



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

(21) **PI 0913770-0 A2**



(22) Data de Depósito: 18/12/2009
(43) Data da Publicação: 28/02/2012
(RPI 2147)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 29/149
B01J 23/72
B01J 23/889

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETILENO GLICOL A PARTIR DE UM OXALATO

(30) **Prioridade Unionista:** 18/12/2008 CN 200810044133.3, 18/12/2008 CN 200810044134.8

(73) **Titular(es):** China Petroleum & Chemical Corporation, Shanghai Research Institute Of Chemical Industry

(72) **Inventor(es):** FENGXIA SUN, Juntao Liu, Siqing Zhong, WANMIN WANG, Weimin yang

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETILENO GLICOL A PARTIR DE UM OXALATO. A presente invenção descreve processos para produção de etileno glicol a partir de um oxalato, onde duas ou mais zonas de reação, em série, são utilizadas, e o oxalato como matéria-prima é alimentado em etapas ou o hidrogênio como matéria-prima e, opcionalmente, um solvente, que é alimentado em etapas. Os processos da presente invenção conseguem uma seletividade elevada para o produto e um período de regeneração muito maior do catalisador.



"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETILENO GLICOL A PARTIR DE UM OXALATO".

Campo da invenção

5 A presente invenção refere-se ao processo para produzir etileno glicol a partir de um oxalato, em particular, aos processos para produzir etileno glicol por hidrogenação de oxalato de dimetila ou oxalato de dietila.

Antecedentes da invenção

10 Etileno glicol (EG) é uma importante matéria-prima ("feedstock") químico-orgânica que pode ser utilizada na produção de fibras de poliéster, agentes anticongelamento, resinas de poliéster insaturadas, lubrificantes, plastificantes, surfactantes não-iônicos, solventes (por exemplo, éteres de etileno glicol),
15 explosivos, etc., e podem ser utilizados em aplicações de revestimentos, reveladores, fluido de freio, e tintas.

Atualmente, o etileno glicol é produzido geralmente a partir de óxidos de etileno através de processos de hidratação direta ou processos de hidratação catalítica.
20 Um outro processo para a produção de etileno glicol é o assim denominado processo de carbonatar o etileno, onde o etileno carbonatado é sintetizado a partir de óxido de etileno e dióxido de carbono, e então o etileno carbonado é hidrolisado para formar etileno glicol. Todos estes
25 processos utilizam petróleo como a fonte de matéria-prima básica.

Uma nova abordagem para a produção de etileno glicol é a hidrogenação de um oxalato. Uma vez que os oxalatos podem ser preparados por emparelhamento oxidativo dos monóxidos
30 de carbono, esta abordagem é um processo químico com carvão altamente atrativo. O pedido de patente CN 101138725 A descreve um catalisador útil na hidrogenação de oxalatos para etileno glicol e processos para preparar o mesmo, cujos catalisadores contém metal de cobre como
35 componente ativo e zinco como assistente, e é preparado por um processo de co-precipitação. A indústria química de Petróleo, Vol. 36, No. 4, (2007), 340-343 relata um

estudo sobre a síntese de etileno glicol através de hidrogenação de oxalato de dimetil usando um catalisador Cu/SiO₂.

5 Apesar do mesmo estudo sobre hidrogenação de um oxalato para produzir etileno glicol ter sido feito, estudos adicionais são necessários para obter um progresso maior com relação à estabilidade dos catalisadores e a seletividade do etileno glicol.

Sumário da invenção

10 Um objetivo da invenção é prover um processo novo para produção de etileno glicol a partir de um oxalato, compreendendo as etapas de:

a) alimentar com hidrogênio e uma primeira corrente de oxalato uma primeira zona de reação para contatar eles
15 com um primeiro catalisador contendo cobre sob condições de hidrogenação, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol;

b) alimentar o primeiro efluente de reação e uma segunda corrente de oxalato em uma segunda zona de reação para
20 contatar eles com um segundo catalisador contendo cobre sob condições de hidrogenação, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol; e

c) isolar o etileno glicol a partir do segundo efluente de reação, onde uma proporção molar do oxalato na
25 primeira corrente de oxalato para o oxalato na segunda corrente de oxalato é de 0,1:1 a 10:1; e onde uma proporção molar do hidrogênio para o oxalato total na primeira e na segunda corrente de oxalato é de 20:1 para 300:1.

30 Um outro objetivo da invenção é prover um processo novo para produzir etileno glicol a partir de um oxalato, compreendendo as etapas de:

a) alimentar um oxalato, uma primeira corrente de
35 primeira zona de reação para contatar eles com um primeiro catalisador contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol;

b) alimentar o primeiro efluente de reação, uma segunda corrente de hidrogênio e, opcionalmente, uma segunda corrente de solvente em uma segunda zona de reação para contatar eles com um segundo catalisador contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol; e

c) isolar o etileno glicol a partir do segundo efluente de reação, onde a primeira e a segunda corrente de solvente são, independentemente, selecionadas a partir do grupo consistindo de alcoóis C1 a C5, éteres C2 a C10, alcanos C5 a C10, cicloalcanos C5 a C10, hidrocarbonos aromáticos C6 a C10, e misturas dos mesmos; uma proporção molar da primeira corrente de solvente para a segunda corrente de solvente sendo pelo menos 0,1:1; uma proporção molar da primeira corrente de hidrogênio para a segunda corrente de hidrogênio sendo de 0,2:1 para 10:1, e uma proporção molar do oxalato para o hidrogênio total na primeira e na segunda corrente de hidrogênio para o solvente total na primeira e na segunda corrente de solvente sendo de 1:30 a 200:0,1 a 5.

Descrições das concretizações preferidas

Em um primeiro aspecto, a presente invenção provê um processo para produzir etileno glicol a partir de um oxalato (relacionado como primeiro processo da invenção daqui em diante), compreendendo as etapas de:

a) alimentar hidrogênio e uma primeira corrente de oxalato em uma primeira zona de reação para contatar eles com um primeiro catalisador contendo cobre sob condições de hidrogenação, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol;

b) alimentar o primeiro efluente de reação e uma segunda corrente de oxalato em uma segunda zona de reação para contar eles com um catalisador contendo cobre sob condições de hidrogenação, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol; e

c) isolar etileno glicol a partir do segundo efluente de reação, onde uma proporção molar do oxalato na primeira

corrente de oxalato para o oxalato na segunda corrente de oxalato é de 0,1:1 para 10:1, e onde uma proporção molar do hidrogênio para o oxalato total na primeira e na segunda corrente de oxalato é de 20:1 para 300: 1.

5 O oxalato útil no primeiro processo da invenção é selecionado a partir do grupo consistindo de oxalato de dimetila, oxalato de dietila, oxalato de dipropila, oxalato de diisopropila, e misturas dos mesmos. O oxalato pode ser diluído com um solvente tal como um álcool C1-
10 C5, um éter C2-C10, um alceno C5-C10, um cicloalcano C5-C10, ou um hidrocarbono aromático C6-C10. O solvente pode ser utilizado como tal em uma quantidade que uma proporção molar do solvente para o oxalato total é de 0,1:1 para 5:1. O solvente e o oxalato podem ser
15 alimentados em uma mistura ou separadamente. A introdução do solvente irá auxiliar para reduzir a temperatura adiabática elevada em sítios ativos do catalisador.

Em uma concretização do primeiro processo da invenção, a primeira zona de reação é operada sob as condições a
20 seguir: uma temperatura de reação de cerca de 100 a 260°C, e preferivelmente de 130 a 230°C; um WHSV a partir de 0,05 a 10 h⁻¹, e preferivelmente de 0,08 a 6 h⁻¹; uma proporção molar de hidrogênio/oxalato de 30:1 a 200:1 e, preferivelmente, de 40:1 para 150:1; e uma pressão de
25 reação de 0,2 a 5,0 MPa (absoluto, o mesmo abaixo), e preferivelmente de 0,5 a 3,0 MPa; a segunda zona de reação é operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180 a 300°C e, preferivelmente, de 180 a 260°C; um WHSV de 0,08 a 8 h⁻¹; e
30 preferivelmente, de 0,1 a 5h⁻¹; e uma pressão de reação de 1,0 a 10,0 MPa e, preferivelmente, de 1,5 a 6,0 MPa; e uma proporção molar do oxalato na primeira corrente de oxalato para o oxalato na segunda corrente de oxalato é de 0,2 : 1 para 8: 1, e preferivelmente de 0,3 : a 6: 1.

35 Em um primeiro processo da invenção, a temperatura de reação na zona de reação é preferivelmente maior que a temperatura de reação na primeira zona de reação por pelo

menos 10°C, mais preferivelmente por pelo menos 20°C, e ainda mais preferivelmente por pelo menos 30°C.

O catalisador contendo cobre utilizado no primeiro processo da invenção compreende um componente ativo, um veículo e um assistente opcional. O veículo é pelo menos um de sílica e alumina. O composto ativo é selecionado do grupo consistindo de metal de cobre, óxidos de cobre, e misturas dos mesmos, e o conteúdo destes é de 0,02 a 60% em peso, e, preferivelmente, de 0,1 a 50% em peso, com base no peso do catalisador. O assistente é pelo menos um metal selecionado do grupo consistindo de zinco, manganês, bário, cromo, níquel, e ferro, ou óxidos dos mesmos, e o conteúdo do assistente de 0 a 30% em peso e, preferivelmente, de 0,5 a 20% em peso com base no peso do catalisador.

O etileno glicol pode ser separado a partir do segundo efluente de reação por um processo conhecido *per se*.

Deve ser entendido pelos técnicos no assunto, adicionalmente, que o primeiro processo da invenção pode empregar três ou mais zonas de reações. Se três ou mais zonas de reação forem utilizadas, o efluente obtido a partir da zona de reação precedente, depois de completado com a matéria-prima oxalato, é alimentado para a próxima zona de reação, o produto do etileno glicol é separado a partir do efluente da última zona de reação, e a terceira e a última zona de reação pode ser operada sob condições similares àqueles empregadas na segunda zona de reação.

Como descrito acima, o primeiro processo da invenção é realizado de uma maneira onde pelo menos duas zonas de reação em série são utilizadas, a matéria-prima é alimentada em etapas, a primeira zona de reação é operada em uma temperatura inferior, e a segunda zona de reação e as possíveis subseqüentes zonas de reação são operadas em uma temperatura mais alta. A hidrogenação de um oxalato é uma reação exotérmica. Sem estar limitado por uma teoria específica, acredita-se que uma causa principal da desativação de um catalisador utilizado na hidrogenação

de um oxalato é o cozimento do catalisador e da sinterização dos grãos do componente ativo. O exotérmico concentrado durante a hidrogenação pode resultar em uma temperatura maior aumentado no catalisador, especialmente nos sítios catalíticos ativos, dos quais a temperatura pode ser maior que a temperatura aparente do catalisador por dez ou ainda mais que 100 graus Celsius. A temperatura local mais elevada irá influenciar seriamente a duração do catalisador, porque não apenas acelera amplamente a reação de cozimento no catalisador, mas também acelera o crescimento dos grãos, acelerando, desse modo, a desativação do catalisador e a abreviação do período de regeneração do catalisador. Acredita-se também que a hidrogenação de um oxalato é uma série de reações típicas e, um produto intermediário pode ser vantajosamente formado em uma temperatura menor e então, convertido no produto alvo, etileno glicol, em uma temperatura maior. No primeiro processo da invenção, a adição em etapas da matéria-prima e a operação em temperatura menor da primeira zona de reação pode aliviar o exotérmico concentrado da hidrogenação, otimizando o tratamento térmico do processo de reação, e evitando a rápida desativação do catalisador causada por um aumento da temperatura local, e a operação em temperatura maior da segunda zona de reação pode garantir que o produto intermediário formado na primeira zona de reação possa ser relativa e completamente convertido no produto alvo, etileno glicol, aumentando, desse modo, o rendimento de e a seletividade do produto alvo, etileno glicol.

De acordo com uma concretização preferida do primeiro processo da invenção, o oxalato de dimetila como matéria-prima é hidrogenado em presença de um catalisador contendo cobre descrito acima sob as condições a seguir: condições de operação da primeira zona de reação - uma temperatura de reação de 130 a 230°C, um WHSV de 0,08 a 6 h⁻¹; uma proporção molar de hidrogênio para oxalato de 40:1 a 150:1; e uma pressão de reação de 0,5 a 3,0 MPa;

condições de operação da segunda zona de reação: uma temperatura de reação de 180 a 260°C, um WHSV de 0,1 a 5 h⁻¹; e uma pressão de reação de 1,5 a 6,0 MPa; uma proporção molar de oxalato na primeira corrente de oxalato para o oxalato na segunda corrente de oxalato de 0,3:1 para 6:1; uma proporção molar de hidrogênio para o oxalato total na primeira e na segunda corrente de oxalato de 20:1 a 300:1. Neste caso, uma conversão do oxalato de dimetila é maior que 98% e uma seletividade para o etileno glicol maior do que 85% foram conseguidas. Em um segundo aspecto, a presente invenção provê um processo para produzir etileno glicol a partir de um oxalato (relacionado como um segundo processo da invenção daqui em diante), compreendendo as etapas de:

- 15 a) alimentar um oxalato, uma primeira corrente de solvente e uma primeira corrente de hidrogênio em uma primeira zona de reação para contatar eles com um primeiro catalisador contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol;
- 20 b) alimentar o primeiro efluente de reação, uma segunda corrente de hidrogênio e, opcionalmente, uma segunda corrente de solvente em uma segunda zona de reação para contar eles com um segundo catalisador contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol; e
- 25 c) isolar etileno glicol a partir do segundo efluente de reação, onde a primeira e a segunda corrente de solvente são independentemente selecionadas do grupo consistindo de um álcool C1 a C5, éter C2 a C10, alcano C5 a C10, cicloalcano C5 a C10, hidrocarbonos aromáticos C6 a C10, e misturas dos mesmos; uma proporção molar da primeira corrente de solvente para a segunda corrente de solvente é de pelo menos 0,1:1, preferivelmente de 0,1:1 a 10:1, mais preferivelmente, de 0,2: 1 para 8:1, e ainda, mais preferivelmente, de 0,3:1 para 6:1; uma proporção molar da primeira corrente de hidrogênio para a segunda corrente de hidrogênio de 0,2:1 para 10:1,
- 30
- 35

preferivelmente de 0,3:1 para 8:1, e mais preferivelmente de 0,5:1 para 7:1, e uma proporção molar de oxalato para o hidrogênio total na primeira e na segunda corrente de hidrogênio para o solvente total na primeira e na segunda corrente de solvente é de 1:30 para 200:0,1 a 5.

Em uma concretização do segundo processo da invenção, a primeira e a segunda corrente de solvente são independentemente selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, propanol, ciclohexano, e misturas dos mesmos e, preferivelmente, é metanol e/ou etanol.

Em uma concretização do segundo processo da invenção, a primeira zona de reação é operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 100 a 260°C, e preferivelmente de 130 a 230°C; um WHSV de 0,05 a 10 h⁻¹, e preferivelmente de 0,08 a 6h⁻¹; uma pressão de reação de 0,2 a 5,0 MPa, e preferivelmente de 0,5 a 4,0 MPa; e uma fração de massa de oxalato de 0,5 a 95%, e preferivelmente de 1,0 a 60%, com base na alimentação total; e a segunda zona de reação é operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180 a 300°C, e preferivelmente de 180 a 260°C; um WHSV de 0,08 a 8 h⁻¹, e preferivelmente de 0,1 a 5h⁻¹; e uma pressão de reação de 1,0 a 10,0 MPa, e preferivelmente de 1,5 a 6,0 MPa.

Em uma concretização do segundo processo da invenção, a temperatura de reação na segunda zona de reação é maior que a temperatura de reação na primeira zona de reação por pelo menos 10°C, preferivelmente por pelo menos 20°C, e mais preferivelmente por pelo menos 30°C.

O oxalato útil no segundo processo da invenção é selecionado do grupo consistindo de oxalato de dimetila, oxalato de dietila, oxalato de dipropila, oxalato de diisopropila e, misturas dos mesmos.

O catalisador contendo cobre, útil no segundo processo da invenção é como descrito para o primeiro processo da invenção.

No segundo processo da invenção, o etileno glicol pode

ser separado a partir do segundo efluente de reação por um processo conhecido per se.

Deve ser entendido, pelos técnicos no assunto, adicionalmente, que o segundo processo da presente invenção pode empregar três ou mais zonas de reação. Se três ou mais zonas de reação forem utilizadas, o efluente obtido de uma zona de reação precedentes, após completado com hidrogênio e, opcionalmente com um solvente, é alimentado para a próxima zona de reação, e a terceira e a última zona de reação podem ser operadas sob condições similares àquelas empregadas na segunda zona de reação. Como descrito acima, o segundo processo da invenção é realizado de uma maneira onde pelo menos duas zonas de reações em série são utilizadas, o hidrogênio é alimentado em etapas, e o solvente é adicionado pelo menos na primeira zona de reação. A hidrogenação de um oxalato é uma reação exotérmica. Sem limitar-se a uma teoria específica, acredita-se que uma causa principal da desativação do catalisador utilizado na hidrogenação de um oxalato é o cozimento do catalisador e a sinterização dos grãos do componente ativo. O exotérmico concentrado durante a hidrogenação pode resultar em uma temperatura maior aumentada no catalisador, especialmente nos sítios catalíticos ativos, dos quais a temperatura pode ser maior que a temperatura aparente do catalisador por dez ou ainda mais que 100 graus Celsius. A temperatura local mais elevada irá influenciar seriamente na duração do catalisador, porque não apenas acelera amplamente a reação de cozimento no catalisador, mas também acelera o crescimento dos grãos, acelerando, desse modo, a desativação do catalisador e a abreviação do período de regeneração do catalisador. O segundo processo da invenção emprega zonas de reação em série, a adição em etapas do hidrogênio, e a adição do solvente pelo menos na primeira zona de reação. Os meios acima podem aliviar o exotérmico da hidrogenação, e auxiliar para evitar um aumento maior da temperatura local no catalisador,

mantendo, desse modo efetivamente o desempenho do e prolongando a duração do catalisador. Acredita-se também que a hidrogenação de um oxalato é uma reação em serie, e um produto alvo, etileno glicol, pode ser ainda
5 hidrogenado para formar etanol. A grande proporção de hidrogênio/oxalato (ou seja, a proporção molar de hidrogênio para oxalato), a maior probabilidade da formação de etanol. No segundo processo da invenção, a adição em etapas do hidrogênio provê uma proporção
10 apropriada de hidrogênio/oxalato requerida para hidrogenação do oxalato para formar etileno glicol e, ao mesmo tempo, estar em favor da redução da reação colateral formando etanol, aumentando, desse modo, o rendimento de e a seletividade para o produto alvo,
15 etileno glicol.

De acordo com uma concretização preferida do segundo processo da invenção, o oxalato de dimetila como matéria-prima é hidrogenado em presença de um catalisador contendo cobre descrito acima sob as condições a seguir:
20 condições de operação da primeira zona de reação - uma temperatura de reação de 130 a 230°C, um WHSV de 0,08 a 6h⁻¹, uma pressão de reação de 0,5 a 4,0 MPA, e uma fração de massa de oxalato de 1,0 a 60%; condições de operação da segunda zona de reação: uma temperatura de
25 reação de 180 a 260°C, um WHSV de 0,1 a 5h⁻¹, e uma pressão de reação de 1,5 a 6,0 MPa; uma proporção molar da primeira corrente de solvente para a segunda corrente de solvente de 0,3 : 1 para 6:1, com a primeira e a segunda corrente de solvente sendo independentemente
30 metanol e/ou etanol; uma proporção molar da primeira corrente de hidrogênio para a segunda corrente de hidrogênio de 0,5:1 para 7:1; e uma proporção molar da matéria-prima oxalato de dimetila para hidrogênio total na primeira e na segunda correntes de hidrogênio para o
35 solvente total na primeira e na segunda corrente de solvente de 1:30 para 200:0,1 a 5. Neste caso, a conversão do oxalato de dimetila é maior que 98% e uma

seletividade do etileno glicol maior que 85% são conseguidas.

Exemplos:

Os exemplos a seguir são determinados para ilustração
5 adicional da invenção, mas não são limitativos da invenção de forma alguma.

EXEMPLO 1

Um precursor de catalisador 25% de CuO/SiO₂ (o que
significa 25% em peso, com base no veículo SiO₂, de CuO
10 que é suportado no veículo SiO₂, similarmente abaixo) foi
preparado como a seguir: 59g de nitrato de cobre foi
dissolvido em 300ml de água para preparar uma solução de
impregnação. 10g de um veículo de sílica tendo uma área
de superfície específica de 200 m²/g foi impregnado com a
15 solução durante 20 horas, e então seco em temperatura
ambiente sob vácuo por 8 horas para obter os sólidos. O
sólido foi ainda seco a 120°C durante 10 horas, e então
calcinado a 500°C durante 6 horas, para obter o precursor
de catalisador 25% de CuO/SiO₂.

20 80 g do precursor de catalisador preparado acima 25% em
peso de CuO/SiO₂ foi dividido igualmente em duas porções
as quais foram carregadas em um primeiro reator tubular,
e, em um segundo reator tubular respectivamente, ambos os
reatores tendo um diâmetro de 18 mm. O precursor do
25 catalisador nos dois reatores foi aquecido a partir da
temperatura ambiente para 450°C em uma taxa de
3°C/minutos sob um fluxo de gás misturado (tendo um
conteúdo de hidrogênio de 20% em mol e um conteúdo de
nitrogênio de 80% em mol) de 100 mL/min, e mantido a
30 450°C durante 4 horas para ser ativado, para formar um
primeiro catalisador contendo cobre e um segundo
catalisador contendo cobre tendo a mesma composição.

Este exemplo utilizou hidrogênio e oxalato de dimetila
como matéria-prima, onde o oxalato de dimetila foi
35 dividido em uma primeira corrente de matéria-prima e em
uma segunda corrente de matéria-prima, a proporção molar
da primeira corrente de matéria-prima para a segunda

corrente de matéria-prima foi de 0,5:1 e a proporção molar do hidrogênio para o oxalato de dimetila total foi de 100:1. O hidrogênio e a primeira corrente de matéria-prima foram alimentados ao primeiro reator para contatar com o primeiro catalisador contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. Então o primeiro efluente de reação e a segunda corrente de matéria-prima foram alimentados ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 150°C, um WHSV de 0,1 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 0,5MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 230°C, um WHSV de 0,2 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 3,5 MPa. A corrida foi estável (após cerca de 20 horas), os resultados encontrados na reação são como a seguir: conversão de oxalato de dimetila foi de 96,7%, e seletividade para etileno glicol foi de 87,4%.

EXEMPLO 2:

Catalisador I Cu-Cu₂O-Zn/SiO₂ tendo uma composição de 35% de Cu+10% de Cu₂O+5% de Zn em SiO₂ e catalisador II Cu-Cu₂O/Al₂O₃ tendo uma composição de 20% de Cu+5%Cu₂O em Al₂O₃ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 1.

Este exemplo utilizou hidrogênio e oxalato de dimetila como matéria-prima, onde o oxalato de dimetila foi dividido em uma primeira corrente de matéria-prima e uma segunda corrente de matéria prima, a proporção molar, da primeira corrente de matéria-prima e da segunda corrente de matéria-prima foi de 1:1, e a proporção molar de hidrogênio para o oxalato de dimetila total foi de 60:1. O hidrogênio e a primeira corrente de matéria-prima foram alimentados ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro

efluente de reação e a segunda corrente de matéria-prima foram alimentados ao segundo reator para contatar com o catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 140°C, um WHSV de 0,2 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 0,5 MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 190°C, um WHSV de 0,3 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 3,5 MPa. Os resultados obtidos na reação são como a seguir: conversão de oxalato de dimetila foi de 98,8%, e seletividade para etileno glicol foi 83,1%.

EXEMPLO 3:

Catalisador I Cu-Cu₂O-Fe₂O₃/SiO₂ tendo uma composição de 48% de Cu+2% de Cu₂O+5% de Fe₂O₃ em SiO₂ e catalisador II Cu-Cu₂O/Al₂O₃ tendo uma composição de 40% de Cu+20%Cu₂O/Al₂O₃ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 1.

Este exemplo utilizou hidrogênio e oxalato como matérias-primas, onde o oxalato é 1:1 por uma mistura molar de oxalato de dimetila e oxalato de dietila, a matéria-prima oxalato foi dividida em uma primeira corrente de matéria-prima e em uma segunda corrente de matéria-prima, a proporção molar da primeira corrente de matéria-prima para a segunda corrente de matéria-prima foi de 3:1, e a proporção molar de hidrogênio para o oxalato total da matéria-prima dimetila total foi de 160:1. O hidrogênio e a primeira corrente de matéria-prima foram alimentados ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação e a segunda corrente de matéria-prima foram alimentados ao segundo reator para contatar com o catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180°C, um WHSV de 1 hr⁻¹, e uma

pressão de reação de 1,5 MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 230°C, um WHSV de 0,9 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 1,8 MPa. Os resultados obtidos na reação foram como a seguir: conversão de oxalato foi de 100%, e seletividade para etileno glicol foi de 90,3%.

EXEMPLO 4:

Catalisador I CuO-Cu₂O-BaO/SiO₂ tendo uma composição de 6% de CuO+3% de Cu₂O+5% de BaO em SiO₂ e catalisador II CuO-Cu₂O-Cr₂O₃/SiO₂ tendo uma composição de 20% de CuO+8%Cu₂O+30% de Cr₂O₃ em SiO₂ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 1. Este exemplo utilizou hidrogênio e oxalato como matéria-prima, onde o oxalato é 2:1 por uma mistura molar de oxalato de dimetila e oxalato de dietila, a matéria-prima oxalato foi dividida em uma primeira corrente de matéria-prima e, em uma segunda corrente de matéria-prima, a proporção molar da primeira corrente de matéria-prima para a segunda corrente de matéria-prima foi de 8:1, e a proporção molar de hidrogênio para o oxalato total foi de 200:1. O hidrogênio e a primeira corrente de matéria-prima foram alimentados ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação e a segunda corrente de matéria-prima foram alimentados ao segundo reator para contatar com o catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 200°C, um WHSV de 3 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 2,2 MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 240°C, um WHSV de 2,5 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 2,2 MPa. Os resultados obtidos da reação foram como a seguir: conversão de oxalato foi de 100%, e seletividade para etileno glicol foi de 92,3%.

EXEMPLO 5:

Catalisador I $\text{CuO-Cu}_2\text{O-ZnO/SiO}_2$ tendo uma composição de 10% de $\text{CuO}+3\%$ de $\text{Cu}_2\text{O}+10\%$ de ZnO em SiO_2 e o catalisador II $\text{CuO-Cu}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO/SiO}_2$ tendo uma composição de 20% de $\text{CuO}+8\%$ $\text{Cu}_2\text{O}+30\%$ de Cr_2O_3 + 2% de MnO em SiO_2 foram
5 preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 1.

Este exemplo utilizou hidrogênio e oxalato como matéria-prima, onde a matéria-prima oxalato, incluída na primeira corrente de matéria-prima consiste de oxalato de dimetila
10 e uma segunda corrente de matéria-prima consistindo de oxalato de dietila, a proporção molar da primeira corrente de matéria-prima para a segunda corrente de matéria-prima foi de 8:1, e a proporção molar de hidrogênio para o oxalato total foi de 200:1. O
15 hidrogênio e a primeira corrente de matéria-prima foram alimentados ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação e a segunda corrente de matéria-prima
20 foram alimentados ao segundo reator para contatar com o catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 210°C , um WHSV de 5 hr^{-1} , e uma
25 pressão de reação de 3,5 MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 250°C , um WHSV de 5 hr^{-1} , e uma pressão de reação de 3,5 MPa. Os resultados obtidos da reação foram como a seguir: conversão de oxalato foi de 100%, e
30 seletividade para etileno glicol foi de 94,6%.

EXEMPLO 6:

Catalisador I $\text{CuO-Cu-Cu}_2\text{O-ZnO/SiO}_2$ tendo uma composição de 35% de $\text{CuO}+5\%$ de $\text{Cu}+10\%$ de $\text{Cu}_2\text{O}+25\%$ de ZnO em SiO_2 e o catalisador II $\text{CuO-Cu-Cu}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ tendo uma composição de
35 20% de $\text{CuO}+10\%$ de $\text{Cu}+5\%$ de Cu_2O em Al_2O_3 e o catalisador III $\text{CuO-Cu}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tendo uma composição de 10% de $\text{CuO}+15\%$ de $\text{Cu}_2\text{O}+10\%$ de Cr_2O_3 em Al_2O_3 foram

preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 1.

Este exemplo utilizou hidrogênio e oxalato de dimetila como matéria-prima, onde a matéria-prima oxalato de dimetila foi dividida em uma primeira corrente de matéria-prima, uma segunda corrente de matéria-prima, e uma terceira corrente de matéria-prima, a proporção molar da primeira corrente de matéria-prima para a segunda corrente de matéria-prima para a terceira corrente de matéria-prima foi de 1:1:1,5; e a proporção molar de hidrogênio para o oxalato de dimetila total foi de 80:1. O hidrogênio e a primeira corrente de matéria-prima foram alimentados ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação e a segunda corrente de matéria-prima foram alimentados ao segundo reator para contatar com o catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol. O segundo efluente de reação e a terceira corrente de matéria-prima foram alimentados ao terceiro reator para contatar com o catalisador III contendo cobre, para formar um terceiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 230°C, um WHSV de 8 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 6 MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 240°C, um WHSV de 3hr⁻¹, e uma pressão de reação de 6MPa; e um terceiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 250°C, um WHSV de 2hr⁻¹, e uma pressão de reação de 6 MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dimetila foi 100%, e a seletividade para etileno glicol foi 97,3%.

35 Exemplo Comparativo 1:

Catalisador I CuO-Cu₂O-BaO/SiO₂ tendo uma composição de 6% de CuO+3% de Cu₂O+5% de BaO em SiO₂ foi preparado de

acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 1.

Este exemplo utilizou hidrogênio e oxalato como matéria-prima, onde o oxalato é uma mistura molar de 2:1 de oxalato de dimetil e oxalato de dietila, e a proporção molar do hidrogênio para o oxalato total foi de 200:1. O hidrogênio e o oxalato como matéria-prima foram alimentados ao reator para contatar como catalisador I contendo cobre contido nesta mistura, para formar um efluente de reação contendo etileno glicol. O reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 200°C, um WHSV de 1,36 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 2,2MPa.

A comparação dos resultados de reação obtidos no Exemplo 4 e no Exemplo comparativo 1 é mostrada na tabela 1 abaixo.

TABELA 1

Comparação dos resultados da reação obtidos processos em dois reatores em série (a presente invenção) e em processo em reator de um estágio

(Exemplo 4) Processo em dois reatores em série			(Exemplo Comparativo 1) Processo em reator de um estágio		
Tempo, horas	% de conversão de Oxalato	% de seletividade para etileno glicol	Tempo, horas	% de conversão de Oxalato	% de seletividade para etileno glicol
7,2	100	90,90	7,2	85,7	52,50
12	100	86,86	12	98,8	84,53
30,6	99,5	91,29	30,6	99,5	86,90
40,2	99	91,72	40,2	95,3	84,65
41,4	100	91,29	41,4	91,2	81,90
54	99	92,12	54	85	78,75
60	98,8	92,30	60	75	70,35
69,6	100	91,01	69,6	50	52,50
109,2	100	91,38			
144,6	99,8	89,05			
312,6	100	90,03			
422,4	100	90,57			
810	100	88,43			
936	100	90,63			

A partir dos dados mostrados na tabela acima, pode ser

visto que a solução técnica da presente invenção é superior à solução técnica convencional com relação a conversão da matéria-prima, a seletividade ao produto, e a estabilidade do catalisador.

5 Exemplo 7

Um precursor de catalisador 25% de CuO/SiO_2 foi preparado como a seguir: 35,5 g de nitrato de cobre foi dissolvido em 180 ml de água para preparar uma solução de impregnação. 60 g de um veículo de sílica tendo uma área de superfície específica de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ foi impregnada com a solução durante 20 horas, e então seca em temperatura ambiente sob vácuo durante 8 horas para obter sólidos. O sólido foi seco adicionalmente a 120°C durante 10 horas, e então calcinado a 500°C durante 6 horas, para obter o precursor do catalisador 25% CuO/SiO_2 .

O precursor de catalisador 25% CuO/SiO_2 acima preparado foi dividido igualmente em duas porções, que foram carregadas em um primeiro reator tubular e um segundo reator tubular, respectivamente, ambos os reatores tendo um diâmetro de 18 mm. O precursor de catalisador em dois reatores foi aquecido a partir da temperatura ambiente a 450°C em uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{minutos}$ sob um fluxo de gás misturado (tendo um conteúdo de hidrogênio de 20 mol% e um conteúdo de nitrogênio de 80 mol%) de 100mL/minuto, e mantida a 450°C durante 6 horas a ser ativado, para formar um primeiro catalisador contendo cobre e um segundo catalisador contendo cobre tendo a mesma composição.

Este exemplo utilizou oxalato de dimetila e hidrogênio como matéria-prima, e metanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dimetil para o hidrogênio para o solvente foi 1:80:2, o hidrogênio como matéria-prima foi dividido em uma primeira corrente de hidrogênio e uma segunda corrente de hidrogênio em uma proporção molar de 0,5:1, e o solvente metanol foi dividido em uma primeira corrente de solvente e uma segunda corrente de solvente em uma proporção molar de 0,5:1. O oxalato de

dimetila, a primeira corrente de hidrogênio e a primeira corrente de solvente foram alimentadas ao primeiro reator para contatar com o catalisador contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação, a segunda corrente de solvente e a segunda corrente de hidrogênio foram alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 150°C, um WHSV de 0,1hr⁻¹, e uma pressão de reação de 0,5MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 230°C, um WHSV de 0,2hr⁻¹, e uma pressão de reação de 3,5MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dimetila foi 95,4%, e a seletividade para etileno glicol foi 89,7%.

Exemplo 8

Catalisador I CuO/SiO₂ tendo uma composição de 35% de CuO em SiO₂ e o catalisador II CuO/SiO₂ tendo uma composição de 35% de CuO em SiO₂ foram preparadas de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 7.

Este exemplo utilizou oxalato de dimetila e hidrogênio como matéria-prima, e metanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dimetila para o hidrogênio para o solvente foi 1:150:1, o hidrogênio como matéria-prima foi dividido em uma primeira corrente de hidrogênio e uma segunda corrente de hidrogênio em uma proporção molar de 1:1, e o solvente de metanol foi dividido em uma primeira corrente de solvente e uma segunda corrente de solvente em uma proporção molar de 1:1. O oxalato de dimetila, a primeira corrente de hidrogênio e a primeira corrente de solvente foram alimentadas ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação, a segunda corrente de solvente e a segunda corrente de hidrogênio foram

alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 130°C, um WHSV de 0,2hr⁻¹, e uma pressão de reação de 0,5MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 190°C, um WHSV de 0,3hr⁻¹, e uma pressão de reação de 3,5MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dimetila foi 98,3%, e a seletividade para etileno glicol foi 84,5%.

Exemplo 9

O catalisador I CuO/SiO₂ tendo uma composição de 15% de CuO/SiO₂ e o catalisador II CuO/SiO₂ tendo uma composição de 60%CuO/SiO₂ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 7.

Este exemplo utilizou oxalato de dietila e hidrogênio como matéria-prima, e etanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dietila para o hidrogênio para o solvente foi 1:250:1, o hidrogênio como matéria-prima foi dividido em uma primeira corrente de hidrogênio e uma segunda corrente de hidrogênio em uma proporção molar de 2:1, e o solvente de etanol foi dividido em uma primeira corrente de solvente e uma segunda corrente de solvente em uma proporção molar de 3:1. O oxalato de dietila, a primeira corrente de hidrogênio e a primeira corrente de solvente foram alimentadas ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação, a segunda corrente de solvente e a segunda corrente de hidrogênio foram alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180°C, um WHSV de 1hr⁻¹, e uma pressão de reação de 1,5MPa; e o segundo reator foi

operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 230°C, um WHSV de 0,9hr⁻¹, e uma pressão de reação de 1,8MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dietila foi 100%, e a seletividade para etileno glicol foi 91,8%.

Exemplo 10

O catalisador I CuO-Cu/Al₂O₃ tendo uma composição de 45% de CuO+5% de Cu/Al₂O₃ e o catalisador II Cu₂O-Cu/SiO₂ tendo uma composição de 10%Cu₂O+20% de Cu/SiO₂ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 7.

Este exemplo utilizou oxalato de dietila e hidrogênio como matéria-prima, e propanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dietila para o hidrogênio para o solvente foi 1:60:0,2, o hidrogênio como matéria-prima foi dividido em uma primeira corrente de hidrogênio e uma segunda corrente de hidrogênio em uma proporção molar de 4,5:1, e o solvente de propanol foi dividido em uma primeira corrente de solvente e uma segunda corrente de solvente em uma proporção molar de 4:1. O oxalato de dietila, a primeira corrente de hidrogênio e a primeira corrente de solvente foram alimentadas ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação, a segunda corrente de solvente e a segunda corrente de hidrogênio foram alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 200°C, um WHSV de 3hr⁻¹, e uma pressão de reação de 2,2MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 240°C, um WHSV de 2,5hr⁻¹, e uma pressão de reação de 2,2MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dietila foi 100%, e a seletividade para etileno glicol foi 90,7%.

Exemplo 11

O catalisador I $\text{CuO-Cu-MnO-ZnO/SiO}_2$ tendo uma composição de 40% de $\text{CuO}+5\%$ de $\text{Cu}+0,5\%$ de $\text{MnO}+1\%$ de ZnO/SiO_2 e o catalisador II $\text{Cu}_2\text{O/SiO}_2$ tendo uma composição de 30% de $\text{Cu}_2\text{O/SiO}_2$ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 7.

Este exemplo utilizou oxalato de dietila e hidrogênio como matéria-prima, e etanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dietila para o hidrogênio para o solvente foi 1:120:0,8, o hidrogênio como matéria-prima foi dividido em uma primeira corrente de hidrogênio e uma segunda corrente de hidrogênio em uma proporção molar de 5:1, e o solvente de propanol foi dividido em uma primeira corrente de solvente e uma segunda corrente de solvente em uma proporção molar de 6:1. O oxalato de dietila, a primeira corrente de hidrogênio e a primeira corrente de solvente foram alimentadas ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação, a segunda corrente de solvente e a segunda corrente de hidrogênio foram alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 210°C , um WHSV de 5hr^{-1} , e uma pressão de reação de 3,5MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 250°C , um WHSV de 5hr^{-1} , e uma pressão de reação de 3,5MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dietila foi 100%, e a seletividade para etileno glicol foi 95,8%.

Exemplo 12

O catalisador I $\text{CuO-MnO/Al}_2\text{O}_3$ tendo uma composição de 25% de $\text{CuO}+0,8\%$ de $\text{MnO/Al}_2\text{O}_3$ e o catalisador II $\text{Cu}_2\text{O/SiO}_2$ tendo uma composição de 5% de $\text{Cu}_2\text{O/SiO}_2$ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no

Exemplo 7.

Este exemplo utilizou oxalato de dimetila e hidrogênio como matéria-prima, e metanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dimetila para o hidrogênio para o solvente foi 1:60:4, o hidrogênio como matéria-prima foi dividido em uma primeira corrente de hidrogênio e uma segunda corrente de hidrogênio em uma proporção molar de 8:1, e o solvente de metanol foi dividido em uma primeira corrente de solvente e uma segunda corrente de solvente em uma proporção molar de 8:1. O oxalato de dimetila, a primeira corrente de hidrogênio e a primeira corrente de solvente foram alimentadas ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação, a segunda corrente de solvente e a segunda corrente de hidrogênio foram alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 230°C, um WHSV de 0,7hr⁻¹, e uma pressão de reação de 6MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 260°C, um WHSV de 3hr⁻¹, e uma pressão de reação de 2,2MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dimetila foi 99,8%, e a seletividade para etileno glicol foi 95,2%.

Exemplo 13

O catalisador I CuO/SiO₂ tendo uma composição de 35% de CuO/SiO₂ e o catalisador III Cu₂O/SiO₂ tendo uma composição de 40% de Cu₂O/SiO₂ foram preparados de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 7. Este exemplo utilizou oxalato de dimetila e hidrogênio como matéria-prima, e metanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dimetila para o hidrogênio para o solvente foi 1:120:1, o hidrogênio como matéria-prima foi dividido em uma primeira corrente de

hidrogênio, uma segunda corrente de hidrogênio e uma terceira corrente de hidrogênio em uma proporção molar de 1:1:1, e o solvente de metanol foi dividido em uma primeira corrente de solvente, uma segunda corrente de solvente e uma terceira corrente de solvente em uma proporção molar de 1:1:2. O oxalato de dimetila, a primeira corrente de hidrogênio e a primeira corrente de solvente foram alimentadas ao primeiro reator para contatar com o catalisador I contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol. O primeiro efluente de reação, a segunda corrente de solvente e a segunda corrente de hidrogênio foram alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador II contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O segundo efluente de reação, a terceira corrente de solvente e a terceira corrente de hidrogênio foram alimentadas ao segundo reator para contatar com o segundo catalisador III contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo o etileno glicol. O primeiro reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180°C, um WHSV de 0,5hr⁻¹, e uma pressão de reação de 3,5MPa; e o segundo reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 250°C, um WHSV de 0,4hr⁻¹, e uma pressão de reação de 3,5MPa. Os resultados da reação obtidos foram como a seguir: conversão de oxalato de dimetila foi 100%, e a seletividade para etileno glicol foi 96,0%.

Exemplo comparativo 2

Catalisador I CuO-Cu/Al₂O₃ tendo uma composição de 45% de CuO+5% de Cu/Al₂O₃ foi preparado de acordo com um procedimento similar àquele descrito no Exemplo 7.

Este exemplo utilizou oxalato de dietila e hidrogênio como matéria-prima, e o propanol como solvente, onde a proporção molar do oxalato de dietila para hidrogênio para o solvente foi de 1:60:0,2. O oxalato de dietila, o hidrogênio e o solvente foram alimentados ao reator

contendo o catalisador I contendo cobre para contatar com o catalisador, para formar um efluente de reação contendo etileno glicol. O reator foi operado sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 200°C, um WHSV de 1,36 hr⁻¹, e uma pressão de reação de 2,2MPa.

A comparação dos resultados de reação obtidos no Exemplo 10 e no Exemplo comparativo 2 é mostrada na tabela 2 abaixo.

TABELA 2

10 Comparação dos resultados da reação obtidos processos em dois reatores em série (a presente invenção) e em processo em reator de um estágio

(Exemplo 4) Processo em dois reatores em série			(Exemplo Comparativo 1) Processo em reator de um estágio		
Tempo, horas	% de conversão de Oxalato	% de seletividade para etileno glicol	Tempo, horas	% de conversão de Oxalato	% de seletividade para etileno glicol
6	100,00	90,00	6,2	85,50	50,00
10	100,00	86,00	10,5	98,77	80,50
20	100,00	93,30	20,3	98,70	80,32
29,5	100,00	90,71	30	98,46	78,76
42,5	100,00	90,33	42	90,00	77,00
50	98,46	91,39	50,8	75,00	67,00
54	100,00	90,77	54,9	60,00	65,00
58	100,00	90,11	58,8	50,00	50,00
101,5	100,00	91,06			
260,5	100,00	89,14			
352	100,00	89,67			
550	100,00	87,81			
780	100,00	89,73			

A partir dos dados mostrados na tabela acima, pode ser visto que a solução técnica da presente invenção é superior à solução técnica convencional com relação à conversão da matéria-prima, a seletividade ao produto, e a estabilidade do catalisador.

As patentes, os pedidos de patentes e os métodos de teste citados no relatório descritivo são incorporados aqui por referência.

Apesar de a invenção ter sido descrita com referência as configurações exemplificativas, deve ser entendido pelos

técnicos no assunto que várias alterações e modificações podem ser feitas sem fugir do espírito e do escopo da invenção. Entretanto, a invenção não está limitada as concretizações descritas como a melhor forma contemplada para realizar esta invenção, mas a invenção irá incluir 5 todas as configurações estiverem dentro do escopo de proteção das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de etileno glicol a partir de um oxalato, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- 5 a) alimentar com hidrogênio e uma primeira corrente de oxalato em uma primeira zona de reação para contatar eles com um primeiro catalisador contendo cobre sob condições de hidrogenação, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol;
- 10 b) alimentar o primeiro efluente de reação e uma segunda corrente de oxalato em uma segunda zona de reação para contatar eles com um segundo catalisador contendo cobre sob condições de hidrogenação, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol; e
- 15 c) isolar o etileno glicol a partir do segundo efluente de reação, onde uma proporção molar do oxalato na primeira corrente de oxalato para o oxalato na segunda corrente de oxalato é de 0,1:1 a 10:1; e onde uma proporção molar do hidrogênio para o oxalato total na
- 20 primeira e na segunda corrente de oxalato é de 20:1 para 300:1.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a primeira corrente de oxalato e a segunda corrente de oxalato serem, independentemente,

25 selecionadas do grupo consistindo de oxalato de dimetila, oxalato de dietila, oxalato de dipropila, oxalato de diisopropila, e misturas dos mesmos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a proporção molar do oxalato

30 na primeira corrente de oxalato para o oxalato na segunda corrente de oxalato ser de 0,2:1 para 8:1 e, preferivelmente, de 0,3:1 para 6:1.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a primeira zona de reação ser

35 operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 100 a 260°C; um WHSV de 0,05 a 10 h⁻¹; uma pressão de reação de 0,2 a 5,0 MPa; e a segunda zona de

reação ser operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180 a 300°C; um WHSV de 0,08 a 8 h⁻¹; e uma pressão de reação de 1,0 a 10,0 MPa.

5 5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a primeira zona de reação ser operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 130 a 230°C; um WHSV de 0,08 a 6 h⁻¹; uma pressão de reação de 0,5 a 3,0 MPa; e a segunda zona de reação ser operada sob as condições a seguir: uma
10 temperatura de reação de 180 a 260°C; um WHSV de 0,1 a 5 h⁻¹; e uma pressão de reação de 1,5 a 6,0 MPa.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o primeiro catalisador contendo cobre e o segundo catalisador contendo cobre
15 serem os mesmos ou diferentes, e compreender um composto ativo, um veículo e um assistente opcional, onde o veículo é pelo menos um de sílica e alumina, o componente ativo é selecionado do grupo consistindo de um elemento de cobre, óxidos de cobre, e misturas de cobre, e o
20 conteúdo dos mesmos ser de 0,02 a 60% em peso com base no peso do catalisador; o assistente ser pelo menos um metal selecionado a partir do grupo consistindo de zinco, manganês, bário, cromo, níquel e ferro, ou óxidos dos mesmos, e o conteúdo dos mesmos ser de 0 a 30% em peso
25 com base no peso do catalisador.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de no catalisador contendo cobre, o conteúdo do componente ativo ser de 0,1 a 50% em peso, e o conteúdo do assistente ser de 0,5 a 20% em peso, com
30 base no peso do catalisador.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o solvente ser selecionado do grupo consistindo de álcool C1 a C5, éter C2 a C10, alcanos C5 a C10, cicloalcanos C5 a C10, hidrocarbonos
35 aromáticos C6 a C10, e misturas dos mesmos e ser ainda alimentado à primeira e/ou a segunda zona de reação em uma quantidade tal que a proporção molar do solvente para

o oxalato total seja de 0,1:1 para 5:1.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a temperatura de reação na segunda zona de reação ser maior do que a temperatura de reação na primeira zona de reação em pelo menos 10°C, preferivelmente por pelo menos 20°C, e mais preferivelmente de pelo menos 30°C.

10. Processo para a produção de etileno glicol a partir de oxalato, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

a) alimentar um oxalato, uma primeira corrente de solvente e uma primeira corrente de hidrogênio em uma primeira zona de reação para contatar eles com um primeiro catalisador contendo cobre, para formar um primeiro efluente de reação contendo etileno glicol;

b) alimentar o primeiro efluente de reação, uma segunda corrente de hidrogênio e, opcionalmente, uma segunda corrente de solvente em uma segunda zona de reação para contatar eles com um segundo catalisador contendo cobre, para formar um segundo efluente de reação contendo etileno glicol; e

c) isolar o etileno glicol a partir do segundo efluente de reação, onde a primeira e a segunda corrente de solvente são, independentemente, selecionadas a partir do grupo consistindo de alcoóis C1 a C5, éteres C2 a C10, alcanos C5 a C10, cicloalcanos C5 a C10, hidrocarbonos aromáticos C6 a C10, e misturas dos mesmos; uma proporção molar da primeira corrente de solvente para a segunda corrente de solvente sendo de pelo menos 0,1:1; uma proporção molar da primeira corrente de hidrogênio para a segunda corrente de hidrogênio sendo de 0,2:1 para 10:1, e uma proporção molar do oxalato para o hidrogênio total na primeira e na segunda corrente de hidrogênio para o solvente total na primeira e na segunda corrente de solvente sendo de 1:30 a 200:0,1 a 5.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o oxalato ser selecionado a

partir do grupo consistindo de oxalato de dimetila, oxalato de dietila, oxalato de dipropila, oxalato de diisopropila e misturas dos mesmos.

5 12. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a primeira e a segunda corrente de solvente ser, independentemente, selecionada do grupo consistindo de metanol, etanol, propanol, ciclohexano e misturas dos mesmos.

10 13. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a proporção molar da primeira corrente de solvente para a segunda corrente de solvente ser de 0,1:1 para 10:1, preferivelmente de 0,2:1 para 8:1 e, mais preferivelmente, de 0,3:1 para 6:1.

15 14. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a proporção molar da primeira corrente de hidrogênio para a segunda corrente de hidrogênio ser de 0,3:1 para 8:1, e preferivelmente de 0,5:1 para 7:1.

20 15. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a primeira zona de reação ser operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 100 a 260°C; um WHSV de 0,05 a 10 h⁻¹; uma pressão de reação de 0,2 a 5,0 MPa; e uma fração de massa de oxalato de 0,5 a 95%; e a segunda zona de reação ser
25 operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180 a 300°C; um WHSV de 0,08 a 8 h⁻¹; e uma pressão de reação de 1,0 a 10,0 MPa.

30 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de a primeira zona de reação ser operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 130 a 230°C; um WHSV de 0,08 a 6 h⁻¹; uma pressão de reação de 0,5 a 4,0 MPa; e uma fração de massa de oxalato de 1,0 a 60%; e a segunda zona de reação ser
35 operada sob as condições a seguir: uma temperatura de reação de 180 a 260°C; um WHSV de 0,1 a 5 h⁻¹; e uma pressão de reação de 1,5 a 6,0 MPa.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 10,

caracterizado pelo fato de o primeiro catalisador contendo cobre e o segundo catalisador contendo cobre serem os mesmos ou diferentes, e compreender um composto ativo, um veículo e um assistente opcional, onde o 5 veículo é pelo menos um de sílica e alumina, o componente ativo é selecionado do grupo consistindo de um elemento de cobre, óxidos de cobre, e misturas de cobre, e o conteúdo dos mesmos serem de 0,02 a 60% em peso com base no peso do catalisador; o assistente ser pelo menos um 10 metal selecionado a partir do grupo consistindo de zinco, manganês, bário, cromo, níquel e ferro, ou óxidos dos mesmos, e o conteúdo dos mesmos ser de 0 a 30% em peso com base no peso do catalisador.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 10, 15 caracterizado pelo fato de no catalisador contendo cobre, o conteúdo do componente ativo ser de 0,1 a 50% em peso, e o conteúdo do assistente ser de 0,5 a 20% em peso, com base no peso do catalisador.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 10, 20 caracterizado pelo fato de a temperatura de reação na segunda zona de reação ser maior do que a temperatura de reação na primeira zona de reação em pelo menos 10°C, preferivelmente em pelo menos 20°C e, mais preferivelmente em pelo menos 30°C.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETILENO GLICOL A PARTIR DE UM OXALATO".

5 A presente invenção descreve processos para produção de etileno glicol a partir de um oxalato, onde duas ou mais zonas de reação, em série, são utilizadas, e o oxalato como matéria-prima é alimentado em etapas ou o hidrogênio como matéria-prima e, opcionalmente, um solvente, que é alimentado em etapas. Os processos da presente invenção
10 conseguem uma seletividade elevada para o produto e um período de regeneração muito maior do catalisador.