogênio em solução pode ser modulada pelo ajuste da taxa de fluxo de hidrogênio para o reator. Se pretendido, um valor de pressão parcial de pseudo-hidrogênio 10 pode ser calculado da concentração de hidrogênio na solução a qual, por sua vez, pode ser correlacionada com a taxa de fluxo de hidrogênio para o reator.

Quando operando de forma que o controle de processo é efetuado pelo ajuste da pressão parcial de hidrogênio, a pressão parcial de hidrogênio no reator está preferivelmente na faixa de cerca de metade a cerca 15 de 15 kg/cm<sup>2</sup> relativa ou maior, dependendo da variação de pressão do reator, dos níveis de impurezas do ácido carboxílico aromático impuro, da atividade e do envelhecimento do catalisador e de outras considerações conhecidas a pessoas versadas na técnica. Em modos de operação que 20 envolvem diretamente o ajuste da concentração de hidrogênio na solução de alimentação, a solução usualmente é menos do que saturada com respeito ao hidrogênio e o próprio reator está hidraulicamente cheio. Assim, um ajuste da taxa de fluxo de hidrogênio para o reator resultará no controle pretendido da concentração de hidrogênio na solução.

25 A velocidade espacial, expressa como peso de ácido aromático impuro na solução de reação de purificação por peso de catalisador por hora, durante a hidrogenação é tipicamente cerca de 1 hora<sup>-1</sup> a cerca de 25 horas<sup>-1</sup>, e preferivelmente cerca de 2 horas<sup>-1</sup> a cerca de 15 horas<sup>-1</sup>. O tempo de residência da corrente de líquido de purificação no leito catalíti-

co varia dependendo da velocidade espacial.

As formas puras de produto ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas em relação ao cru ou outro produto ácido carboxílico aromático impuro usado para preparação da solução de purificação são recuperadas a partir da mistura de reação da purificação do líquido. A mistura de reação de purificação, compreendendo solvente de reação aquoso tendo nele dissolvido ácido carboxílico aromático e impurezas aromáticas hidrogenadas tendo maiores solubilidades no líquido para separara forma pura do ácido carboxílico aromático sólido com impurezas reduzidas da mistura de reação, deixando um licor-mãe da purificação líquido tendo impurezas hidrogenadas dissolvidas no mesmo. A separação é comumente alcançada pelo resfriamento para a temperatura de cristalização a qual é suficientemente baixa para que ocorra a cristalização do ácido carboxílico aromático, desta forma produzindo cristais dentro da fase líquida. A temperatura de cristalização é suficientemente alta de forma que impurezas dissolvidas e seus produtos de redução resultantes da hidrogenação permanecem dissolvidos na fase líquida. As temperaturas de cristalização geralmente variam até 160°C e preferivelmente até cerca de 150°C. Em operações contínuas, a separação normalmente compreende a remoção da mistura de reação de purificação de líquido do reator de purificação e cristalização do ácido carboxílico aromático em um ou mais vasos de cristalização. Quando conduzida em uma série de estágios ou vasos de cristalização separados, as temperaturas nos diferentes estágios ou vasos podem ser a mesma ou diferente e preferivelmente diminui de cada estágio ou vaso para o próximo. A cristalização tipicamente também resulta no "flash" do líquido da mistura de reação de líquido de purificação, que pode ser recuperado por condensação e reciclado para um ou mais da purificação, um ou mais estágios de cristalização a montante, ou em realizações preferidas da invenção, a

separação do solvente ácido monocarboxílico e vapor de água em fase vapor a alta pressão da oxidação em fase líquida. O líquido contendo água, o qual preferivelmente compreende líquido condensado que contém água substancialmente livre de impurezas orgânicas recuperadas de um gás a alta pressão da separação do solvente ácido monocarboxílico e vapores de água em uma fase vapor a alta pressão da oxidação em fase líquida, é preferivelmente adicionado ao produto cristalizado recuperado da mistura de reação líquida da purificação recuperada em cristalizações em estágios seja diretamente ou, com maior preferência, indiretamente em um ou mais líquidos de lavagem para o produto cristalizado.

Depois disso, o produto ácido carboxílico aromático purificado, cristalizado é separado do licor-mãe da purificação, incluindo impurezas hidrogenadas dissolvidas no mesmo. A separação do produto cristalizado é comumente conduzida por centrifugação ou por filtração. Uma separação preferida compreende a filtração por pressão de uma pasta aquosa de formas puras de ácido carboxílico aromático e lavagem da torta do filtro resultando da filtração com um líquido contendo água como descrito na Patente US 5.175.355, que é aqui incorporada por referência. O condensado líquido condensado de um tratamento de gás liberado como aqui descrito é um líquido preferido contendo água para uso como líquido de lavagem para a forma pura de ácido carboxílico aromático.

O licor-mãe da purificação permanecendo após a recuperação do ácido carboxílico aromático purificado sólido da mistura de reação de purificação compreende água e derivados hidrogenados de subprodutos ou impurezas presentes no material de partida do ácido carboxílico aromático impuro. O licor-mãe comumente também inclui quantidades menores de ácido carboxílico aromático que permanecem em solução. Esses derivados hidrogenados incluem compostos apropriados para a conversão a ácido carboxílico aromático por oxidação em fase líquida e,

de acordo, em realizações preferidas da invenção, pelo menos uma parte de tais derivados hidrogenados é transferida direta ou indiretamente para uma oxidação em fase líquida. O ácido carboxílico aromático residual presente no licor-mãe também pode ser transferido direta ou indireta-

5 mente para a oxidação em fase líquida após separação, ou com maior preferência, junto com tais derivados hidrogenados. A transferência desses derivados e do ácido carboxílico aromático para a oxidação é convenientemente efetuada ao se direcionar pelo menos uma parte de um licor-mãe da purificação permanecendo após a separação de uma forma

10 pura sólida do ácido carboxílico aromático para uma etapa de oxidação em fase líquida. O teor de água do licor-mãe da purificação pode alterar o balanço de água na oxidação a menos que a água do licor-mãe da purifi-

cação direcionado para a oxidação seja considerado em outras correntes que podem ser retornadas para a oxidação. A transferência de impurezas

15 hidrogenadas em um licor-mãe da purificação, sozinhas ou preferivelmente em combinação com ácido carboxílico aromático presente no licor-mãe, para a oxidação em fase líquida é preferivelmente efetuada sem alteração do balanço de água na oxidação. Com maior preferência, pelo menos uma parte, e, com maior preferência, substancialmente todo, de

20 um licor-mãe permanecendo após a separação do ácido carboxílico aromático sólido a partir da mistura de reação de purificação líquida é transferido direta ou indiretamente para uma zona de separação de tratamento de gás liberado de uma fase vapor a alta pressão removida da oxidação de acordo com a invenção onde ele é usado como um líquido de

25 refluxo. Por exemplo, se uma ou mais colunas de destilação são usadas para separação do solvente ácido monocarboxílico e água em uma fase vapor a alta pressão gerada pela oxidação em fase líquida de um material de alimentação aromático, o licor-mãe da purificação pode ser todo usado ou em parte como refluxo para uma ou mais colunas. A água presente no

licor-mãe adicionada como refluxo está substancialmente vaporizada, entrando na fase vapor na torre, com a água retida na fase vapor que sai da torre se tornando parte do gás pressurizado da separação. Componentes de alta ebulição do licor-mãe, incluindo impurezas hidrogenadas tais como subprodutos da oxidação em fase líquida do material de alimentação aromático para oxidação e ácido carboxílico aromático se presente, permanecem substancialmente na fase líquida e podem ser retornados direta ou indiretamente para uma mistura de reação de oxidação em fase líquida, por exemplo, como parte da fase líquida rica em solvente ácido monocarboxílico resultante da separação ou em uma corrente separadamente removida da separação.

As configurações do reator de purificação e leito do catalisador e detalhes de operação e técnicas de cristalização e recuperação do produto e equipamentos úteis no processo de acordo com esta invenção são descritos em detalhes adicionais na Patente US 3.584.039, Patente US 4.626.598, Patente US 4.629.715, Patente US 4.782.181, Patente US 4.892.972, Patente US 5.175.355, Patente US 5.354.898, Patente US 5.362.908 e Patente US 5.616.792 as quais são aqui incorporadas por referência.

A Figura 1 ilustra em detalhe adicional um equipamento de acordo com a invenção e para operação dos processos de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos de acordo com a invenção. O equipamento compreende um vaso de reação tendo um respiradouro para remoção do vapor na parte superior do reator; um dispositivo de separação capaz de substancialmente separar ácido monocarboxílico  $C_{1-8}$  e vapores de água na mistura gasosa sob pressão contendo o ácido monocarboxílico e água, o dispositivo de separação estando em comunicação de fluido com o vaso de reação de forma a receber uma fase vapor a alta pressão removida do respiradouro no vaso de reação; meio condensante em comunicação de

fluido com o dispositivo de separação adaptado para extrair energia de um gás a alta pressão pela condensação de pelo menos uma parte do gás a alta pressão e troca de calor com um material de absorção de calor; e meio para direcionar o condensado líquido condensado do gás alta  
5 pressão do meio condensante para pelo menos um vaso de um equipamento de purificação de ácido carboxílico aromático. A figura também mostra uma realização preferida na qual o equipamento também inclui um expensor em comunicação de fluido com o meio condensante para recuperação de energia do gás de exaustão sob pressão removido do meio  
10 condensante.

Uma forma preferida do equipamento, também representada na figura, compreende um vaso de reação de pressão variada que define um volume interior substancialmente fechado adaptado para conter uma mistura de reação líquida e um vapor na parte superior e contendo pelo  
15 menos uma entrada para introdução de um líquido no volume interior, pelo menos uma entrada para introdução de um gás contendo oxigênio e sob pressão para o volume interior, pelo menos uma saída de produto líquido para remoção do volume interior de um produto compreendendo um líquido ou pasta de um sólido em um líquido e pelo menos um  
20 respiradouro para remoção de um gás liberado a alta pressão do volume interior; um dispositivo de separação em comunicação de fluido com o vaso de reação para receber no dispositivo um gás liberado a alta pressão removido de pelo menos um respiradouro no vaso de reação e compreendendo pelo menos uma coluna contendo pelo menos uma entrada de  
25 vapor adaptada para receber um gás liberado a alta pressão na coluna em um fluxo de fase vapor a alta pressão através da mesma, pelo menos uma entrada de líquido adaptada para receber líquido em refluxo em um fluxo de líquido em refluxo através da coluna em contracorrente ao fluxo de vapor a alta pressão, meio dentro da coluna e posicionado intermediária-

rio entre as entradas de vapor e líquido e fornecendo superfície de contato entre as fase líquido e vapor dentro da coluna de forma que a fase vapor a alta pressão contendo ácido monocarboxílico  $C_{1-8}$  gasoso e vapor de água recebido na coluna é separada em uma fase líquida rica no ácido monocarboxílico  $C_{1-8}$ , mas pobre em água e um gás a alta pressão contendo água e não mais do que cerca de 10% do ácido monocarboxílico  $C_{1-8}$  do gás liberado a alta pressão recebido na coluna, pelo menos uma saída de líquido para remoção de um líquido da mesma, e pelo menos um respiradouro localizado acima da entrada de líquido para remoção da 5 coluna do gás a alta pressão contendo água; pelo menos um meio condensante em comunicação de fluido com o dispositivo de separação para receber um gás a alta pressão contendo água contendo pelo menos uma entrada de gás adaptada para receber o gás a alta pressão contendo água, pelo menos um respiradouro adaptado para remoção de um gás de 10 exaustão a alta pressão do meio condensante, um meio de transferência de calor para troca de calor entre um gás a alta pressão introduzido no meio condensante e um meio de troca de calor e condensar a partir do gás um líquido contendo água; e um meio para direcionar líquido contendo água recuperada a partir do meio condensante para um ou mais 15 receptáculos de líquido num equipamento para purificação de ácido carboxílico aromático.

Referindo-se à Figura 1, o vaso de reação de oxidação **10** compreende um casco substancialmente cilíndrico que define um volume interior substancialmente fechado. Em uso, uma parte mais baixa do volume 25 interior contém um corpo de reação líquido enquanto um gás liberado da reação na parte superior está contido em uma parte do volume interior acima do nível do líquido. O volume interior está em comunicação com o exterior do vaso de reação através de uma pluralidade de entradas, tais como representadas por **12a**, **b**, **c** e **d**, através das quais o material de

alimentação aromático, solvente e formas solúveis de catalisador são introduzidos de vasos de cargas líquidas (não mostrados) e ar comprimido ou outra fonte de gás oxigênio é introduzido de um compressor ou outro dispositivo apropriado (não mostrado) via linhas de transferências  
5 (como na **13** a qual está em comunicação de fluido com a entrada **12a**). As entradas preferivelmente estão dispostas de forma que os componentes líquido e gasoso são introduzidos abaixo do nível de líquido no interior do vaso. O vaso de reação também inclui pelo menos uma saída, como a **14**, para remoção do interior de uma mistura de reação em fase líquida  
10 a qual inclui um produto cru compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos de reação, estando o mesmo tipicamente presente em solução no líquido, como partículas sólidas suspensas ou em pasta no líquido ou ambas dissolvidas e suspensas no líquido. O vaso de reação **10** também compreende pelo menos um respiradouro ou saída **16** para  
15 remoção do interior do vaso de uma fase vapor a alta pressão evaporada do corpo de reação líquido. O respiradouro **16** é posicionado para corresponder a uma parte superior do vaso, quando ele está em posição para uso no processo.

Um projeto de vaso de reação preferido é um vaso substancialmente cilíndrico tendo um eixo central se estendendo substancialmente  
20 verticalmente quando o vaso está posicionado para uso no processo. O vaso é adaptado para uso com um mecanismo de agitação, tal como o representado em **18** com haste **20** tendo um ou mais impulsores **22** e **24** montados na mesma e capazes de serem girados no interior do vaso de  
25 reação para agitar a mistura de reação líquida presente no vaso durante o uso no processo. Em realizações preferidas da invenção, pelo menos dois impulsores ou aspectos de misturas são montados nas hastes para misturar os componentes líquido e gasoso dentro do corpo de reação líquido sem deposição adversa de sólidos nas partes mais baixas do vaso.

Impulsores de fluxo axiais, geralmente configurados como propelentes, misturadores de fluxo radial, tais como turbinas de discos de lâmina plana e discos de dispersão, elementos de mistura de faixa helicoidal, turbinas de lâminas em passo com lâminas em passo para fluxo ascen-

5 dente e descendente, misturadores do tipo âncora provendo predominantemente fluxo tangencial e outras configurações são apropriadas para misturar o sistema de reação de oxidação em fase líquida e preferivelmente são usadas em várias combinações para levar em consideração teores maiores de sólidos nas partes mais baixas da mistura de reação

10 líquida, teores maiores de gás nas regiões superiores e outras características da mistura de reação em fase líquida que podem variar através do corpo de líquido. Outros projetos são revelados na Patente US 5.198.156, que descreve elementos de mistura com extensão radial, lâminas giratórias montadas em um rotor plano e tendo uma configuração de lâmina

15 oca com uma borda principal descontínua, borda de arrasto contínua, ausência de superfícies côncavas externas e uma extremidade externa aberta e preferivelmente usada em conjunção com um tubo vertical ou aspersor de gás perfurado para a distribuição de gás, e a Patente US 5.904.423, que descreve um misturador no qual elementos de agitação

20 são montados em um ângulo descendente em uma haste giratória central e estão em formato de cunha na direção do movimento através do líquido, com extremidades internas radiais das bordas de arrasto das lâminas colocadas em ângulo no sentido externo e na direção do movimento das lâminas e usado com detalhes para introduzir um gás abaixo dos elemen-

25 tos de agitação numa cavidade central formada por um disco cônico na extremidade da haste.

Pelo menos aquelas partes do vaso de reação, haste do agitador e elementos de mistura que contatam a mistura de reação líquida e gás na parte superior em uso nos processos são construídos de materiais

substancialmente resistentes à corrosão. Exemplos incluem o metal titânio e ligas de titânio e aços inoxidáveis duplex. O metal titânio é preferido.

O vaso de reação está em comunicação de fluido com um dispositivo separado de tal forma que um gás na parte superior a alta pressão removido do vaso através de pelo menos um respiradouro de gás na parte superior, como em **16**, é recebido no dispositivo de separação.

O dispositivo de separação é projetado de forma que em operação seja capaz de substancialmente separar vapor de ácido monocarboxílico C<sub>1-8</sub> do vapor de água em um gás da parte superior do reator a alta pressão introduzido no dispositivo de forma que uma fase líquida rica em ácido monocarboxílico e um gás da parte superior de separação a alta pressão substancialmente livre de ácido, mas rico em vapor de água sejam formados. Uma torre ou coluna de pressão variada, ou uma série de colunas ou torres, equipada com pelo menos uma entrada para receber um gás a alta pressão, pelo menos uma entrada para introdução de líquido refluxado, pelo menos uma saída para remoção de gás a alta pressão da separação, e uma zona de fracionamento compreendendo uma estrutura interna fornecendo uma superfície para promover a transferência de massa entre as fases gás e líquida fluindo em contracorrente suficiente para fornecer estágios de equilíbrio teóricos apropriados para separação do solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor é um dispositivo de separação preferido. Preferivelmente, o dispositivo é projetado para introdução de um gás de entrada em uma parte mais inferior da coluna ou torre e introdução do líquido refluxado em uma ou mais localizações superiores relativas à entrada de gás e com uma zona de fracionamento posicionada na intermediária de forma que o fluxo em contracorrente através dela resulta da passagem para cima da fase vapor e fluxo descendente, sob força da gravidade, do líquido suprido como

refluxo e condensado da fase vapor ascendendo. Aspectos adicionais de tal torre ou coluna pode compreender uma ou mais portas de entrada ou saída para remoção ou adição de uma ou mais correntes de gás ou líquido, por exemplo, remoção de um líquido rico em ácido monocarboxílico separado da fase vapor.

O dispositivo de separação pode também ser fornecido com um re-ebulidor ou outros meios apropriados para fornecer calor suplementar embora tais meios não sejam normalmente necessários quando uma fase vapor a alta pressão de um vaso de reação de oxidação em fase líquida é introduzida substancialmente diretamente ao dispositivo ou de outra forma sem apreciável resfriamento por que o reator de oxidação efetivamente serve como um re-ebulidor devido à natureza exotérmica da reação de oxidação. Em modalidades preferidas, a associação direta ou acoplamento próximo do reator de oxidação e dispositivo de separação é efetuada pela conexão direta ou por tubulação com pressão variável apropriada ou outros condutos entre um ou mais respiradouros no vaso de reação da oxidação e uma ou mais entradas de gás para o dispositivo de separação, de forma que a fase vapor sob as condições de reação em fase líquida é removida do vaso de reação e introduzida no dispositivo de separação à mesma ou substancialmente mesma temperatura e pressão que as da zona de reação.

Preferivelmente, o dispositivo de separação é capaz de separar vapores de água e solvente ácido monocarboxílico do gás a alta pressão introduzido ao dispositivo de forma que uma fase líquida com pelo menos cerca de 60 a 85 partes em peso de solvente ácido monocarboxílico por cem partes em peso do líquido e um gás a alta pressão contendo cerca de 45 a 65 partes em peso de água por cem partes em peso de gás são formados. Para alcançar essa separação, a zona de fracionamento do dispositivo de separação é configurada com uma pluralidade de estágios

de equilíbrio teóricos de forma que possam ser fornecidos por bandejas internas, empacotamento estruturado, combinações de bandejas e leitos empacotados, ou outra estrutura ou combinações dos mesmos fornecendo superfícies dentro do interior do dispositivo para transferência de massa entre as fases gasosa e líquida presentes no dispositivo. Pelo menos cerca de 20 estágios de equilíbrio teóricos são preferidos para tais separações. A eficiência da separação aumenta com o aumento dos estágios de equilíbrio teóricos, as outras coisas sendo mantidas, de forma que não existe limite superior para o número de estágios de equilíbrio que possam ser incluídos nos dispositivos de separação usados de acordo com a invenção. Todavia, por razões práticas, a separação de forma que um gás de saída do dispositivo de separação contenha 10% em peso ou menos do teor de solvente ácido monocarboxílico da fase vapor de entrada para o dispositivo pode ser efetuada com pelo menos cerca de 20 estágios de equilíbrio teóricos e graus de separação além daqueles fornecidos por cerca de 70 de tais estágios tornam estágios adicionais impraticáveis ou economicamente ineficientes.

Um dispositivo de separação preferido com empacotamento estruturado tem pelo menos cerca de 3 leitos ou zonas de empacotamento, e, com maior preferência, cerca de 4 a cerca de 6 tais leitos, para fornecer superfície adequada e estágios de equilíbrio teóricos para a separação. Um exemplo de um material de empacotamento apropriado é o empacotamento estruturado Flexipac, que é disponibilizado pela KGGP LLC na forma de folhas finas de metal corrugado arranjado em uma relação de linhas cruzadas para criar canais de fluxo e de forma que suas interseções criam pontos de mistura para as fases líquida e vapor. Um dispositivo de separação preferido com bandejas inclui 30 a cerca de 90 bandejas, pelo menos cerca de 70% das quais são posicionadas entre a entrada para o gás a alta pressão introduzido no dispositivo de separação a partir

do vaso de reação e a entrada de líquido refluxado. São preferidas as bandejas na forma de peneiras ou de borbulhamento e preferivelmente tem eficiências de separação de cerca de 30 a cerca de 60%. O número de bandejas para um dado número de estágios de equilíbrio teóricos pode ser calculado pela divisão do número de estágios pela eficiência das bandejas.

Em uso no processo, as fases de gás e líquida introduzidas no dispositivo de separação e presentes no mesmo estão em elevadas temperaturas e incluem água, ácido monocarboxílico e outros componentes corrosivos, por exemplo, compostos de bromo e seus produtos de dissociação tais como brometo de hidrogênio que estão presentes no gás da parte superior da reação de oxidação quando o catalisador usado para a oxidação inclui uma fonte de bromo. Desta forma, em modalidades preferidas da invenção, a estrutura interna e outros aspectos do dispositivo de separação que contatam os gases e líquidos durante a operação do processo são construídos de metais apropriados para resistir à corrosão e outros danos devidos a tais contatos. O metal titânio é um material preferido de construção para tais superfícies, incluindo bandejas, empacotamentos ou outra estrutura da zona de fracionamento. As superfícies de titânio de tal estrutura podem estar sujeitas a acúmulos indesejáveis de depósitos sólidos compreendendo óxidos de ferro de impurezas presentes em vários líquidos do processo circulados através do equipamento. Os processos para controlar acumulações de depósitos de óxido de ferro ou teor de impurezas de ferro solúvel em processos líquidos são descritos nas comumente designadas Patente US 6.852.879 e Patente US 2002/374719, que são aqui incorporadas por referência.

Na realização da invenção representada na Figura 1, o dispositivo de separação é uma coluna de destilação a alta pressão **30** tendo uma entrada de gás **34** para receber o gás liberado removido do reator de

oxidação **10** e uma pluralidade de bandejas, exemplos individuais das quais estão ilustradas em **31**, **33**, **35** e **37**. A coluna de destilação compreende pelo menos uma saída mais baixa, como em **32**, para remover uma corrente líquida da coluna, por exemplo, para o reator de oxidação

5 **10** através da linha **60**, opcionalmente por meio de um ou mais tanques ou reservatórios de sustentação intermediários (não mostrados). A coluna também inclui pelo menos uma entrada de líquido, como em **36**, a qual é disposta numa parte superior da coluna com relação à saída de líquido **32** e acima de todas ou da maioria das bandejas para adição de líquido

10 refluxado para a torre, tal como pelo bombeamento de líquido de um reservatório de refluxo ou diretamente de vasos apropriados usados nas etapas de purificação (não mostrada) através da linha **61**. A coluna também inclui pelo menos uma saída de gás **38** para remoção da coluna do gás a alta pressão da separação.

15 A coluna de destilação **30** pode ser configurada com uma ou mais entradas de líquido adicionais como em **44**, para introdução de líquido refluxado em adição ao líquido refluxado adicionado na entrada **36**. Introduzindo líquido refluxado em locais separados um do outro por um ou mais, e preferivelmente cerca de 2 a cerca de 10 estágios de equilíbrio

20 teóricos, pode ser benéfico no caso de correntes de refluxo líquido contendo certos subprodutos de oxidação, e especialmente subprodutos de hidrocarbonetos aromáticos alimentados para a oxidação em fase líquida e/ou derivados hidrogenados da mesma tal como podem ser introduzidos em líquidos refluxados compreendendo uma purificação do licor-mãe ou

25 outras correntes de reciclo. Refluxo adicional suprido como na entrada **44** pode servir para prevenir tais subprodutos de entrarem na fase vapor subindo acima do ponto de introdução **44**, desta forma diminuindo a presença deles no gás a alta pressão resultando da separação e removido

da coluna **30**.

O dispositivo de separação do equipamento de acordo com este aspecto da invenção está em comunicação de fluxo com o meio condensante. O meio condensante é adaptado para receber uma corrente de gás compreendendo um gás a alta pressão removido do dispositivo de separação e para condensar da corrente de gás um líquido condensado compreendendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas, também deixando um gás de exaustão do condensador a alta pressão que compreende componentes não condensáveis do gás introduzido no dispositivo de separação e pode também incluir vapor de água se não substancialmente completamente condensado a partir do gás de entrada a alta pressão para o meio condensante. O meio condensante também compreende pelo menos uma saída para remoção de condensado líquido condensado do gás introduzido ao mesmo e gás não condensado sob pressão do mesmo e meio indireto de troca de calor para a transferência de calor entre o gás de entrada e um fluido trocador de calor que é introduzido ao dispositivo em uma temperatura ou pressão mais baixa e removido a uma temperatura ou pressão mais alta. O meio condensante também inclui meio para direcionar o condensado líquido para o equipamento de purificação, com tal meio sendo preferivelmente em comunicação de fluxo com pelo menos um vaso ou meio de recepção de líquido em um processo de purificação de forma que o condensado líquido removido através de uma saída para remoção de condensado possa ser transferido diretamente para o equipamento de purificação. O meio condensante pode também incluir um meio para direcionar o condensado líquido para a separação para uso como líquido refluxado. O meio condensante pode compreender um único ou uma série de dispositivos trocadores de calor, tal como trocadores de calor de casco e tubo, trocadores de calor de placa e estrutura ou outros dispositivos trocadores de calor apropriados, nos

quais o calor do gás de entrada é transferido para um meio de troca de calor tal como a água, vapor ou outro fluido de transferência de calor, para aumentar a temperatura ou pressão do fluido trocador de calor. O uso de múltiplos dispositivos de troca de calor em série pode ser vantajoso para gerar vapor ou outros fluidos trocadores de calor a diferentes temperaturas e pressões, e condensado líquido a diferentes temperaturas para usos com diferentes requerimentos ou preferências de pressões de vapor e temperatura de líquido.

O condensador é construído com metais ou ligas caracterizadas pela resistência à corrosão apropriada para a natureza das correntes de gás a alta temperatura e líquidos resfriados presentes circulados ou presentes no mesmo durante o uso do processo. São preferidas superfícies internas em aço inox, embora outros metais e ligas também sejam apropriados.

Referindo-se novamente à Figura 1, o dispositivo de separação como representado pela coluna de destilação **30**, está em comunicação de fluido via respiradouro **38** e linhas de transferência associadas, como em **39**, como meio condensante **50**. Na figura, o meio condensante **50** é feito de dois condensadores, **52** e **62** em série, cada qual configurado com entradas de gás apropriadas, como em **54** e **64**, respectivamente e saídas para remoção de gases e líquidos do mesmo, como em **56** e **66**, respectivamente. O efluente do condensador, incluindo o condensado líquido e o gás de exaustão sob pressão não condensado, é passado via conduto **67** para o tanque **68** para a separação do gás não condensado do líquido condensado. O gás de exaustão é direcionado para o tanque **68** para processamento adicional via linha **69** e líquido condensado é removido para a linha **71** para transferência para um ou mais vasos para purificação do ácido carboxílico aromático por hidrogenação de uma solução de reação de purificação compreendendo um líquido contendo água tendo

dissolvido no mesmo ácido carboxílico aromático e subprodutos da oxidação em fase líquida ou impurezas carbonil aromáticas apropriadas para conversão a derivados hidrogenados mais solúveis do que as impurezas em solução aquosa.

5 Na realização preferida do equipamento inventado descrito na Figura 1, o equipamento também inclui um dispositivo de recuperação de energia, tal como um expensor **90**, para geração de energia na forma de trabalho de uma corrente de gás sob pressão compreendendo gás de exaustão pressurizado não condensado removido do meio condensante,  
10 como do tanque de separação **68** via linha **69**. O dispositivo de recuperação de energia preferivelmente é um expensor de gás ou turbina adaptada para expansão do volume de gás introduzido no dispositivo pela redução de pressão da corrente de gás e traduzindo em expansão em trabalho mecânico tal como por rotação de uma turbina. O expensor  
15 pode estar em comunicação direta com o meio condensante, como ilustrado na Figura 1. Alternativamente, o meio condensante pode se comunicar indiretamente com o dispositivo de recuperação de energia de forma que antes de ser introduzido no dispositivo de recuperação de energia o gás sob pressão é transferido para um ou mais meios interme-  
20 diários (não mostrados) para tratar o gás sem substancial perda de pressão, tal como em um depurador a alta pressão ou torre de absorção para remoção seletiva ou recuperação de traços de químicos no processo ou subprodutos permanecendo no gás, ou em um sistema de oxidação catalítico ou térmico ou outro dispositivo de controle de poluição para  
25 remover componentes corrosivos ou combustíveis do gás.

As correntes líquidas ou gasosas e os materiais usados e presentes no processo são tipicamente direcionados e transferidos através de linhas de transferências apropriadas, condutos ou tubulações construídas de materiais apropriados para uso no processo e segurança do mesmo. Deve

ser compreendido que elementos particulares podem estar fisicamente justapostos e podem, quando apropriado, ter regiões flexíveis, regiões rígidas ou ambas. No direcionamento de correntes ou compostos, podem estar incluídos os equipamentos de intervenção ou tratamentos adicionais. Por exemplo, podem estar presentes bombas apropriadas, válvulas, derivações, medidores e distribuidores de gás e líquidos, e dispositivos de amostragem e medições e outros equipamentos para monitorar, controlar, ajustar e mudar pressões, fluxos e outros parâmetros de operação.

Aspectos e realizações da invenção são ainda ilustrados na Figura 2 e na discussão seguinte da mesma. Embora a Figura seja descrita com referência específica à fabricação de um ácido carboxílico aromático selecionado, ácido tereftálico, por oxidação em fase líquida de para-xileno como uma alimentação preferida numa mistura de reação em fase líquida contendo água e ácido acético como solvente ácido monocarboxílico para a oxidação, tratamento do gás liberado pela separação do ácido acético e água da fase vapor a alta pressão removida da oxidação e condensação de um gás a alta pressão removido da separação para recuperar condensado líquido contendo água e uma etapa de purificação por hidrogenação de uma solução de uma reação de purificação compreendendo um produto ácido tereftálico cru da oxidação em fase líquida dissolvido no solvente da reação de purificação, deve ser compreendido que modalidades específicas, aspectos, detalhes e preferências são descritas para ajudar no entendimento da invenção, mas não para limitar a invenção ou seus detalhes em qualquer aspecto ou realização.

O processo ilustrado na Figura 2 também reflete realizações preferidas do processo inventado em que a oxidação em fase líquida, tratamento do gás liberado e purificação são integrados de forma que o produto ácido carboxílico aromático cru da oxidação em fase líquida é direcionado para purificação para uso de maneira a formar a solução de

purificação, um gás liberado a alta pressão da oxidação é direcionado para o tratamento do gás liberado, e um condensado líquido a partir do tratamento do gás liberado é direcionado para a purificação para uso como solvente para a solução de purificação e outros usos; todavia, será  
5 compreendido que a invenção não deve ser considerada com limitada ao esquema de integração particular representado na figura e que várias múltiplas seqüências, seqüências compartilhadas e outras configurações estão contempladas de acordo com a invenção. Por meio de exemplos ilustrativos, o produto que compreende o ácido carboxílico aromático e os  
10 subprodutos de reação de oxidações em fase líquida múltiplas podem ser direcionados para uma etapa de purificação única em que o líquido condensado de um gás a alta pressão do tratamento do gás liberado de uma fase vapor a alta pressão de um ou mais daquelas ou outras oxidações em fase líquida é direcionado para uso como um líquido contendo  
15 água. Como esses exemplos adicionais, o produto cru de uma oxidação em fase líquida única pode ser purificado em seqüências de purificação separadas operadas em paralelo, com a fase vapor a alta pressão da oxidação em fase líquida sujeita ao tratamento do gás liberado para recuperação do condensado líquido e transferência do mesmo para  
20 qualquer uma ou ambas essas seqüências de purificação ou como alternativa ou adição a um processo em que o ácido carboxílico impuro de uma oxidação ou processo separado é purificado num processo de purificação ou etapas de purificação como aqui descritas.

Referindo-se à Figura 2, um material de alimentação de para-xileno  
25 líquido compreendendo pelo menos 99% em peso de para-xileno, solução de ácido acético aquosa, preferivelmente contendo cerca de 70 a cerca de 95% em peso de ácido acético, compostos solúveis de cobalto e manganês, tais como seus respectivos acetatos, como fontes de metais catalisadores de oxidação e de bromo, tal como brometo de hidrogênio como

promotor para o catalisador e ar são continuamente carregados no vaso de reação de oxidação **110**, que é um reator de tanque agitado contínuo, de pressão variada, através de entradas, uma das quais é mostrada com propósitos de ilustração como **112**. As alimentações de solvente e para-  
5 xileno são carregadas a taxas fornecendo uma razão em peso solvente para alimentação de cerca de 2:1 a cerca de 5:1. São preferivelmente usadas fontes de cobalto e manganês em quantidades que fornecem cerca de 100 a cerca de 800 ppm em peso de cada baseado no peso do material de alimentação para-xileno. O bromo preferivelmente é usado  
10 numa quantidade tal que a razão de átomo de bromo para metais catalisadores é cerca de 0,1:1 a cerca de 1,5:1.

A agitação é fornecida pela rotação da haste **120** movida por uma fonte externa de força (não mostrada) fazendo que os impulsores montados na haste e localizados dentro do corpo do líquido no reator forneçam  
15 forças para mistura dos líquidos e dispersão dos gases dentro do corpo do líquido e evitando a deposição de sólidos em suas regiões mais baixas. O catalisador e promotor, cada preferivelmente como uma solução em solvente ácido acético, são introduzidos no corpo do líquido no vaso de reação. O ar é suprido por baixo e dentro do raio de ação de um impulsor  
20 mais baixo em uma taxa efetiva para fornecer pelo menos 3 moles de oxigênio molecular por mol de material de alimentação aromático.

O para-xileno oxida-se na mistura de reação líquida agitada no reator **110**, predominantemente a ácido tereftálico, mas também reage para formar subprodutos incluindo produtos de oxidação parciais e intermedi-  
25 ários, tais como 4-carboxibenzaldeído, 1,4-hidróximetil ácido benzóico e ácido p-tolúico e outros tais como ácido benzóico. Os produtos de reação sólidos que compreendem ácido tereftálico e subprodutos de oxidação do para-xileno precipitados da mistura de reação líquida, com menores quantidades dos mesmos permanecendo dissolvidos no líquido. O teor de

sólidos da pasta líquida tipicamente varia de cerca de 40% em peso e preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 35% em peso. A água é também gerada como um produto da oxidação. A reação de oxidação é exotérmica e o calor gerado pela reação causa a ebulição da mistura de reação em fase líquida e formação de uma fase vapor na parte superior compreendendo ácido acético vaporizado, vapor de água, subprodutos gasosos da reação de oxidação, óxidos de carbono, nitrogênio do ar carregado para a reação e oxigênio não reagido. O volume interior do reator **110** é mantido sob pressão suficiente para manter a natureza da fase líquida da mistura de reação, preferivelmente cerca de 5 a cerca de 21 kg/cm<sup>2</sup> relativa. O vapor situado na parte superior é removido do reator através do respiradouro **116**. O conteúdo do reator é mantido a uma temperatura de reação na faixa de cerca de 160 a cerca de 225°C baseado na taxa de remoção da fase vapor também levando-se em consideração temperaturas e taxas de fluxo de correntes removidas e retornadas para o reator como descrito abaixo.

Um efluente líquido compreendendo produtos de oxidação de para-xileno sólidos, incluindo ácido tereftálico, em pasta na mistura de reação em fase líquida, a qual também contém para-xileno dissolvido, subprodutos de oxidação e metais catalisadores, é removido do vaso de reação **110** através de uma saída de pasta como em **114** e direcionado na corrente **115** para a zona de cristalização para recuperação de um produto sólido da oxidação compreendendo ácido tereftálico e subprodutos de oxidação da alimentação de para-xileno.

Na modalidade da invenção ilustrada na Figura 2, a cristalização é conduzida em vasos de cristalização com múltipla agitação **152** e **156** em série e em comunicação de fluxo para a transferência da pasta produto do vaso **152** para o vaso **156**. O resfriamento dos vasos de cristalização é efetuado pelo alívio da pressão, com a pasta resfriada no vaso **152** para

uma temperatura na faixa de cerca de 150-190°C e então ainda a cerca de 110-150°C no vaso **156**. Um ou mais vasos de cristalização é ventilado, como em **154** e **158**, respectivamente, para remoção para o meio de troca de calor (não mostrado) do vapor resultante do abaixamento da pressão e geração de vapor de água do vapor “*flasheado*”. O vapor removido de um ou mais vasos de cristalização a montante, tal como o vaso **152**, para o meio trocador de calor (não mostrado) é preferivelmente condensado e condensado líquido contendo água, solvente ácido acético e produtos solúveis e subprodutos da oxidação podem ser direcionados para um ou mais vasos de cristalização a jusante, como em **156**, para permitir a recuperação dos componentes cristalizáveis tal como o ácido tereftálico e subprodutos de oxidação entrando e condensado dos vapores do “*flash*” de um ou mais vasos a montante.

O vaso de cristalização **156** está em comunicação de fluido com um dispositivo de separação sólido-líquido **190**, o qual é adaptado para receber do vaso de cristalização um produto sólido em pasta compreendendo ácido tereftálico e subprodutos de oxidação em um licor-mãe da oxidação compreendendo ácido acético e água, e separar um produto sólido cru compreendendo ácido tereftálico e subprodutos do líquido. O dispositivo de separação **190** é um filtro a vácuo, centrífugo ou filtro de pressão. Em realizações preferidas da invenção, o dispositivo de separação é um filtro de pressão adaptado para troca de solvente por deslocamento positivo sob pressão do licor-mãe em uma torta de filtro com líquido de lavagem compreendendo água. O licor-mãe de oxidação que resulta da separação sai do dispositivo de separação **190** na corrente **191** para transferência para o tanque do licor-mãe **192**. Uma parte maior do licor-mãe é transferida do tanque **192** para o reator de oxidação **110** para retornar para a reação de oxidação em fase líquida do ácido acético, água, catalisador e subprodutos da reação de oxidação dissolvidos ou

presentes como partículas sólidas finas no licor-mãe. O produto sólido cru compreendendo ácido tereftálico e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação da alimentação de para-xileno é transportado, com ou sem secagem intermediária e armazenamento, do dispositivo de separação **190** para o vaso de composição da solução de purificação **202** na corrente **197**. O produto sólido cru é vertido no vaso de composição **202** em solvente da reação de purificação, todo ou pelo menos uma parte, e preferivelmente cerca de 60 a cerca de 100% em peso do qual compreende condensado líquido da seção de tratamento de gás liberado **300** recuperado pela condensação nas zonas de condensação **350** de gás pressurizado removido do dispositivo de separação **330** e direcionado em série para os condensadores **352** e **362**. Se usado, o solvente de composição, tal como água desmineralizada fresca ou correntes de reciclo apropriadas tal como líquido condensado dos vapores resultantes do abaixamento da pressão na cristalização do produto ácido tereftálico purificado como discutido abaixo, pode ser direcionado para o tanque de composição **202** do vaso **204**. A temperatura da pasta no tanque de composição preferivelmente é cerca de 80 a cerca de 100°C.

O produto cru é dissolvido de maneira a formar uma solução de reação de purificação por aquecimento, por exemplo, de cerca de 260 a cerca de 290°C no tanque de composição **202** ou pela passagem através dos trocadores de calor (não mostrados) quando ele é transferido para o reator de purificação **210**. No reator **210**, a solução de reação de purificação é contatada com hidrogênio sob pressão preferivelmente variando de cerca de 85 a cerca de 95 kg/cm<sup>2</sup>.

Uma parte da mistura de reação líquida de purificação é continuamente removida do reator de hidrogenação **210** na corrente **211** para o vaso de cristalização **220** onde ácido tereftálico e níveis reduzidos de impurezas são cristalizados a partir da mistura de reação pela redução

de pressão no líquido. A pasta resultante do ácido tereftálico purificado e líquido formado no vaso **220** é direcionada para o equipamento de separação sólido-líquido **230** na linha de corrente **221**. Os vapores resultantes do abaixamento de pressão no reator de cristalização podem ser condensados pela passagem por trocadores de calor (não mostrados) para resfriamento e o condensado líquido resultante redirecionado para o processo, por exemplo, como reciclo para o tanque de composição de alimentação da purificação **202**, através de linhas de transferência apropriadas (não mostradas). O ácido tereftálico purificado sai do dispositivo de separação sólido-líquido **230** na corrente **231**. O dispositivo de separação pode ser um filtro a vácuo giratório, centrífugo um filtro de pressão ou combinações de um ou mais dos mesmos. O líquido condensado recuperado no meio condensante **350** pode ser direcionado para o dispositivo de separação como líquido de lavagem para separação para substituir ou reduzir os requerimentos de água desmineralizada para lavagem final do produto purificado.

O licor-mãe da purificação do qual o produto ácido tereftálico purificado sólido é separado no separador sólido-líquido **230** compreende água, quantidades menores de ácido tereftálico dissolvido ou suspenso e impurezas incluindo subprodutos de oxidação hidrogenados dissolvidos ou suspensos no licor-mãe. De acordo com a realização do processo preferido ilustrado na Figura 2, pelo menos uma parte, e preferivelmente todo ou substancialmente todo do licor-mãe da purificação é direcionado para a corrente **233** para o sistema **300** de tratamento de gás liberado da reação de oxidação aonde ele é introduzido na coluna de destilação a alta pressão **330** usada para separação de água e solvente ácido acético em uma pressão de vapor alta removida do reator de oxidação **110**. O licor-mãe da purificação direcionado para a coluna **330** é introduzido na coluna em uma parte superior da mesma, como em **336**, para fornecer

refluxo líquido para separação. A transferência do licor-mãe da purificação do dispositivo de separação líquido-sólido **230** para a coluna de destilação a alta pressão também permite o reciclo do ácido tereftálico e impurezas no licor-mãe para o reator de oxidação **110** onde eles são  
5 oxidados ou convertidos a ácido tereftálico, embora o teor de água do licor-mãe da purificação substancialmente vaporize na coluna de destilação, saindo em um gás pressurizado removido da coluna, sem significativamente impactar o balanço de água na oxidação. A transferência do licor-mãe da purificação do dispositivo de separação sólido-líquido **230**  
10 para a coluna de destilação também reduz o volume de líquido efluente que precisa ser direcionado o tratamento de resíduo líquido e proporcionar o retorno do ácido tereftálico valioso para oxidação e, por sua vez, remoção do mesmo para recuperação nos cristalizadores de oxidação **152** e **156**.

15 O gás liberado da reação gerado pela oxidação em fase líquida da alimentação de para-xileno no vaso de reação **110** é removido do reator através do respiradouro **116** e direcionado na corrente **111** para o dispositivo de separação **330**, que nas modalidades representadas na Figura 2, é uma coluna de destilação a alta pressão tendo uma pluralidade de bandejas preferivelmente fornecendo de cerca de 30 a cerca de  
20 50 placas teóricas e é suprido com líquido para refluxo através da entrada de líquido **336**. A corrente de vapor da oxidação é introduzida na coluna **330** preferivelmente na temperatura e pressão de cerca de 150 a cerca de 225°C e cerca de 4 a cerca de 21 kg/cm<sup>2</sup> relativa, respectivamente, e não substancialmente menor do que no reator de oxidação **110**.  
25 Como descrito acima, a Figura 2 ilustra uma realização preferida da invenção na qual uma parte do líquido refluxado introduzido na coluna compreende o licor-mãe da purificação do qual ácido tereftálico purificado sólido é separado em dispositivo de separação sólido-líquido **230**. A

coluna **330** inclui, por exemplo, 80 bandejas (não mostradas). Na realização mostrada na Figura, cerca de 50 a cerca de 80 das bandejas são dispostas abaixo da entrada do refluxo **336** para separação substancial do solvente ácido acético e água no gás liberado a alta pressão a partir da oxidação introduzido na coluna. Como discutido ainda abaixo, cerca de 5 10 a cerca de 30 bandejas adicionais são posicionadas acima da entrada do refluxo **336**, mas, abaixo da introdução de um segundo refluxo de líquido **344** para lavagem dos subprodutos de oxidação para fora da fase vapor na coluna.

10 Como mostrado na Figura 2, a coluna de destilação **330** também inclui, como um aspecto preferido, embora adicional, pelo menos uma entrada de líquido refluxado adicional como em **344** para suprir uma parte do refluxo total, e preferivelmente cerca de 30 a cerca de 70% do fluxo volumétrico, para a coluna. A entrada **344** é posicionada de forma 15 que o líquido refluxado adicional para a coluna é introduzido em uma localização que é separada da entrada do refluxo **336** por bandejas correspondendo a um ou mais estágios de equilíbrio teórico, e preferivelmente cerca de 2 a cerca de 10 de tais estágios. Na figura, as entradas **336** e **344** preferivelmente estão separadas por cerca de 10 a cerca de 30 20 bandejas. O refluxo adicional para a coluna pode ser suprido pelas mesmas fontes ou fontes diferentes quanto o refluxo suprido à entrada **336**, tal como o licor-mãe da recuperação do sólido compreendendo uma forma pura do ácido carboxílico aromático de uma mistura de reação líquida de purificação ou, como na realização da Figura 2, uma parte do 25 condensado líquido recuperado pela condensação de um gás a alta pressão da coluna de destilação **330** na zona de condensação **350**. Na configuração ilustrada na Figura 2, o refluxo suprido à coluna **330** na entrada **344** tem bandejas fornecendo estágios de equilíbrio acima dela os quais permitem a lavagem dos subprodutos da oxidação do para-

xileno incluindo derivados hidrogenados do mesmo introduzido no refluxo do licor-mãe da purificação, tal como ácido p-tolúico e ácido benzóico, descendo pela torre para dentro do reator de oxidação **110** via corrente **331**.

5 Os vapores de água e solvente ácido acético na fase vapor a alta pressão introduzidos na coluna de destilação são separados, de forma que uma fase rica em ácido acético e pobre em água e um gás de saída do separador sob pressão são formados. Pelo menos 95% em peso do ácido acético no vapor a alta pressão da oxidação é separado na fase líquida. A  
10 fase líquida preferivelmente compreende cerca de 60 a cerca de 85% em peso de ácido acético e preferivelmente não mais do que cerca de 25% em peso de água. Ela também compreende quantidades menores de outros componentes menos voláteis do que o ácido acético, tais como ácido tereftálico e subprodutos da oxidação do para-xileno tais como ácido p-tolúico e ácido benzóico introduzidos com o refluxo do licor-mãe da  
15 purificação e pode também incluir outros componentes tais como subprodutos solventes da oxidação. Um gás a alta pressão da separação primariamente compreende vapor de água e também contém gás oxigênio não reagido, quantidades menores de vapores do solvente ácido acético, para-xileno não reagido, subprodutos da oxidação, óxidos de carbono e  
20 nitrogênio introduzido do ar usado como fonte de oxigênio para a oxidação.

A fase líquida resultante da separação na coluna de destilação 330 sai da coluna pela parte mais baixa e preferivelmente é retornada direta-  
25 mente ou indiretamente para o reator de oxidação **110**, como na corrente **331**. O retorno da fase líquida para a oxidação fornece a composição do solvente ácido acético para a reação de oxidação e pode reduzir perda de alimentação ao permitir a conversão a produtos pretendidos dos subprodutos condensados da fase vapor da oxidação bem como aqueles recicla-

dos do licor-mãe da purificação refluxados para a coluna.

O gás a alta pressão resultante da separação do vapor de água e ácido acético na coluna de destilação **330** é removido da coluna e direcionado para o meio condensante **350**, tal como mostrado da Figura 2, inclui condensadores **352** e **362**, e tanque de separação **372**. Preferivelmente, a condensação é conduzida de forma que água condensada líquida na temperatura de cerca de 40 a cerca de 60°C é recuperada pelo menos em um estágio. Na realização ilustrada na figura, a condensação é conduzida pela troca de calor indireta no meio condensante **352** com água na temperatura de cerca de 120 a cerca de 170°C, com o efluente do condensador **352** direcionado para o condensador **362** na corrente **361** para condensação usando água de resfriamento de cerca de 30 a cerca de 40°C. O gás e o líquido efluentes do condensador **362** são direcionados na corrente **363** para o tanque **372** no qual líquido condensado contendo água é coletado e removido na corrente **373** e do qual um gás de exaustão sob pressão é retirado como corrente **375**. O condensado líquido recuperado do gás de saída pressurizado da coluna de destilação **330** por condensação no meio condensante **350** é pelo menos 95% em peso de água e também compreende quantidades menores de impurezas orgânicas. O condensado líquido é transferido na corrente **373** para um ou mais vasos ou receptáculos de líquido usados nas e para as etapas de purificação. Na realização ilustrada na Figura 2, pelo menos uma parte, e preferivelmente uma parte substancial do condensado líquido é transferido para o tanque de composição da solução de purificação **202** para uso na formação da pasta do produto cru e na solução da reação de purificação que é direcionada para o reator de purificação **210**. Outros vasos de purificação e equipamento de recepção de líquido e usos para os quais o condensado líquido pode ser direcionado incluem o vaso de cristalização **220** para uso como solvente de composição de limpeza para substituir o

líquido da reação de purificação vaporizado no cristalizador e dispositivo de separação sólido-líquido **230** para uso como líquido de lavagem ou descarga de selagem. O líquido condensado também é apropriado para usos fora da purificação, tal como refluxo para a coluna de destilação **330** e líquido de lavagem para filtros de troca de solvente para separação de produtos sólidos recuperados da oxidação do licor-mãe da oxidação.

A água usada como fluido trocador de calor para condensação do gás pressurizado da coluna de destilação **330** é aquecida pela troca de calor no meio condensante **350** para formar vapor pressurizado o qual pode ser direcionado para um dispositivo de recuperação de energia tal como uma turbina a vapor **450** no processo da realização mostrada na Figura 2. Como descrito acima com referência à Figura 1, a condensação do gás pressurizado da separação do solvente ácido acético e água na fase vapor a alta pressão da oxidação pode ser conduzida usando dois ou mais condensadores em série usando fluidos de troca de calor em temperaturas sucessivamente mais baixas. Nessas modalidades, o vapor gerado da condensação nas temperaturas decrescentes está sob pressões decrescentes, possibilitando, desta forma, eficiências no uso do vapor a diferentes pressões pelo acerto com diferentes entradas de calor ou energia em operações nas quais vapor é utilizado.

O gás de exaustão não condensado removido na corrente **375** compreende componentes não condensáveis tais como oxigênio não consumido da oxidação, nitrogênio do ar usado como a fonte de oxigênio para a oxidação, óxidos de carbono de tal ar bem como das reações na oxidação e traços de para-xileno não reagido e seus subprodutos de oxidação, acetato de metila e metanol e brometo de metila formados do promotor bromo usado na oxidação. Na realização ilustrada na figura, o gás não condensado está substancialmente livre de vapor de água devido à substancialmente completa condensação em líquido condensado recupe-

rado no meio condensante.

O gás de exaustão não condensado do meio condensante **350** está sob pressão de cerca de 10 a cerca de 15 kg/cm<sup>2</sup> e pode ser transferido diretamente para um dispositivo de recuperação de energia ou para um

5 dispositivo de controle de poluição para remoção de espécies corrosivas e combustíveis antes da recuperação da energia. Como mostrado na Figura 2, gás não condensado é primeiro direcionado para tratamento para remover materiais de alimentação não reagidos e traços de solvente ácido acético e/ou produtos de reação dos mesmos permanecendo no gás.

10 Então, o gás não condensado é transferido na corrente **375** para o absorvedor a alta pressão **380** para extrair para-xileno, ácido acético, metanol e acetato de metila sem substancial perda de pressão. A torre de absorção **380** é adaptada para receber substancialmente gás depletado de água permanecendo após a condensação e separação do para-xileno,

15 solvente ácido acético e seus produtos de reação da oxidação do gás pelo contato com um ou mais agentes de depuração líquidos. Uma configuração de absorvedor preferida, ilustrada na figura, compreende a torre **380** tendo uma pluralidade de bandejas ou leitos dispostos internamente ou empacotamento estruturado (não mostrado) para fornecer superfície para

20 transferência de massa entre as fases gás e líquida. Entradas (não mostradas) para adição do agente de depuração para o absorvedor nas correntes 381 e 383, respectivamente, são dispostas em uma ou mais partes superiores e uma ou mais partes inferiores da torre. O absorvedor também compreende um respiradouro superior **382** do qual um gás

25 depurado sob pressão compreendendo componentes não condensáveis do gás de entrada para o absorvedor é removido via linha **385** e uma saída mais baixa **384** para remoção de uma corrente líquida de ácido acético na qual os componentes da fase gás compreendendo um ou mais de para-xileno, ácido acético, metanol e/ou acetato de metila tenham sido

depurados. Um líquido de fundo é removido a partir de uma parte mais baixa da torre e pode ser direcionado para o reator **110** para reuso dos componentes recuperados.

O gás pressurizado removido a partir do meio condensante **350** ou, em realizações como mostradas na Figura 2, do respiradouro **382** do absorvedor a alta pressão, pode ser direcionado para um meio de controle de poluição, como em **390**, para conversão dos componentes orgânicos e monóxido de carbono no gás pressurizado do condensador ou do absorvedor em dióxido de carbono e água. Um meio de controle de poluição preferido é uma unidade de oxidação catalítica adaptada para receber o segundo gás pressurizado opcionalmente aquecendo-o para promover combustão e direcionar o gás para contato com um catalisador de oxidação estável em alta temperatura disposto num suporte poroso celular ou outro suporte substancialmente poroso de forma que o fluxo de gás através do dispositivo seja substancialmente não afetado. O gás situado na parte superior do absorvedor **380** é direcionado para o sistema de controle de poluição **390** o qual inclui um pré-aquecedor **392** e unidade de oxidação catalítica **394**. O gás é aquecido a cerca de 250 a 450°C no pré-aquecedor e passado sob pressão de cerca de 10 a cerca de 15 kg/cm<sup>2</sup> para a unidade de oxidação **394** onde componentes orgânicos e subprodutos são oxidados a compostos mais apropriados para gerenciamento ambiental benéfico.

Um gás a alta pressão oxidado é direcionado da unidade de oxidação catalítica **394** para o expansor **400** que é conectado ao gerador **420**. A energia do gás a alta pressão oxidado é convertido em trabalho no expansor **400** e tal trabalho é convertido em energia elétrica pelo gerador **420**. O gás expandido saído expansor pode ser liberado para a atmosfera, preferivelmente após depuração cáustica e/ou outros tratamentos para apropriadamente gerenciar tais liberações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, **caracterizado** pelo fato de que compreende contatar um material de alimentação compreendendo pelo menos um hidrocarboneto aromático precursor do ácido com oxigênio gasoso em uma mistura de reação de oxidação em fase líquida compreendendo solvente ácido monocarboxílico e água e na presença de uma composição catalisadora compreendendo pelo menos um componente de metal pesado em uma zona de reação a elevada temperatura e pressão efetiva para manter uma mistura de reação de oxidação em fase líquida e formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático dissolvido ou suspenso na mistura de reação de oxidação em fase líquida e uma fase vapor a alta pressão compreendendo solvente ácido monocarboxílico, água e quantidades menores do precursor de hidrocarboneto aromático e subprodutos; transferência de uma fase vapor a alta pressão removida da zona de reação para uma zona de separação suprida com líquido refluxado compreendendo água e capaz de substancialmente separar solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta pressão para formar um líquido solvente rico em ácido monocarboxílico, pobre em água e um gás a alta pressão compreendendo vapor de água; transferência de um gás a alta pressão compreendendo vapor de água removido da zona de separação para uma zona de condensação sem tratamento para remoção de impurezas orgânicas e condensar o gás a alta pressão para formar um condensado líquido compreendendo água e substancialmente livre de impurezas orgânicas e um gás de exaustão da zona de condensação sob pressão compreendendo componentes não condensáveis do gás a alta pressão transferido para a zona de condensação; recuperação, da zona de condensação, de líquido condensado que compreende água substancialmente livre de impurezas orgânicas e é apropriado sem tratamento adicional para uso como pelo menos um líquido compreendendo água em um processo para purificação de ácidos

carboxílicos aromáticos; e direcionar o líquido condensado compreendendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas recuperado da zona de condensação para um processo para purificação de ácido carboxílico aromático, pelo menos uma etapa do qual compreende:

(a) formação de uma solução de reação de purificação compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas dissolvidas ou suspensas em um líquido compreendendo água;

(b) contatar uma solução de reação de purificação compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas em um líquido compreendendo água a elevada temperatura e pressão com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura de reação líquida de purificação;

(c) recuperação do produto purificado sólido compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas de uma mistura de reação líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático e impurezas em um líquido compreendendo água;

(d) lavar com pelo menos um líquido compreendendo água um produto ácido carboxílico aromático purificado sólido recuperado de uma mistura de reação líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático, impurezas e um líquido compreendendo água; de tal forma que um líquido compreendendo água em pelo menos uma etapa do processo de purificação compreende o líquido condensado compreendendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas, e

(e) direcionar um licor mãe de purificação a partir do qual o produto sólido purificado compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas é recuperado na etapa (c) para a zona de separação de tal forma que o líquido de refluxo para a separação compreende o licor mãe de purificação, o licor mãe de purificação compreendendo água e impurezas, em que as impurezas compreendem, pelo menos, um de (i) um ácido carboxílico aromático e (ii) subprodutos da oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático ou um derivado hidrogenado do mesmo.

2. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o processo de purificação compreende cada uma das etapas (a), (b), (c) e (d).

3. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que a solução de reação de purificação compreende líquido condensado recuperado de uma zona de condensação e compreendendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas.

4. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que a mistura de reação líquida de purificação compreende o líquido condensado recuperado a partir de uma zona de condensação e compreendendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas.

5. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o produto ácido carboxílico aromático purificado sólido recuperado a partir de uma mistura de reação líquida de purificação é lavado com o líquido condensado recuperado de uma zona de condensação e compreendendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas.

6. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o ácido carboxílico aromático compreende ácido tereftálico e um precursor de hidrocarboneto aromático é para-xileno.

7. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que é recuperado um produto impuro compreendendo ácido tereftálico e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação de para-xileno da mistura de reação de oxidação em fase líquida e direcionado para o processo de purificação de ácido carboxílico aromático.

8. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que é recuperado um produto impuro compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos do precursor de hidrocarboneto aromático da mistura de reação de oxidação em fase líquida e direcionado para o processo de purificação de ácido carboxílico aromático.

9. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o ácido carboxílico aromático compreende ácido tereftálico e um precursor de hidrocarboneto aromático é para-xileno.

10. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda recuperar energia do gás de exaustão do condensador a alta pressão de um meio condensante.

11. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que energia é recuperada pela troca de calor com um fluido trocador de calor.

12. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que energia é recuperada na forma de trabalho.

13. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o gás a alta pressão removido de uma zona de separação é condensado em uma zona de condensação pela troca de calor indireta com um fluido de troca de calor compreendendo água para gerar vapor a uma ou mais pressões.

14. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o gás a alta pressão removido de uma zona de separação é condensado em uma zona de condensação pela troca de calor indireta com um fluido de troca de calor compreendendo água para gerar vapor a uma ou mais pressões.

15. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o gás a alta pressão removido de uma zona de separação é condensado em uma zona de condensação pela troca de calor indireta com um fluido de troca de calor compreendendo água para gerar vapor a uma ou mais pressões.

16. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, **caracterizado** pelo fato de que compreende, em etapas, pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida compreendendo contatar um material de alimentação compreendendo pelo menos um hidrocarboneto aromático substituído em que os substituintes são oxidáveis a grupos ácido carboxílico com oxigênio gasoso em uma mistura de reação de oxidação em fase líquida compreendendo solvente ácido monocarboxílico e água e na presença de uma composição catalisadora compreendendo pelo menos um componente de metal pesado em uma zona de reação a elevada temperatura e pressão efetiva para manter uma mistura de reação de oxidação em fase líquida e formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de reação dissolvidos ou suspensos na mistura de reação de oxidação em fase líquida e uma fase vapor a alta pressão compreendendo água, ácido monocarboxílico, hidrocarboneto aromático substituído não reagido, oxigênio e subprodutos de reação; e

pelo menos uma etapa de purificação compreendendo contatar com hidrogênio a elevada temperatura e pressão na presença de um catalisador compreendendo um metal catalisador de hidrogenação uma solução de reação de purificação compreendendo um líquido que compreende água e tem dissolvido no mesmo ácido carboxílico aromático e impurezas recuperadas da mistura de reação de oxidação em fase líquida de pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida para formar uma mistura de reação líquida de purificação compreendendo o ácido carboxílico aromático e impurezas hidrogenadas dissolvidas em um líquido compreendendo água; e

pelo menos uma etapa de tratamento de gás liberado que compreende substancialmente a separação do solvente ácido monocarboxílico e água em uma fase vapor a alta pressão removida da zona de reação em pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida em um dispositivo de separação suprido com um líquido de refluxo compreendendo um licor mãe de purificação compreendendo água e impurezas do qual é recuperado ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas na pelo menos uma etapa de purificação para formar um líquido compreendendo solvente ácido monocarboxílico e um gás a alta pressão compreendendo água, material de alimentação não reagido, subprodutos de reação, oxigênio e uma quantidade menor de solvente ácido monocarboxílico e sem tratamento para remoção de impurezas orgânicas condensando diretamente a partir do gás a alta pressão um líquido condensado compreendendo água e substancialmente livre de impurezas orgânicas; em que as impurezas no licor mãe de purificação compreendem, pelo menos, um de (i) um ácido carboxílico aromático e (ii) subprodutos da oxidação do precursor de hidrocarboneto aromático ou um derivado hidrogenado do mesmo, e

pelo menos uma etapa que compreende direcionar o líquido condensado compreendendo água e substancialmente livre de impurezas orgânicas condensado a partir do gás a alta pressão em pelo menos uma etapa de tratamento do gás liberado para pelo menos uma etapa de purificação de tal forma que um líquido compreendendo água na etapa de purificação compreende o líquido condensado.

17. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma etapa de purificação compreende pelo menos uma das seguintes etapas adicionais em que é usado um líquido compreendendo água:

(a) uma etapa que compreende a suspensão ou dissolução em um líquido compreendendo água de um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas recuperado da mistura de reação líquida em

pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida para formar a solução de reação de purificação;

(b) uma etapa que compreende a formação de uma pasta em um líquido compreendendo água de um produto sólido compreendendo o ácido carboxílico aromático e níveis reduzidos de impurezas recuperado da mistura de reação líquida de purificação;

(c) uma etapa que compreende a lavagem com um líquido compreendendo água de um produto sólido compreendendo o ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas recuperado a partir da mistura de reação líquida de purificação.

18. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma etapa de purificação compreende uma etapa que compreende a dissolução em um líquido compreendendo água do produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de oxidação recuperado da mistura de reação de oxidação líquida em pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida para formar a solução de purificação e o líquido compreendendo água compreende líquido condensado a partir do gás a alta pressão em pelo menos uma etapa de tratamento do gás liberado.

19. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma etapa de purificação compreende uma etapa compreendendo a formação de uma pasta em um líquido compreendendo água de um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático e níveis reduzidos de impurezas recuperado da mistura de reação líquida de purificação e o líquido compreendendo água compreende líquido condensado a partir do gás a alta pressão em pelo menos uma etapa de tratamento do gás liberado.

20. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma etapa de purificação compreende uma etapa compreendendo lavagem com um

líquido compreendendo água de um produto sólido compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas recuperado da mistura de reação líquida de purificação e o líquido compreendendo água compreende líquido condensado a partir do gás a alta pressão em pelo menos uma etapa de tratamento do gás liberado.

21. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma etapa de tratamento do gás liberado compreende substancialmente separar o solvente ácido monocarboxílico e água em uma fase vapor a alta pressão removida da zona de reação em pelo menos uma etapa de oxidação em fase líquida em um dispositivo de separação suprido com um líquido de refluxo compreendendo um licor mãe de purificação a partir do qual ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas é recuperado em pelo menos uma etapa de purificação.

22. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que a solução da reação de purificação em pelo menos uma etapa de purificação compreende um produto cru compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas recuperado da mistura de reação da oxidação em fase líquida em pelo menos uma etapa de oxidação e direcionada para a etapa de purificação.

23. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que o ácido carboxílico aromático compreende ácido tereftálico e um hidrocarboneto aromático substituído é o para-xileno.

24. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, **caracterizado** pelo fato de que compreende, em etapas,

(a) contatar um material de alimentação compreendendo um precursor de hidrocarboneto aromático para o ácido carboxílico aromático e oxigênio gasoso em uma mistura de reação de oxidação em fase líquida compreendendo solvente ácido monocarboxílico e água na presença de uma

composição catalisadora compreendendo um componente de metal pesado em uma zona de reação a elevada temperatura e pressão efetiva para manter uma mistura de reação de oxidação líquida e para formar um ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de reação dissolvidos ou suspensos na mistura de reação de oxidação em fase líquida e uma fase vapor a alta pressão que compreende ácido monocarboxílico, água, precursor de hidrocarboneto aromático não reagido, gás oxigênio e subprodutos de reação;

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

(c) dissolver ou suspender o produto sólido recuperado da mistura de reação de oxidação em fase líquida compreendendo ácido carboxílico aromático e impurezas compreendendo subprodutos de reação em um líquido compreendendo água, pelo menos uma parte do qual compreende um líquido condensado recuperado de acordo com a etapa (i); para formar uma solução de purificação;

(d) contatar a solução de purificação a elevada temperatura e pressão com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação para formar uma mistura de reação líquida de purificação;

(e) recuperar a partir da mistura de reação de purificação líquida um produto sólido purificado compreendendo ácido carboxílico aromático com níveis reduzidos de impurezas e um licor mãe de purificação líquido compreendendo água e quantidades menores de precursor de hidrocarboneto aromático oxidado, derivados hidrogenados do mesmo ou combinações do mesmo;

(f) transferir uma fase vapor a alta pressão da etapa (a) compreendendo solvente ácido monocarboxílico, vapor de água, material de alimentação não reagido, oxigênio e subprodutos da reação de oxidação em fase líquida para a zona de separação suprida com líquido de refluxo compreendendo o licor mãe de purificação;

(g) separar substancialmente o solvente ácido monocarboxílico e água na fase vapor a alta pressão na zona de separação a elevada temperatura e pressão no líquido compreendendo solvente ácido monocarboxílico e pobre em água e um gás a alta pressão substancialmente livre de solvente ácido monocarboxílico compreendendo água, material de alimentação aromático, subprodutos da etapa de oxidação e uma quantidade menor de solvente ácido monocarboxílico;

(h) transferir o gás a alta pressão removido da zona de separação para uma zona de condensação sem tratamento para remoção impurezas orgânicas e transferir calor entre o gás pressurizado e um fluido trocador de calor para condensar a partir do gás a alta pressão um condensado líquido compreendendo água substancialmente livre de impurezas orgânicas e formar um gás de exaustão da zona de condensação a alta pressão; e

(i) direcionar pelo menos uma parte do condensado líquido condensado do gás pressurizado na etapa (h) para a etapa (c).

25. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato de que energia é recuperada a partir do gás de exaustão da zona de condensação a alta pressão.

26. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda a recuperação do gás de exaustão da zona de condensação a alta pressão de pelo menos um precursor de hidrocarboneto aromático, solvente ácido monocarboxílico e seus subprodutos da reação em fase líquida.

27. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda retornar para o vaso de reação pelo menos um precursor de hidrocarboneto aromático, solvente ácido monocarboxílico e seus subprodutos da reação em fase líquida recuperados a partir do gás de exaustão a alta pressão.

28. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda a

recuperação de energia de um gás de exaustão da zona de condensação a alta pressão removido da zona de condensação na etapa (h) após recuperação do mesmo de um líquido compreendendo pelo menos um precursor de hidrocarboneto aromático, solvente ácido monocarboxílico e seus subprodutos da reação em fase líquida.

29. Processo de fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 24 a 28, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda uma etapa em que pelo menos uma parte do licor mãe de purificação recuperado na etapa (e) é direcionado para a zona de separação de tal forma que o líquido de refluxo suprido para a zona de separação compreende o licor mãe da purificação.





## **PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS**

Processos para a fabricação de ácidos carboxílicos aromáticos compreendem uma oxidação em fase líquida de materiais hidrocarbonetos aromáticos e tratamento de um gás liberado a alta pressão da oxidação em fase líquida para separar água e solvente da reação e purificação dos produtos ácidos carboxílicos aromáticos onde a purificação do líquido inclui água do tratamento do gás liberado.