



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

(21) **PI 0923062-9 A2**

(22) Data de Depósito: 18/12/2009
(43) Data da Publicação: 28/08/2012
(RPI 2173)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 67/36
C07C 69/36
B01J 23/44

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM OXALATO PELO ACOPLAMENTO DE CO

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2008 CN 200810044140.3, 18/12/2008 CN 200810044142.2

(73) Titular(es): China Petroleum & Chemical Corporation, Shanghai Research Institute Of Petrochemical Technology, Sinopec

(72) Inventor(es): Juntao Liu, Lei Li, Wanmin Wang, Zhiyan Zhu

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM OXALATO PELO ACOPLAMENTO DE CO A presente invenção descreve processos para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO, na presença de um nitrito, no qual duas ou mais zonas de reação em série são usadas, e é separada pelo menos uma parte do oxalato como produto da reação entre as zonas de reação, e/ou o nitrito é alimentado na etapa ideal (stagewise) . O processo da invenção aprimora eficazmente a seletividade do oxalato e a conversão de passagem única da matéria-prima.

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM OXALATO PELO ACOPLAMENTO DE CO

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO, em particular a um processo
5 para produzir oxalato de dimetila ou oxalato de dietila pelo acoplamento de CO na presença de nitrito de metila ou nitrito de etila.

Estado da Arte

Oxalatos são importantes matérias-primas químico
10 orgânicas, e são amplamente utilizados na indústria de química fina para produzir vários corantes, medicamentos, solventes importantes, extratores e vários intermediários. Além disso, oxalatos como monômeros de degradação, na engenharia ambiental de plásticos, estão chamando mais e mais a atenção.
15 Adicionalmente, oxalatos podem ser usados: - na produção de ácido oxálico através de hidrólise sob pressão atmosférica, na produção de oxamida via amonólise sob pressão atmosférica, na produção de etileno glicol via hidrogenação sob pressão inferior, e na produção de similares.

20 Tradicionalmente, um oxalato é preparado pela reação de esterificação entre o ácido oxálico e um álcool. Esta rota de preparação é de alto custo de produção, grande no consumo de energia, grave em poluição, e não razoável na utilização de matérias-primas. Por muitos anos, um processo de custo baixo e
25 ambientalmente amigável vem sendo procurado. Nos anos 60, D. M. Fenton da Union Oil Corp., EUA achou que um oxalato dialquil poderia ser sintetizado diretamente do CO, um álcool e oxigênio por carbonilação oxidativa. Posteriormente, Ube Kosan Co. Ltd., Japão, ARCO Corp., EUA, etc. fizeram pesquisas e
30 desenvolvimentos neste campo. Muitos institutos nacionais também fizeram pesquisas com relação ao processo para produzir oxalatos pelo acoplamento oxidativo de monóxido de carbono.

Os processos de síntese dos oxalatos pelo acoplamento oxidativa de monóxido de carbono podem ser classificados em

processos de fase líquida e processos de fase gasosa. Os processos de fase líquida para o acoplamento oxidativo de monóxido de carbono para sintetizar um oxalato exigem condições mais estritas. Por exemplo, a reação é conduzida sob uma pressão mais elevada, o sistema de fase líquida irá erodir o equipamento, e isto será fácil para que o catalisador seja arrastado. Os processos de fase gasosa para o acoplamento oxidativo de monóxido de carbono são vantajosos para a síntese de um oxalato, e Ube Kosan Co. Ltd., Japão e Montedison S.P.A., Itália fizeram pesquisas sobre os processos de fase gasosa desde 1978. O processo de síntese catalítica de um oxalato de fase-gasosa desenvolvido pela Ube Kosan Co. Ltd. emprega uma pressão de reação de 0.5MP e uma temperatura de reação de 80°C a 150°C.

O pedido de patente CN101143821 descreve um processo para o acoplamento de CO de fase gasosa para preparar oxalato de dietila, onde na participação de nitrito de etila, CO é acoplado na presença de um catalisador metálico duplo com suporte para formar oxalato de dietila. Neste processo, gás de CO e nitrito de etila de um reator de regeneração, depois de terem sido misturados e pré-aquecidos, são alimentados a um reator de acoplamento, o fluxo de gás após a reação é resfriada e separada para tirar a cor, limpa o oxalato de dietila condensado, e o gás não condensado contendo NO é alimentado para o reator de regeneração para reagir com etanol e oxigênio lá para formar o nitrito de etila, que é reciclado para o reator de acoplamento para ser usado. Essa técnica alcança uma conversão de CO de único-passo de 20 a 60 % e uma seletividade ao produto alvo de cerca de 96%.

O pedido de patente CN1148589 descreve um catalisador útil na síntese de um oxalato, que é um catalisador Pd-Zr/Al₂O₃ preparado pelo processo de impregnação. O dito catalisador é usado em um reator de leito fixo para catalisar a reação de fase gasosa de monóxido de carbono e um nitrito para sintetizar um oxalato.

Embora muitos estudos sobre a síntese de oxalatos pelo acoplamento de monóxido de carbono têm sido feitos, esta técnica por si só ainda precisa ser mais consumada e desenvolvida, em particular são necessários mais estudos e inovações com relação a como aprimorar seletivamente a reação e a atividade catalisadora.

Sumário da Invenção

A fim de superar os problemas de que a seletividade do oxalato de destino é menor e a conversão de passo-único da matéria-prima é inferior, sofrida pelas técnicas existentes, os inventores fizeram diligentemente estudos. Como resultado, os inventores têm encontrado que pela utilização de dois ou mais zonas de reação em série, com pelo menos uma porção do oxalato como produto de reação sendo separados entre as zonas de reação, e/ou com o nitrito sendo alimentado adiante, a seletividade para o oxalato e a conversão de passo-único da matéria-prima pode ser significativamente melhorada. Nesta base, foi feita a presente invenção.

Assim, um objetivo da presente invenção é fornecer um novo processo para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO, compreendendo as etapas de:

a) alimentar um nitrito e CO como matéria-prima para uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente de reação contendo nitrito não reagido, CO e produto de oxalato;

b) passar o primeiro efluente de reação em um separador líquido-gasoso para conduzir a separação líquido-gasosa, para obter um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura gasosa;

c) alimentar o fluxo de produto líquido da etapa b) para uma unidade de separação, para obter uma primeira porção do produto de oxalato.

d) alimentar o fluxo de mistura gasosa da etapa b) para uma segunda zona de reação para contatá-lo com um segundo catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente

de reação contendo o oxalato; e

e) alimentar o segundo efluente de reação para a unidade de separação, para obter uma segunda porção do produto de oxalato,

onde a relação molar de CO para o nitrito na alimentação
5 de matérias-primas na primeira zona de reação é de 1:1 a 5:1.

Outro objetivo da presente invenção é fornecer um processo para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO, compreendendo os passos de:

a) alimentar um primeiro fluxo de nitrito e
10 matérias-primas de CO a uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente de reação contendo o oxalato;

b) Opcionalmente, passar o primeiro efluente de reação por um separador líquido-gasoso, para obter um fluxo de gás e
15 um fluxo de produto líquido, com o fluxo de produto líquido sendo passado por uma unidade de separação para separar o produto de oxalato;

c) alimentar o primeiro efluente de reação ou o fluxo de gás da etapa b) juntos com um segundo fluxo de nitrito para
20 uma segunda zona de reação para contatá-los com um segundo catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente de reação contendo o oxalato; e

d) passar o segundo efluente de reação por uma unidade de separação para separar o produto de oxalato,
25 onde a relação molar do nitrito no primeiro fluxo de nitrito para o nitrito no segundo fluxo de nitrito é de 0.1:1 a 10:1, e onde a relação molar de CO para o nitrito total do primeiro fluxo de nitrito e o segundo fluxo de nitrito é de 1:1 a 5:1.

30 **Descrição das Corporificações Preferidas**

Em um primeiro aspecto, a presente invenção fornece um processo para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO (a seguir designado como o primeiro processo da invenção), compreendendo as etapas de:

a) alimentar um nitrito e CO como matéria-prima para uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente de reação contendo nitrito não reagido, CO e produto de oxalato;

5 b) passar o primeiro efluente de reação por um separador líquido-gasoso para conduzir uma separação líquido-gasosa, para obter um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura gasosa;

 c) alimentar o fluxo de produto líquido da etapa b) para uma unidade de separação, para obter uma primeira porção do
10 produto de oxalato.

 d) alimentar o fluxo de mistura gasosa da etapa b) para uma segunda zona de reação para contatá-lo com um segundo catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente de reação contendo o oxalato; e

15 e) alimentar o segundo efluente de reação para uma unidade de separação, para obter uma segunda parte do produto de oxalato,

 onde a relação molar de CO para o nitrito na alimentação de matérias-primas na primeira zona de reação é de 1:1 a 5:1 e
20 preferencialmente de 1:1 a 3:1.

 Em uma incorporificação do primeiro processo da invenção, no caso onde o segundo efluente de reação ainda contém uma quantidade relativamente grande de CO e nitrito não reagidos, o CO e o fluxo de gás contendo nitrito separados do segundo
25 efluente de reação são alimentados para uma terceira zona de reação para contatá-los com um terceiro catalizador contendo paládium, para formar uma terceira reação efluente contendo o oxalato, da qual uma terceira porção do produto de oxalato é separada.

30 Em uma incorporificação do primeiro processo da invenção, a primeira zona de reação é operada sob as seguintes condições: uma temperatura de reação de 60 a 130°C, e preferivelmente de 70 a 120°C; um tempo de reação de contato de 0,5 a 6 segundos, e preferivelmente de 0,7 a 5 segundos; uma pressão de reação de

0,05 a 1.5MPa (absoluto, o mesmo abaixo) e preferivelmente de 0,08 a 1.0MPa, e a segunda zona de reação é operada sob as seguintes condições: uma temperatura de reação de 70 a 150°C e preferencialmente de 80 a 140°C ; um tempo de reação de contato
5 de 0,5 para 6 segundos e preferencialmente de 0,7 a 5 segundos; uma pressão de reação de 0,05 a 1.5MPa e preferencialmente de 0,08 a 1.0MPa. Se for utilizada uma terceira zona de reação, a terceira zona de reação é explorada sob condições semelhantes às descritas para a segunda zona de reação.

10 O catalisador contendo paládio utilizado na primeira zona de reação, a segunda zona de reação ou a terceira zona de reação opcional pode ser qualquer um dos catalisadores contendo paládio úteis na produção de um oxalato pelo acoplamento de CO conhecido da arte. Os catalisadores contendo paládio utilizados
15 podem ser iguais ou diferentes. Em geral, os catalisadores contendo paládio utilizados compreendem pelo menos uma selecionada a partir do grupo composto de sílica, alumina e peneiras moleculares, e preferencialmente alumina, como carreadora. Exemplos de peneiras moleculares que podem ser
20 usadas como catalisadores carreadores incluem ZSM-5, mordenite, MCM-22 e β zeolite. Os catalisadores contêm paladium como componente ativo em um montante de 0,1 a 5wt% e preferencialmente de 0.2 a 3wt%, com base no peso do carreador. Os catalisadores podem incluir mais um componente ativo auxiliar, por exemplo,
25 zircônio. Os catalisadores podem ser preparados por um processo conhecido por si. Por exemplo, um catalisador contendo paládio pode ser preparado por um processo que compreende as etapas de:
- dissolver uma quantidade de um sal de paládio solúvel em água, por exemplo, nitrato de paládio, em água, e ajustar a solução
30 com um ácido, por exemplo, ácido nítrico ou ácido clorídrico, com um valor de pH de aproximadamente 3 a cerca de 6; após aquecer convenientemente a solução, impregnando um suporte, por exemplo, alumina, com a solução; secando o apoio impregnado e calcinando-o no ar, para obter o catalisador contendo paládio.

Os nitritos úteis no primeiro processo da invenção incluem nitrito de metila e nitrito de etila. NO separado do segundo efluente de reação ou do terceiro efluente de reação como subproduto pode ser reagido com metanol ou etanol e com oxigênio em um reator adicional para formar nitrito de metila ou nitrito de etila, que é então reciclado para o reator de acoplamento para ser usado.

Sem limitar a teoria, acredita-se que 1) o produto de oxalato formado pelo acoplamento de CO na presença de um nitrito ainda irá sofrer reação secundária quando ele passar através de uma camada de leito de catalisador posterior, reduzindo assim a seletividade ao produto de destino, e 2) a presença do produto de oxalato irá inibir cineticamente a conversão da matéria-prima ou reduzirá a atividade do catalisador, resultando assim na diminuição da conversão de simples passagem da matéria-prima e no aumento do montante circulante. O primeiro processo da invenção emprega pelo menos duas zonas de reação em série, com os efluentes de uma zona de reação anterior sendo submetido a separação líquido-gasosa em um separador de líquido-gasoso, o fluxo de fase líquida como um produto bruto sendo transmitido para uma unidade de separação com vista à obtenção do produto de destino, e o fluxo de fase gasosa sendo alimentado à próxima zona de reação. Esta disposição não só reduz a probabilidade da reação secundária do produto alvo, mas também é cineticamente favorável para acelerar a velocidade da reação principal, e ainda alcançar o objetivo de reforçar a seletividade do produto de destino e a conversão de única passagem da matéria-prima.

Adicionalmente, a reação de acoplamento CO em um oxalato é uma reação exotérmica. Acredita-se que a principal causa de desativação do catalisador usado na reação de acoplamento de CO em um oxalato é a sinterização dos grãos do componente ativo catalítico. A concentração exotérmica durante a reação de acoplamento pode resultar em um aumento da temperatura superior do catalisador, especialmente sobre os sítios catalíticos ativos,

dos quais a temperatura pode ser superior à temperatura aparente do catalisador por dezenas ou até mesmo mais do que cem graus Celsius. O aumento da temperatura local superior influenciará seriamente a vida útil do catalisador, porque ele acelera
5 consideravelmente o crescimento dos grãos, acelerando assim a desativação do catalisador. O primeiro processo da invenção usa pelo menos duas zonas de reação em série, e os efluentes provenientes da zona ou zonas de reação anteriores é submetido a uma separação de fases em um separador líquido-gasoso, para
10 que o perfil de temperatura durante a reação pode ser otimizado.

Em uma corporificação preferida, o primeiro processo da invenção compreende: alimentação de CO e de um nitrito para uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente
15 de reação, com a primeira zona de reação sendo operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 70 a 120°C, uma tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos, e uma pressão de reação de 0,08 a 1.0MPa; alimentação do primeiro efluente de reação para um separador líquido-gasoso, para obter através da
20 separação líquido-gasosa um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura gasosa; alimentação do fluxo de produtos líquidos para uma unidade de separação, para separar uma primeira porção do produto de oxalato; alimentação do fluxo de mistura gasosa para uma segunda zona de reação para contatá-lo com um segundo
25 catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente de reação contendo o oxalato, com a segunda zona de reação operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 80 a 140°C, uma tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos e uma pressão de reação de 0,08 a 1.0MPa; alimentação do segundo efluente de
30 reação para uma unidade de separação, para separar uma segunda porção do produto de oxalato, na qual a relação molar das matérias-primas de CO para o nitrito na primeira zona de reação é de 1:1 a 3:1, onde o primeiro catalisador contendo paládio e um segundo catalisador contendo paládio compreendendo alumina

como carreadora, e paládio como componente ativo em um montante de 0,2 a 3wt% com base no peso do carreador. Esta corporificação pode alcançar uma conversão de passagem única de CO de até mais de 71% e uma seletividade para o oxalato de até mais de 99%.

5 Em um segundo aspecto, a presente invenção fornece um processo para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO (referido como o segundo processo da invenção), compreendendo as etapas:

10 a) alimentar um primeiro fluxo de nitrito e matérias-primas de CO para uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente de reação contendo o oxalato;

15 b) Opcionalmente, passar o primeiro efluente de reação em um separador líquido-gasoso para conduzir a separação líquido-gasosa, para obter um fluxo gasoso e um fluxo de produto líquido, com o fluxo de produto líquido sendo passado por uma unidade de separação para separar o produto de oxalato;

20 c) alimentar o primeiro efluente de reação ou o fluxo gasoso da etapa b) juntos com um segundo fluxo de nitrito para uma segunda zona de reação para contatá-los com um segundo catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente de reação contendo o oxalato; e

25 d) passar o segundo efluente de reação em uma unidade de separação para separar o produto de oxalato,

30 onde a relação molar do nitrito no primeiro fluxo de nitrito para o nitrito no segundo fluxo de nitrito é de 0.1:1 a 10:1, e onde a relação molar de CO para o total de nitrito no primeiro fluxo de nitrito e o segundo fluxo de nitrito é de 1:1 a 5:1 e de preferência de 1:1 a 3:1.

30 Em uma corporificação do segundo processo da invenção, a primeira zona de reação é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 60 a 150°C e preferencialmente de 70 a 140°C; um tempo de contato de reação de 0,5 a 6 segundos e preferencialmente de 0,7 a 5 segundos; e uma pressão de reação

de 0,05 a 1.5MPa e preferencialmente de 0,08 a 1.0MPa; e uma segunda zona de reação que é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 70 a 160°C e preferencialmente de 80 a 150°C; um tempo de contato de reação de 0,5 a 6 segundos e preferencialmente de 0,7 a 5 segundos; e uma pressão de reação
5 de 0,05 a 1.5MPa e preferencialmente de 0,08 para 1.0MPa.

Em conformidade com o segundo processo da invenção, a relação molar do nitrito no primeiro fluxo de nitrito para o nitrito no segundo fluxo de nitrito é de 0,1:1 a 10:1,
10 preferencialmente de 0.2:1 a 8:1 e de mais preferencialmente de 0.4:1 a 6:1.

Os catalisadores contendo paládio que podem ser usados no segundo processo da invenção são os mesmos descritos para o primeiro processo da invenção.

Os nitritos que podem ser usados no segundo processo da invenção incluem nitrito de metila e nitrito de etila. O NO separado da segunda reação de efluentes como um subproduto da reação pode reagir com metanol ou etanol bem como de com oxigênio em um reator adicional para formar nitrito de metila ou nitrito
15 de etila, onde podem ser reciclados para o reator de acoplamento.

Ele será compreendido por aqueles qualificados da arte que, no caso em que o segundo efluente de reação compreende ainda uma quantidade relativamente grande de CO não reagido, o segundo processo da invenção ainda pode compreender o uso de uma terceira
25 zona de reação, na qual o segundo efluente de reação ou o fluxo gasoso contendo CO separado do segundo efluente de reação juntamente com um terceiro fluxo de nitrito são alimentados à uma terceira zona de reação para contatar com um terceiro catalisador contendo paládio, para formar um terceiro efluente
30 de reação contendo o oxalato, do qual o produto de oxalato será separado. O catalisador e as condições de operação empregadas na terceira zona de reação são semelhantes às descritas para a segunda zona de reação.

O segundo processo da invenção emprega meios técnicos

onde pelo menos duas zonas de reação em série são usadas, onde o nitrito é introduzido no estágio ideal (stagewise), e que o produto de oxalato é opcionalmente separado entre as zonas de reação. Como indicado acima, acredita-se que a causa principal da desativação do catalisador usado na reação de acoplamento de CO em um oxalato é a sinterização dos grãos do componente ativo catalítico. A concentração exotérmica durante a reação de acoplamento pode resultar em um aumento da temperatura superior do catalisador, especialmente nos sítios catalíticos ativos, dos quais a temperatura pode ser superior à temperatura aparente do catalisador por dezenas ou até mesmo mais do que cem graus Celsius. O aumento da temperatura local superior influenciará seriamente a vida útil do catalisador, porque ele acelerará consideravelmente o crescimento dos grãos, acelerando assim a desativação do catalisador. A etapa (stagewise) de adição de nitrito e a separação opcional do produto de oxalato entre as zonas de reação ajudará a otimizar o perfil de temperatura durante a reação. Também acredita-se que, durante a reação de acoplamento de CO na presença de um nitrito para formar um oxalato, a decomposição por calor do nitrito é uma das principais causas resultantes da diminuição do rendimento e da seletividade do oxalato como produto de destino, enquanto a probabilidade do calor de decomposição do nitrito estar diretamente correlacionada com a concentração de nitrito. Assim, a etapa de adição do nitrito reduz a probabilidade da decomposição de nitrito, e contribui para a melhoria da seletividade para o rendimento do produto alvo. Além disso, a separação do produto de oxalato entre as zonas de reação pode evitar a reação secundária submetida pelo produto de oxalato quando ela atravessa as zonas de reação posteriores, de modo que a seletividade do produto de destino e a conversão de passagem única do CO podem ser melhoradas.

Em uma corporificação preferida, o segundo processo da invenção compreende: alimentar o CO e um primeiro fluxo de nitrito

a uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente de reação contendo um oxalato, com a primeira zona de reação sendo operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 70 a 140°C, um tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos e uma pressão de reação de 0,08 para 1.0MPa; opcionalmente, passar o primeiro efluente de reação em um separador líquido-gasoso, para obter através da separação líquido-gasosa, um fluxo de gás e um fluxo de produto líquido, onde o fluxo de produto líquido é transmitido a uma unidade de separação para separar o produto de oxalato; alimentar o primeiro efluente de reação ou o fluxo de gás do separador líquido-gasoso, juntamente com um segundo fluxo de nitrito, para uma segunda zona de reação para contatá-lo com um segundo catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente de reação contendo o oxalato, com a segunda zona de reação operando nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 80 a 150°C, um tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos e uma pressão de reação de 0,08 para 1.0MPa; e passar o segundo efluente de reação em uma unidade de separação para separar o produto de oxalato, no qual a relação molar do nitrito do primeiro fluxo de nitrito para o nitrito do segundo fluxo de nitrito é de 0.4:1 a 6:1, onde a relação molar do CO para o total de nitrito no primeiro fluxo de nitrito e no segundo fluxo de nitrito é de 1:1 a 3:1, e onde ambos o primeiro e o segundo catalisadores contendo paládio compreendem alumina como carreador, e paládio como componente ativo em um montante de 0,2 a 3wt% com base no peso do carreador. Esta corporificação pode alcançar uma conversão de passagem única de CO de mais de 70%, e uma seletividade para o oxalato de até mais de 99%.

Exemplos

Os exemplos a seguir são dados para ilustrar ainda mais a invenção, mas não são limitação à presente invenção de qualquer maneira.

Procedimento geral para a preparação de catalisadores

Os catalisadores de paládio usadas nos exemplos a seguir foram preparados como segue:

Um montante de nitrato de paládio foi dissolvido em água, e a solução foi ajustada com ácido nítrico ou ácido clorídrico a um valor de pH de aproximadamente 3 a cerca de 6. A solução
5 foi aquecida até 60 a 80°C e, em seguida, um montante de suporte, por exemplo, *pellets* de alumina, foram impregnados com a solução por 8 a 24 horas. O suporte impregnado foi seco entre 110 a 130°C por 4 a 8 horas e então calcinado em ar em 300 a 450°C por 4 a
10 8 horas, seguida da redução com hidrogênio em 300°C para 4 horas, para obter o catalisador de paládio desejado.

Exemplo 1

Catalisador de paládio compreendendo alumina como carreador e paládio num montante de 1,5wt% com base no peso do
15 carreador foi elaborado de acordo com o método descrito acima. O catalisador de paládio foi carregado em um reator primeiro e um segundo reator. O primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio nele contidas, para formar um efluente
reação primeiro foi alimentada com uma mistura de nitrito CO e metilo (uma relação molar de CO para o nitrito de metilo era 1.2:
20 1). O efluente primeiro reação foi alimentado para um separador de gás-líquido, a obter através da separação de gás-líquido, um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido foi transmitido em uma unidade de separação
25 para obter através da separação dimetil oxalato de produto. O fluxo de mistura de gás foi alimentado para o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio contido nele, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação segundo foi
passado para a unidade de separação para obter depois através
30 do produto de oxalato de dimetil adicionais de separação. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 90°C, uma reação contatando o tempo de 1 segundo e uma pressão de reação de 0.08MPa; e o segundo reator
foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de

130°C, uma reação contatando o tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 0.08MPa. Foram encontrados resultados de reação da seguinte forma: a conversão de único-pass CO foi 62.3 % e a seletividade de oxalato de dimetil foi 97.2 %.

5 **Exemplo 2**

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método acima descritas, aquele o catalisador de paládio, composto de sílica como carreador e paládio num montante de 0,5 % de wt baseia o transportador e o catalisador de paládio alumina II composta como carreador e paládio num montante de 1 % de wt baseado no carro. O catalisador de paládio e o paládio catalyst II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro foi alimentada com uma mistura de nitrito CO e metilo (a relação molar entre o CO para o nitrito de metilo era 1.5: 1). O efluente primeiro reação foi alimentado para um separador de gás-líquido, a obter através da separação de gás-líquido, um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido foi transmitido em uma unidade de separação para obter através da separação de um produto de oxalato de dimetil. O fluxo de mistura de gás foi alimentado para um segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação segundo foi passado para a unidade de separação para obter após separar o produto de oxalato de dimetil adicionais. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 100°C, uma reação contatando o tempo de 1 segundo e uma pressão de reação de 0.15MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 150°C, uma reação contatando o tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 0.15MPa. Foram encontrados resultados de reação da seguinte forma: a conversão de único-pass CO foi 55,4 %, e a seletividade de oxalato de dimetil foi de 97.9 %.

Exemplo 3

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no qual o catalisador de paládio I compreende peneira molecular ZSM-5, com uma proporção molar se/al de 150: 1 como carreador e paládio num montante de 0,6 % wt baseia o transportador e o catalisador de paládio II compreende alumina como carreador e paládio num montante de 3 % de wt baseado no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro foi alimentada com uma mistura de nitrito CO e etílico (a relação molar entre o CO para o nitrito de etilo era 1: 1). O efluente primeiro reação foi alimentado para um separador de gás-líquido, a obter através da separação de gás-líquido, um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido foi transmitido em uma unidade de separação para obter após a separação de um produto de oxalato etílico. O fluxo de mistura de gás foi alimentado para o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação segundo foi passado para a unidade de separação para obter após separar etílico adicionais oxalato de produto. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 80°C, um reação entrando em contato com tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 120°C, uma reação contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa. Foram encontrados resultados de reação da seguinte forma: a conversão de único-pass CO foi 66.4 % e a seletividade de oxalato etílico foi 98.1 %.

Exemplo 4

Um catalisador de paládio I e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no

qual o catalisador de paládio e o catalisador de paládio II composto alumina como carreador e paládio num montante de 0.8wt% e 1,2 % wt baseado no carro, respectivamente. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro foi alimentada com uma mistura de nitrito CO e etílico (a relação molar entre o CO para o nitrito de etilo era 1.6: 1). O efluente primeiro reação foi alimentado para um separador de gás-líquido, a obter através da separação de gás-líquido, um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido foi transmitido em uma unidade de separação para obter após a separação de um produto de oxalato etílico. O fluxo de mistura de gás foi alimentado para o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação segundo foi passado para a unidade de separação para obter após separar etílico adicionais oxalato de produto. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 95°C, uma reação contatando o tempo de 1 segundo e uma pressão de reação de 0.5MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 110°C, uma reação contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 0.5MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO foi 45.4 % e a seletividade de oxalato etílico foi de 98.8 %.

Exemplo 5

Um catalisador de paládio I e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no qual o catalisador de paládio e o catalisador de paládio II composto alumina como carreador e paládio num montante de 0.4wt% e 5 % de wt baseado no carro, respectivamente. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O primeiro

reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro foi alimentada com uma mistura de nitrito CO e etílico (a relação molar entre o CO para o nitrito de etilo era 2: 1). O efluente primeiro reação foi alimentado
5 para um separador de gás-líquido, a obter através da separação de gás-líquido, um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido foi transmitido em uma unidade de separação para obter após a separação de um produto de oxalato etílico. O fluxo de mistura de gás foi alimentado para
10 o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação segundo foi passado para a unidade de separação para obter após separar etílico adicionais oxalato de produto. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação
15 de 95°C, um reação entrando em contato com tempo de 2 segundos e uma pressão de reação de 0.5MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 110°C, uma reação contatando o tempo de 0,5 segundos e uma pressão de reação de 0.5MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação:
20 conversão de único-pass CO era 44,4 % e a seletividade de oxalato etílico foi 99,3 %.

Exemplo 6

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no
25 qual o catalisador de paládio, composta MCM-22 como carreador e paládio num montante de 3wt % com base no carro e o catalisador de paládio II composta zeolite β como carreador e paládio num montante de 2wt % com base no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator
30 primeiro e um segundo reator, respectivamente. O primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro foi alimentada com uma mistura de nitrito CO e etílico (a relação molar entre o CO para o nitrito de etilo era 3: 1). O efluente primeiro reação foi alimentado

para um separador de gás-líquido, a obter através da separação de gás-líquido, um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido foi transmitido em uma unidade de separação para obter após a separação de um produto de oxalato etílico. O fluxo de mistura de gás foi alimentado para o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação segundo foi passado para a unidade de separação para obter após separar etílico adicionais oxalato de produto. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 80°C, um reação entrando em contato com tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 120°C, uma reação contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO foi 25.2 % e a seletividade de oxalato etílico foi de 99.2 %.

Exemplo 7

Um catalisador de paládio foi elaborado de acordo com o método descrito acima, no qual o catalisador de paládio composto alumina como carreador e paládio num montante de 1,5 % de wt baseado no carro. O catalisador de paládio foi carregado em um primeiro reator, um reator segundo e um terceiro reator. O primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio nele contidas, para formar um efluente reação primeiro foi alimentada com uma mistura de nitrito CO e metilo (a relação molar entre o CO para o nitrito de metilo era 1: 1). O efluente primeiro reação foi alimentado para um separador de gás-líquido primeiro, para obter através da separação de gás-líquido um primeiro fluxo de mistura de gás e um fluxo de produto líquido primeiro. O primeiro fluxo de produto líquido foi passado para uma unidade de separação para obter após separar uma primeira porção de dimetil oxalato de produto. O primeiro fluxo de mistura de gás foi alimentado para o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio

contido nele, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação segundo foi passado para uma segunda separadora de gás-líquido, para obter através da separação de gás-líquido um segundo fluxo de produto líquido e um segundo fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido segundo foi passado para a unidade de separação para obter após separar uma segunda parte de dimetil oxalato de produto. A segunda corrente de mistura gás foi alimentada para o reator de terceiro para contactar com o catalisador de paládio nele contidas, para formar um terceiro efluente de reação. O terceiro efluente de reação foi passado para a unidade de separação para obter após a separação de uma terceira parte de dimetil oxalato de produto. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 130°C, uma reação contatando o tempo de 1 segundo e uma pressão de reação de 0.08MPa; e o segundo e o terceiro reator foram explorados nas seguintes condições: temperatura reação de 130°C, uma reação contatando o tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 0.08MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: CO-pass única conversão foi 75.2 % e seletividade de oxalato de dimetil foi de 98.9 %.

Exemplo comparativo 1

Esta experiência foi realizada em apenas um reator usando o mesmo catalisador, condições e matéria-prima utilizada no primeiro reator no exemplo 7, exceto pelo fato de que o tempo entrando em contato com foi de 6,5 segundos. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: CO single-pass conversão era 55,3 % e seletividade de oxalato de dimetil foi de 94.1 %.

Exemplo 8

Este exemplo usado nitrito CO e metilo como matéria-prima, no qual o nitrito de metilo foi dividido em um fluxo de nitrito de metilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito metil, aquele rácio molar do CO para o nitrito de metilo total foi 1.2: 1, e a proporção do primeiro metilo nitrito de fluxo para o fluxo de nitrito de metilo segundo molar foi 0.5: 1.

Um catalisador de paládio compreendendo alumina como carreador e paládio num montante de 0.5wt% baseado no carro foi elaborado de acordo com o método descrito acima. O catalisador de paládio foi carregado em um reator primeiro e um segundo reator. O CO e o primeiro fluxo de nitrito de metilo foram alimentados com o primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio nele contidas, para formar um efluente reação primeiro. O efluente reação primeiro e o segundo fluxo de nitrito de metilo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio nele contidas, para formar um segundo efluente de reação. Produto de oxalato de dimetil foi separado dos efluentes de reação segundo. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 110°C, um reação entrando em contato com tempo de 0,5 segundos e uma pressão de reação de 0.08MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 140°C, uma reação contatando o tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 0.08MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: CO-pass única conversão foi de 65.8 % e seletividade de oxalato de dimetil foi de 97.8 %.

Exemplo 9

Este exemplo usado nitrito CO e metilo como matéria-prima, no qual o nitrito de metilo foi dividido em um fluxo de nitrito de metilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito metil, aquele rácio molar do CO para o nitrito de metilo total foi 1.5: 1, e o rácio molar do primeiro metilo nitrito de fluxo para o fluxo de nitrito de metilo segundo era de 3: 1.

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram elaboradas em conformidade com o método descrito acima, aquele o catalisador de paládio, composto sílica como carreador e paládio num montante de 1.5wt% de base o transportador e o catalisador de paládio alumina II composta como carreador e paládio num montante de 1wt % com base no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um

reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O CO e o primeiro fluxo de nitrito de metilo foram alimentados com o primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro. O efluente reação primeiro e o segundo fluxo de nitrito de metilo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. Produto de oxalato de dimetil foi separado dos efluentes de reação segundo. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 100°C, uma reação contatando o tempo de 1 segundo e uma pressão de reação de 0.15MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 150°C, uma reação contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 0.15MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: CO-pass única conversão foi de 50.6 % e seletividade de oxalato de dimetil foi de 98.9 %.

Exemplo 10

Este exemplo usado nitrito CO e etilo como matéria-prima, no qual o nitrito de etilo foi dividido em um fluxo de nitrito de etilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito etílico, aquele rácio molar do CO para o nitrito de etilo total foi de 1: 1, e a proporção do fluxo de nitrito de etilo primeiro para o fluxo de nitrito de etilo segundo molar foi 5: 1.

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método acima descritas, aquele o catalisador de paládio, composto por uma peneira molecular ZSM-5, tendo uma relação molar de si/al de 300: 1 como carreador e paládio num montante de 0,6 % wt baseia o transportador e o catalisador de paládio alumina II composta como carreador e paládio num montante de 3 % de wt baseado no carro. O catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O CO e o fluxo de nitrito de etilo primeiro foram alimentados com o primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I,

para formar um efluente reação primeiro. O efluente reação primeiro e o segundo fluxo de nitrito de etilo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. Dietil oxalato
5 produto foi separado do segundo efluente de reação. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 80°C, um reação entrando em contato com tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de
10 120°C, uma reação contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO era 65,3 % e seletividade de oxalato etílico foi 98,3 %.

Exemplo 11

15 Este exemplo usado nitrito CO e etilo como matéria-prima, no qual o nitrito de etilo foi dividido em um fluxo de nitrito de etilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito etílico, aquele rácio molar do CO para o nitrito de etilo total foi 1.4: 1, e a proporção do fluxo de nitrito de etilo primeiro para o fluxo
20 de nitrito de etilo segundo molar foi 8: 1.

Um catalisador de paládio I e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no qual o catalisador de paládio e o paládio catalyst II composto alumina como carreador e paládio num montante de 2,5 wt % e 1,2 %
25 wt, respectivamente, com base no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O CO e o fluxo de nitrito de etilo primeiro foram alimentados com o primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar
30 um efluente reação primeiro. O efluente reação primeiro e o segundo fluxo de nitrito de etilo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. Dietil oxalato produto foi separado do segundo efluente de reação. O primeiro reator foi

explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 95°C, um reação entrando em contato com tempo de 2 segundos e uma pressão de reação de 0.5MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 110°C, uma reação
5 contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 0.5MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO era 58,3 % e seletividade de oxalato etílico foi 98,3 %.

Exemplo 12

10 Este exemplo usado nitrito CO e etilo como matéria-prima, no qual o nitrito de etilo foi dividido em um fluxo de nitrito de etilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito etílico, aquele rácio molar do CO para o nitrito de etilo total foi de 1: 1, e a proporção do fluxo de nitrito de etilo primeiro para o fluxo
15 de nitrito de etilo segundo molar foi 5: 1.

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no qual o catalisador de paládio e o catalisador de paládio II composto sílica como carreador e paládio num montante de 0,4 %
20 de wt e 1,8 % wt, respectivamente, com base no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O CO e o fluxo de nitrito de etilo primeiro foram alimentados com o primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I,
25 para formar um efluente reação primeiro. O efluente reação primeiro e o segundo fluxo de nitrito de etilo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. Dietil oxalato produto foi separado do segundo efluente de reação. O primeiro
30 reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 120°C, um reação entrando em contato com tempo de 2 segundos e uma pressão de reação de 0.5MPa; e o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 120°C, uma reação contatando o tempo de 5 segundos e uma pressão

de reação de 0.5MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO foi 70.3 % e seletividade de oxalato etílico foi de 98.9 %.

Exemplo 13

5 Este exemplo usado nitrito CO e etilo como matéria-prima, no qual o nitrito de etilo foi dividido em um fluxo de nitrito de etilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito etílico, aquele rácio molar do CO para o nitrito de etilo total foi de 1: 1, e a proporção do fluxo de nitrito de etilo primeiro para o fluxo
10 de nitrito de etilo segundo molar foi 5: 1.

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no qual o catalisador de paládio, composto por uma peneira molecular ZSM-5, tendo uma relação molar de si/al de 100: 1 como carreador
15 e paládio num montante de 0,6 % wt baseia o transportador e o catalisador de paládio II composto sílica como carreador e paládio num montante de 3,0 % wt baseado no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O CO e o
20 fluxo de nitrito de etilo primeiro foram alimentados com o primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro. O efluente reação primeiro e o segundo fluxo de nitrito de etilo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio
25 II, para formar um segundo efluente de reação. Dietil oxalato produto foi separado do segundo efluente de reação. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 140°C, um reação entrando em contato com tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa; e o segundo reator
30 foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 120°C, uma reação contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 1.5MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO era 73,3 % e seletividade de oxalato etílico foi 99,1 %.

Exemplo 14

Este exemplo usado nitrito CO e metilo como matéria-prima, no qual o nitrito de metilo foi dividido em um fluxo de nitrito de metilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito metil, aquele
5 rácio molar do CO para o nitrito de metilo total foi 1.2: 1, e a proporção do primeiro metilo nitrito de fluxo para o fluxo de nitrito de metilo segundo molar foi 0.5: 1.

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método descrito acima, no
10 qual o catalisador de paládio e o catalisador de paládio II composto alumina como carreador e paládio num montante de 1.0 wt % e 1,2 % wt, respectivamente, com base no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O CO e o
15 primeiro fluxo de nitrito de metilo foram alimentados com o primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro. O efluente reação primeiro e o segundo fluxo de nitrito de metilo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio
20 II, para formar um segundo efluente de reação. Produto de oxalato de dimetil foi separado dos efluentes de reação segundo. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 160°C, um reação entrando em contato com tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 0.08MPa; e
25 o segundo reator foi explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 130°C, uma reação contatando o tempo de 3 segundos e uma pressão de reação de 0.08MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO foi 60.8 % e seletividade de oxalato de dimetil foi 99,1 %.

Exemplo comparativo 2

Esta experiência foi realizada em apenas um reator, utilizando os mesmos catalyst, condições e matéria-prima utilizada no primeiro reator no exemplo de 14, exceto pelo fato de que o tempo entrando em contato com foi de 5 segundos. Foram

encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO foi 48.3 % e seletividade de oxalato de dimetil foi 93.0 %.

Exemplo 15

5 Este exemplo usado nitrito CO e metilo como matéria-prima, no qual o nitrito de metilo foi dividido em um fluxo de nitrito de metilo primeiro e um segundo fluxo de nitrito metil, aquele rácio molar do CO para o nitrito de metilo total foi 1.5: 1, e o rácio molar do primeiro metilo nitrito de fluxo para o fluxo
10 de nitrito de metilo segundo era de 3: 1.

Um catalisador de paládio e um catalisador de paládio II foram preparados de acordo com o método acima descritas, aquele o catalisador de paládio, composto de sílica como carreador e paládio num montante de 1,5 % de wt baseia o transportador e o
15 catalisador de paládio alumina II composta como carreador e paládio num montante de 1,0 % wt baseado no carro. O catalisador de paládio e o catalisador de paládio II foram carregados em um reator primeiro e um segundo reator, respectivamente. O CO e o primeiro fluxo de nitrito de metilo foram alimentados com o
20 primeiro reator para contactar com o catalisador de paládio I, para formar um efluente reação primeiro. O efluente primeiro reação foi passado para um separador de gás-líquido, a obter através da separação de gás-líquido, um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura de gás. O fluxo de produto líquido
25 foi transmitido em uma unidade de separação para obter após separar dimetil oxalato de produto. O fluxo de mistura de gás e o fluxo de nitrito de metilo segundo foram alimentados com o segundo reator para contactar com o catalisador de paládio II, para formar um segundo efluente de reação. O efluente reação
30 segundo foi passado para a unidade de separação para obter após separar o produto de oxalato de dimetil adicionais. O primeiro reator foi explorado nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 100 C, uma reação contatando o tempo de 1 segundo e uma pressão de reação de 0.15MPa; e o segundo reator foi

explorada nas seguintes condições: temperatura reação de 150°C, uma reação contatando o tempo de 4 segundos e uma pressão de reação de 0.15MPa. Foram encontrados os seguintes resultados de reação: conversão de único-pass CO foi 63.6 % e seletividade de oxalato de dimetil foi 99,5 %.

As patentes, pedidos de patente e métodos de ensaio citados na especificação são aqui incorporados por referência.

Enquanto a invenção foi descrita com referência ao exemplares embodiments, ele será compreendido por aqueles qualificados na arte que várias alterações e modificações podem ser feitas sem abandonem o espírito e o escopo da invenção. Portanto, a invenção não é limitada para os embodiments especiais divulgados como o melhor modo contempladas para efectuar esta invenção, mas a invenção incluirá todas as embodiments no âmbito das alegações anexa.

REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO, caracterizado por compreender os passos de:

5 a) alimentar um nitrito e CO como matéria-prima para uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente de reação contendo nitrito não reagido, CO e produto de oxalato;

10 b) passar o primeiro efluente de reação em um separador líquido-gasoso para conduzir a separação líquido-gasosa, para obter um fluxo de produtos líquidos e um fluxo de mistura gasosa;

c) alimentar o fluxo de produto líquido da etapa b) para uma unidade de separação, para obter uma primeira porção do produto de oxalato.

15 d) alimentar o fluxo de mistura gasosa da etapa b) para uma segunda zona de reação para contatá-lo com um segundo catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente de reação contendo o oxalato; e

20 e) alimentar o segundo efluente de reação para a unidade de separação, para obter uma segunda porção do produto de oxalato, onde a relação molar de CO para o nitrito na alimentação de matérias-primas na primeira zona de reação é de 1:1 a 5:1.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a primeira zona de reação é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 60 a 130°C, um tempo de contato de reação
25 de 0,5 a 6 segundos e uma pressão de reação de 0,05 a 1.5MPa; e a segunda zona de reação é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 70 a 150°C, um tempo de contato de reação de 0,5 a 6 segundos e uma pressão de reação de 0,05 a 1.5MPa.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por
30 a primeira zona de reação é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação da zona de 70 a 120°C, um tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos e uma pressão de reação de 0,08

a 1.0MPa; e a segunda zona de reação é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 80 a 140°C, um tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos e uma pressão de reação de 0,08 a 1.0MPa.

5 4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o primeiro catalisador contendo paládio e o segundo catalisador contendo paládio serem iguais ou diferentes, empregando pelo menos um selecionado a partir do grupo composto de sílica, alumina e peneiras moleculares como carreadores, e compreendem 0,1 a 5wt%
10 de paládio como componente ativo, com base no carreador.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por as peneiras moleculares são ZSM-5, mordenite, MCM-22 e β zeolite.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o primeiro catalisador contendo paládio e o segundo catalisador
15 contendo paládio serem iguais ou diferentes, empregando alumina como carreador, e compreenderem de 0,2 a 3wt% de paládio, baseado no carreador.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o nitrito ser selecionado a partir do grupo constituído de nitrito
20 de metila, nitrito de etila e misturas destes.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por também compreender a etapa de f): alimentar um CO e um fluxo gasoso contendo nitrito separados do segundo efluente de reação para uma terceira zona de reação para contatá-los com um terceiro
25 catalisador contendo paládio, para formar um terceiro efluente de reação contendo o oxalato, do qual uma terceira porção do produto de oxalato é separada.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por também compreender a etapa de g): reagir o NO como um subproduto
30 de reação separado do segundo efluente da reação com um álcool

e oxigênio correspondentes em um reator adicional, para formar o nitrito, o qual é reciclado para o reator de acoplamento.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por também compreender a etapa de g): reagir o NO como um subproduto da reação separado do terceiro efluente de reação com um álcool e oxigênio correspondentes em um reator adicional, para formar o nitrito, o qual é reciclado para o reator de acoplamento.

11. Um processo para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO, caracterizado por compreender os passos de:

10 a) alimentar um primeiro fluxo de nitrito e matérias-primas de CO a uma primeira zona de reação para contatá-los com um primeiro catalisador contendo paládio, para formar um primeiro efluente de reação contendo o oxalato;

15 b) Opcionalmente, passar o primeiro efluente de reação por um separador líquido-gasoso para conduzir a separação líquido-gasosa, para obter um fluxo gasoso e um fluxo de produto líquido, com o fluxo de produto líquido sendo transmitido a uma unidade de separação para separar o produto de oxalato;

20 c) alimentar o primeiro efluente de reação ou o fluxo gasoso da etapa b) juntos com um segundo fluxo de nitrito a uma segunda zona de reação para contatá-los com um segundo catalisador contendo paládio, para formar um segundo efluente de reação contendo o oxalato; e

25 d) passar o segundo efluente de reação em uma unidade de separação para separar o produto de oxalato,

onde a relação molar do nitrito no primeiro fluxo de nitrito para o nitrito no segundo fluxo de nitrito é de 0.1:1 a 10:1, e onde a relação molar de CO para o total de nitrito no primeiro fluxo de nitrito e o segundo fluxo de nitrito é de 1:1 a 5:1.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a primeira zona de reação é operada nas seguintes condições:

uma temperatura de reação de 60 a 150°C, um tempo de contato de reação de 0,5 a 6 segundos e uma pressão de reação de 0,05 a 1.5MPa, e onde a segunda zona de reação é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 70 a 160°C, um tempo de contato de
5 reação de 0,5 a 6 segundos e uma pressão de reação de 0,05 a 1.5MPa, e na qual a relação molar do nitrito no primeiro fluxo de nitrito para o nitrito no segundo fluxo de nitrito é de 0.2:1 a 8:1.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a primeira zona de reação é operada nas seguintes condições:
10 uma temperatura de reação de 70 a 140°C, um tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos e uma pressão de reação de 0,08 a 1.0MPa, na qual a segunda zona de reação é operada nas seguintes condições: uma temperatura de reação de 80 a 150°C, um tempo de contato de reação de 0,7 a 5 segundos e uma pressão de reação de 0,08 a 1.0MPa,
15 e na qual a relação molar do nitrito no primeiro fluxo de nitrito para o nitrito no segundo fluxo de nitrito é de 0.4:1 a 6:1.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o primeiro catalisador contendo paládio e o segundo catalisador contendo paládio serem iguais ou diferentes,
20 empregando pelo menos um selecionado a partir do grupo composto de sílica, alumina e peneiras moleculares como carreadores e compreenderem entre 0.1 a 5wt% de paládio como componente ativo, com base no carreador.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por as peneiras moleculares são ZSM-5, mordenite, MCM-22 e β zeolite.
25

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o primeiro catalisador contendo paládio e o segundo catalisador contendo paládio são iguais ou diferentes,
30 empregando a alumina como carreador, e compreenderem de 0,2 a 3wt% de paládio, baseado no carreador.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o nitrito ser selecionado a partir do grupo constituído de nitrito de metila, nitrito de etila e misturas dos mesmos.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado
5 por o fluxo gasoso contendo separado do segundo efluente de reação da etapa d) e um terceiro fluxo de nitrito são alimentados a uma terceira zona de reação para contactá-los com um terceiro catalisador contendo paládio ou, alternativamente, uma etapa d) é omitida e o segundo efluente de reação, juntamente com um
10 terceiro fluxo de nitrito, é alimentado diretamente a uma terceira zona de reação para contactá-los com um terceiro catalisador contendo paládio, para formar um terceiro efluente de reação contendo o oxalato, do qual o produto de oxalato é separado.

15 19. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por também compreender a etapa e): reagir o NO como um subproduto da reação separado do segundo efluente de reação com um álcool e oxigênio correspondentes em um reator adicional, para formar o nitrito, que é reciclado para o reator de acoplamento.

20 20. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por compreender também a etapa e): reagir o NO como um subproduto da reação separado do terceiro efluente da reação com um álcool e oxigênio correspondentes em um reator adicional, para formar o nitrito, que é reciclado para o reator de acoplamento.

RESUMO**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM OXALATO PELO ACOPLAMENTO DE CO**

A presente invenção descreve processos para produzir um oxalato pelo acoplamento de CO, na presença de um nitrito, no qual duas ou mais zonas de reação em série são usadas, e é separada pelo menos uma parte do oxalato como produto da reação entre as zonas de reação, e/ou o nitrito é alimentado na etapa ideal(stagewise). O processo da invenção aprimora eficazmente a seletividade do oxalato e a conversão de passagem única da matéria-prima.