



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014010416-6 B1



(22) Data do Depósito: 30/10/2012

(45) Data de Concessão: 29/06/2021

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACRILATO DE 2-OCTILA POR ESTERIFICAÇÃO DIRETA

(51) Int.Cl.: C07C 67/08.

(30) Prioridade Unionista: 04/11/2011 FR 1159983; 05/07/2012 FR 1256457.

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE.

(72) Inventor(es): ALAIN RIONDEL; CORALIE GRAIRE; ANDRÉ LEVRAY; REINHARD LINEMANN.

(86) Pedido PCT: PCT FR2012052502 de 30/10/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/064775 de 10/05/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/04/2014

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACRILATO DE 2-OCTILA POR ESTERIFICAÇÃO DIRETA. A presente invenção refere-se à produção industrial de acrilato de 2-octila de elevadíssima pureza com rendimento elevado segundo um processo em contínuo por esterificação direta. O processo, de acordo com a invenção, comporta uma etapa de eliminação do catalisador ácido, permitindo assim reduzir a formação de octenos, quando das etapas de purificação por destilação.

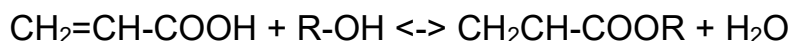
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACRILATO DE 2-OCTILA POR
ESTERIFICAÇÃO DIRETA".**

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se à produção de acrilato de 2-octila, segundo um processo continuamente por esterificação direta.

Planejamento Técnico

[002] É conhecida a produção dos ésteres acrílicos, utilizando uma reação de esterificação entre um álcool e o ácido acrílico. Essa reação é uma reação catalisada equilibrada com geração de água:



[003] É necessário eliminar a água produzida, no decorrer da reação, para deslocar o equilíbrio no sentido da produção do éster acrílico.

[004] Essa reação é acompanhada geralmente de reações secundárias, produzindo impurezas que é necessário eliminar, visando obter o éster acrílico com uma pureza elevada que satisfaz as exigências técnicas ligadas à sua utilização final como monômero para fabricar polímeros utilizáveis em numerosos domínios de aplicação.

[005] Por outro lado, por razões econômicas evidentes, os produtos valorizáveis presentes na mistura bruta reacional, notadamente os reagentes não reagidos e o catalisador, são, na medida do possível, reciclados no meio do processo.

[006] Para esses fins, procede-se geralmente a um processo de separação/purificação comportando um conjunto de destilações, de extrações, e/ou decantações, que é, ao mesmo tempo, relativamente complexo de aplicar, notadamente devido à presença de misturas azeotropas, e caro no plano energético.

[007] O documento US 6 072 076 descreve um processo de produção de (met) acrilatos de alquila por esterificação do ácido (met)

acrílico com um álcool que apresenta um comprimento de cadeia que vai de 1 a 8 átomos de carbono, na presença de um catalisador ácido. Nesse processo, o equilíbrio da reação é deslocado, coletando-se uma mistura que compreende a água e o álcool em uma unidade de retificação III no topo da zona de reação. A mistura aquosa, após condensação, é tratada em um separador 17, a fim de purificar o álcool e reciclá-lo à reação por intermédio da coluna de retificação III, a fase aquosa separada sendo parcialmente enviada à unidade de retificação III.

[008] Nesse processo, a mistura reacional oriunda da zona de reação é enviada em uma unidade de retificação I, na qual a mistura é separada em um produto (I) que compreende o éster buscado, o álcool e o ácido residuais, e um produto (II) compreendendo o catalisador; o produto (I) é submetido a uma segunda unidade de retificação II, na qual o éster buscado é separado dos produtos álcool e ácido residuais que são reciclados na zona de reação, o éster purificado sendo estirado lateralmente.

[009] Esse processo é ilustrado com a fabricação do acrilato de 2-etil hexila, a partir do álcool 2-etil hexanol, realizada com o auxílio de dois reatores 5 e 6 colocados em série e operando a níveis térmicos diferentes. A coluna de retificação III, da qual o refluxo líquido 13 contém a água parcialmente reciclada sobrepõe o primeiro reator. Uma mistura bruto reacional contendo 70% de acrilato de 2-etil hexila é oriundo desse primeiro reator 5. A reação é prosseguida no segundo reator 6 com estiramento continuamente da água produzida pela reação com o auxílio da unidade de retificação III, para atingir um teor final de 82% em acrilato de 2-etil hexila.

[0010] No processo descrito no documento US 6 072 076, devido à introdução da água reciclada na coluna de retificação, a eliminação da água gerada pela reação não é completa para deslocar o equilíbrio

da reação. Mostra-se, então, necessário utilizar um segundo reator para atingir rendimentos satisfatórios.

[0011] O processo descrito no documento US 6 072 076 não é aplicável à produção do acrilato de 2-octila por reação de esterificação do ácido acrílico e do 2-octanol. Com efeito, o 2-octanol é um álcool secundário muito mais sensível que um álcool primário, tal como o 2-etil hexanol, a uma reação de desidratação na presença de catalisador ácido, acarretando a formação de octenos e de água. Essa formação de água, acumulada com a reintrodução no sistema de pelo menos uma parte da fase aquosa gerada pela reação de esterificação, corre o risco de retrogradar mais facilmente por hidrólise o acrilato de 2-octila buscado em 2-octanol e ácido acrílico. Por outro lado, segundo esse documento, a purificação da mistura bruta reacional, comportando o acrilato buscado e o álcool residual é efetuada por destilação na unidade de retificação I com um tempo de permanência importante na presença do catalisador ácido. No caso de uma síntese com o 2-octanol, essa destilação corre o risco também de gerar octenos e água, e degradar pelo menos parcialmente o acrilato de 2-octila formado.

[0012] A sociedade depositante procurou resolver esses diferentes problemas ligados à utilização do 2-octanol na reação de esterificação com o ácido acrílico.

[0013] No documento US 2008/0087196, é descrita a síntese de acrilato de 2-octila, segundo uma reação de esterificação com o 2-octanol, na presença de ácido p-tolueno sulfônico. A reação é realizada em meio solvente para eliminar a água produzida sob a forma de um azeotropo tolueno/água. Esse processo é, todavia, complicado para utilizar na escala industrial.

[0014] Por outro lado, os documentos EP 1027 322 e EP 1 028 936 descrevem um processo para eliminar o enxofre proveniente da

utilização de um catalisador ácido sulfônico, em um processo de produção de acrilato, notadamente de acrilato de butila, de acrilato de 2-etila hexila ou de acrilato de poliol. Todavia, não é de modo nenhum sugerido aplicar esse processo para a síntese de acrilato de 2-octila.

[0015] Subsiste, portanto, ainda uma necessidade de dispor de um processo de produção de acrilato de 2-octila, apresentando uma produtividade compatível com uma fabricação em escala industrial, elevando a um acrilato de 2-octila respondendo às exigências de pureza ligadas à sua utilização final.

[0016] A presente invenção tem por finalidade a produção de um acrilato de 2-octila de pureza muito elevada com um rendimento elevado com a utilização de um único reator, e incluindo a reciclagem dos produtos valorizáveis, tais como, por um lado, os reagentes não reagidos e, por outro lado, o catalisador ácido, notadamente um catalisador ácido comportando enxofre, em particular, do tipo ácido sulfônico.

[0017] A solução proposta consiste em não reintroduzir diretamente na coluna de retificação a fase aquosa produzida pela reação, a fim de otimizar o deslocamento de equilíbrio da reação no sentido da produção do éster e em separar o catalisador ácido, visando sua reciclagem previamente ao conjunto do processo de purificação do acrilato de 2-octila buscado.

[0018] De acordo com a invenção, o catalisador, notadamente ácido, comportando enxofre, é reutilizado no processo reacional. A emissão de compostos organo-sulfurados no decorrer do processo de produção de acrilato de 2-octila, utilizando um catalisador de tipo ácido sulfônico, se acha assim reduzida, tornando o processo, de acordo com a invenção, respeitoso pelo ambiente.

[0019] A presente invenção permite, além disso, produzir um éster acrílico, comportando o carbono de origem renovável ligado à

utilização do 2-octanol, que é um álcool derivado de matérias vegetais.

Sumário da Invenção

[0020] A presente invenção tem, portanto, por objeto um processo de produção contínua de acrilato de 2-octila por reação de ácido acrílico e de 2-octanol na presença de um catalisador de esterificação de tipo ácido, comportando enxofre e de pelo menos um inibidor de polimerização, a água formada pela reação de esterificação sendo arrastada por destilação em uma coluna que sobrepõe o reator sob a forma de uma mistura heteroazeotrópica com o 2-octanol que é submetido em seguida, após condensação, a uma separação em um decantador para dar uma fase orgânica superior e uma fase aquosa inferior, a mistura reacional contendo o produto de reação e subprodutos residuais sendo submetidos a um tratamento de purificação por meios de separação, a fim de se obter, por um lado, o acrilato de 2-octila puro, por outro lado, os compostos 2-octanol e ácido acrílico não reagidos destinados a serem reciclados, e também o catalisador destinado a ser reciclado, processo, caracterizado pelo fato de:

[0021] - a fase aquosa oriunda do decantador ser estirada continuamente para ser eliminada;

[0022] - a fase orgânica oriunda do decantador ser reciclada continuamente no fundo da coluna de destilação que se sobrepõe a um reator;

[0023] - o tratamento de purificação da mistura reacional compreender (I) a separação de um fluxo rico em catalisador que é reciclado pelo menos em parte, na etapa de reação (II), a separação de um fluxo rico em 2-octanol não reagido que é reciclado pelo menos em parte na etapa de reação e (III) a recuperação do acrilato de 2-octila puro buscado.

[0024] A expressão "rica" utilizada na definição da invenção é

empregada com um sentido relativo, a fim de distinguir os fluxos uns em relação aos outros. Assim, o "fluxo rico em acrilato de 2-octila" é um fluxo que comporta mais acrilato de 2-octila que o "fluxo rico em 2-octanol" e que o "fluxo rico em catalisador e inibidor de polimerização"; o "fluxo rico em 2-octanol" é um fluxo que comporta mais composto 2-octanol que o "fluxo rico em acrilato de 2-octila".

[0025] De acordo com a invenção, a mistura reacional contém o produto de reação (acrilato de 2-octila) e subprodutos residuais (subprodutos pesados de elevado ponto de ebulição e oligômeros; os reagentes não reagidos, o catalisador e inibidores de polimerização).

[0026] A invenção é, então, descrita mais em detalhes e de forma não limitativa na descrição que se segue, com referência às figuras 1, 2 e 3 que ilustram, de maneira esquemática, uma instalação que permite utilizar três modos de realização do processo, de acordo com a invenção:

[0027] - figura 1: ilustra um primeiro modo de realização, baseado na separação prévia de um fluxo rico em catalisador com o auxílio de um evaporador de filme realizada sobre a mistura reacional, depois a purificação do acrilato de 2-octila, a partir de duas colunas de destilação.

[0028] - figura 2: ilustra um segundo modo de realização que utiliza a separação de um fluxo rico em produto de reação por evaporação parcial da mistura reacional, seguida, por um lado, da purificação do produto de reação com o auxílio de uma coluna de destilação e estiramento lateral do acrilato de 2-octila puro e, por outro lado, de uma extração na água do catalisador ácido presente no resíduo de mistura reacional e de sua reciclagem na reação.

[0029] - figura 3: ilustra um terceiro modo de realização, que utiliza uma extração na água do catalisador presente na mistura reacional e sua reciclagem à reação, seguida da purificação da mistura reacional

isenta de catalisador com o auxílio de duas colunas de destilação com estiramento lateral do acrilato e 2-octila puro.

Descrição Detalhada

[0030] Um dos objetivos da invenção é de utilizar matérias-primas de origem natural e renovável, isto é, biorrecorríveis.

[0031] O 2-octanol utilizado no processo, de acordo com a invenção, é um álcool de origem renovável, em particular, ele pode ser obtido por tratamento alcalino do ácido ricinoleico derivado do óleo de rícino.

[0032] O ácido acrílico utilizado como matéria prima no processo, de acordo com a invenção, é essencialmente produzido no plano industrial a partir do propileno.

[0033] Mas, independentemente da utilização do álcool de origem renovável, a invenção se estende à utilização, quando da esterificação, de ácido acrílico de origem renovável, podem ser, em particular, obtidos a partir de glicerol, segundo um processo que comporta uma primeira etapa de desidratação de glicerol em acrinoleína assim obtida; ou obtido por desidratação dos ácidos 2-hidróxi propiônico (ácido láctico) ou 3-hidróxi propiônico ou de seus ésteres.

[0034] A reação de esterificação é realizada a partir dos reagentes em uma relação molar 2-octanol/ácido acrílico, podendo ir de 0,5 a 3, em particular compreendido entre 1 e 1,5, a uma temperatura geralmente compreendida entre 80°C e 130°C, de preferência, entre 90°C e 120°C, à pressão normal ou sob pressão reduzida, por exemplo, compreendida entre (50 e 200 mbar), e a pressão atmosférica.

[0035] Utiliza-se um catalisador de esterificação ácida, geralmente um composto ácido comportando enxofre, tal como um ácido orgânico sulfônico, como o ácido metano sulfônico, o ácido para tolueno

sulfônico, o ácido benzeno sulfônico, o ácido dodecil sulfônico, o ácido xileno sulfônico, ou suas misturas ou ácido sulfúrico. De preferência, utiliza-se o ácido metano sulfônico como catalisador de esterificação. O catalisador é vantajosamente introduzido à razão de $5 \cdot 10^{-4}$ mol $5 \cdot 10^{-2}$ mol por mol de 2-octanol.

[0036] A reação é efetuada na presença de um ou vários inibidores de polimerização que são introduzidos no reator, à razão de 500 a 5000 ppm em relação à mistura bruta reacional. Como inibidores de polimerização utilizáveis, pode-se citar, por exemplo, a fenotiazina, a hidroquinona, o éter monometílico de hidroquinona, o diterbutil para-cresol (BHT), a parafenileno diamina, o tempo (2,2,6,6- tetrametil -1-piperidinilóxi), o di-tércio butil catecol, ou os derivados do TEMPO, tal como OH-TEMPO, sozinhos ou suas misturas em quaisquer proporções. Um acréscimo suplementar de inibidor de polimerização é geralmente efetuado no nível do tratamento posterior de purificação.

[0037] De acordo com os esquemas representados nas figuras 1, 2 e 3, a reação de esterificação é realizada em um reator R1, superposto por uma coluna a oscilar CD.

[0038] O reator é um reator perfeitamente agitado, aquecido por um trocador externo. Ele é sobreposto por uma coluna para destilar CD com guarnição ordenada ou com pratos compreendendo, por exemplo, uma dezena de pratos teóricos. O conjunto funciona sob uma pressão compreendida entre (50 a 350 mbar) e a pressão atmosférica.

[0039] No reator, se introduz diretamente o ácido acrílico pela linha 10, e o catalisador e os inibidores de polimerização pela linha 30. O 2-octanol é introduzido em parte diretamente no reator, pela linha 20, e em parte no topo da coluna CD, pela linha 21, para assegurar o refluxo da coluna. Pela linha 22, pode ser introduzido um fluxo reciclado rico em 2-octanol proveniente das etapas de purificação posteriores.

[0040] Durante a reação, destila-se uma mistura contendo majoritariamente o heteroazeotropo 2-octanol/água e minoritariamente do ácido acrílico, que se separa, após condensação, em duas fases no decantador D. Para isso, a instalação compreende um condensador alimentado pela água a 25°C, e um decantador que coleta o heteroazeotropo condensado, munido de um sistema que permite eventualmente manter um nível constante de fase aquosa inferior por estiramento automático da água de reação à medida que ocorre sua formação, graças à abertura de uma eletroválvula. Um sistema de vácuo regulado permite trabalhar sob pressão reduzida.

[0041] A fase orgânica superior 3 rica em 2-octanol e compreendendo minoritariamente o ácido acrílico é renovada por transbordamento no fundo da coluna CD.

[0042] A fase aquosa 2 é estirada continuamente e não é reintroduzida na coluna de destilação CD. O estiramento contínuo a referida fase aquosa permite deslocar o equilíbrio da reação de esterificação permanentemente para a formação do acrilato de 2-octila e, portanto, melhorar sua seletividade.

[0043] De acordo com um modo de realização opcional, a fase aquosa pode ser submetida a uma destilação que permite recuperar o 2-octanol e o ácido acrílico presente em baixo teor, antes de seu tratamento biológico e rejeição.

[0044] Após reação com o tempo de permanência geralmente compreendido entre dois e cinco horas, a mistura reacional 1 compreende entre 60 e 90% em peso de produto de reação (acrilato de 2-octila), com 2-octanol e ácido acrílico não reagidos, o catalisador e os inibidores de polimerização, assim como subprodutos pesados.

[0045] De acordo com a invenção, a mistura reacional é submetida a um tratamento de purificação, visando recuperar o acrilato de 2-octila

de uma grande pureza, e a reciclar os produtos valorizáveis e evitar a rejeição de fluxos poluentes, minimizando o balanço energético da instalação.

[0046] O tratamento de purificação pode ser efetuado, segundo diferentes variantes.

[0047] De acordo com um primeiro modo de realização, ilustrado na figura 1, o tratamento de purificação da mistura reacional 1 compreende as seguintes subetapas:

[0048] - uma primeira etapa de separação do catalisador com o auxílio de um evaporador de filme E, no final da qual se separa no fundo um fluxo 4 rico em catalisador e inibidores de polimerização, esse fluxo 4 sendo reciclado pelo menos em parte na reação, e no topo um fluxo 5 rico em acrilato de 2-octila;

[0049] - o fluxo 5 rico em acrilato de 2-octila é enviado a uma primeira coluna de destilação C1, permitindo recuperar no topo um fluxo 6 rico em 2-octanol que é reciclado na reação, e no fundo um fluxo 7 rico em acrilato de 2-octila que é enviado a uma segunda coluna de destilação C2, permitindo separar no topo 8 o acrilato de 2-octila puro, e no fundo uma fração contendo impurezas pesadas e inibidores de polimerização que é, seja reciclada em direção à primeira coluna de destilação, seja eliminada.

[0050] Como evaporador de filme, pode-se notadamente utilizar um evaporador de filme descendente ou um evaporador de filme deslizante. Esse tipo de evaporador apresenta a vantagem de ter um tempo de permanência reduzido, o que limita a formação de compostos pesados suplementares a jusante da seção reação. Esse evaporador se compõe essencialmente de uma parte cilíndrica aquecida por duplo envoltório, de uma parte superior que serve para a separação dos vapores e de um rotor que gira à grande velocidade. O fluxo de mistura reacional a tratar é aferido sobre toda a sua superfície

de aquecimento sob a forma de uma película com grande turbulência. Os vapores que se formam sobem à contracorrente em direção à parte superior do aparelho. Os produtos não evaporados, essencialmente o catalisador e os inibidores de polimerização, atingem a parte inferior do evaporador e são evacuados sob a forma de um fluxo 4. O fluxo gasoso 5, no topo do evaporador, constitui a alimentação da primeira coluna C1 do trem de purificação. O evaporador de filme funciona nas condições de funcionamento da coluna C1.

[0051] O fluxo 4 contendo praticamente a totalidade do catalisador e dos inibidores de polimerização é vantajosamente reciclado na reação, de preferência, após uma purificação das impurezas pesadas geradas no decorrer da reação, notadamente os adutos de Michael resultantes da adição do 2-octanol sobre o acrilato de 2-octila, ou éster do dímero do ácido acrílico.

[0052] O fluxo 5 rico em acrilato de 2-octila é enviado em uma primeira coluna de destilação C1 para recuperar no topo um fluxo 6 rico em 2-octanol. A coluna C1 é, em geral, uma coluna com guarnição ordenada ou com pratos, comportando da ordem de 15 pratos teóricos, e operando sob pressão reduzida, por exemplo, entre (20 e 80 mbar), e ela é aquecida por um trocador externo tipo termossifão ou recirculação forçada. No topo dessa coluna C1, introduz-se, em geral, um inibidor de polimerização em solução no 2-octanol.

[0053] O fluxo 6 contém o 2-octanol majoritariamente, mas também o ácido acrílico residual e um baixo teor de acrilato de 2-octila. É vantajosamente reciclado na reação pela linha 22. A eliminação prévia do catalisador ácido com o auxílio do evaporador de filme minimiza a formação de octenos nesse fluxo 6 no decorrer da destilação dos compostos leves na coluna C1.

[0054] A purificação do fluxo 7 de base da coluna C1, rica em acrilato de 2-octila, é prosseguida com o auxílio de uma segunda

coluna de destilação C2, permitindo eliminar no fundo as impurezas ainda presentes e os inibidores de polimerização que são, em parte, reciclados pela linha 75 na parte superior da coluna C1 ou em parte enviados pela linha 80 no nível de uma unidade de tratamento. A coluna C2 é uma coluna com guarnição ordenada ou com pratos comportando da ordem de 5 a 10 pratos teóricos que funciona, por exemplo, sob (10 mbar) no topo de coluna e aquecida por um trocador externo tipo termossifão ou com recirculação forçada. No topo dessa coluna C2, introduz-se, em geral um inibidor de polimerização em solução no acrilato de 2-octila.

[0055] O acrilato de 2-octila puro é recuperado no topo da coluna C2 (fluxo 8).

[0056] De acordo com um segundo modo de realização, ilustrado na figura 2, o tratamento de purificação da mistura reacional 1 compreende as seguintes subetapas :

[0057] - a evaporação flash da mistura reacional 1, levando à separação de um fluxo 5 rico em produto de reação e de um resíduo 40 de mistura reacional;

[0058] - a colocação em contato sob agitação do resíduo 40 da mistura reacional com água ou um fluxo aquoso para formar um sistema bifásico constituído de uma fase aquosa 4, compreendendo o catalisador, e de uma fase orgânica 45, rica em subprodutos pesados oriundos da reação;

[0059] - a separação a referida fase aquosa 4 e sua reciclagem à reação;

[0060] - a separação a referida fase orgânica 45 que é enviada a um evaporador de filme E, permitindo separar um fluxo de produtos valorizáveis, tais como produto de reação e reagentes não reagidos, que é misturado ao fluxo 5;

[0061] - o fluxo 5 rico em acrilato de 2-octila é enviado a uma

coluna de destilação C1' permitindo recuperar:

[0062] ● no topo um fluxo 6 rico em 2-octanol que é reciclado na reação,

[0063] ● o acrilato de 2-octila puro via um estiramento lateral; e

[0064] ● no fundo um fluxo 7 rico em subprodutos pesados e contendo o acrilato de 2-octila que é enviado a o evaporador de filme E, a partir do qual uma fração contendo os subprodutos pesados e livre de compostos valorizáveis, é eliminada.

[0065] De acordo com esse segundo modo de realização, o catalisador ácido é extraído da mistura reacional livre do essencial do produto de reação (fluxo 40).

[0066] A separação do fluxo 5, rico em produto de reação, é realizada com o auxílio de uma evaporação flash, compreendendo o aquecimento da mistura reacional seguida de uma expansão à pressão de funcionamento da coluna C1' em direção a qual é enviado esse fluxo 5. Pode-se, notadamente, aquecer o meio reacional a uma temperatura da ordem de 180°C sob uma pressão de 3 bárias, depois efetuar uma expansão a aproximadamente (65 mbar) em um vaso flash a uma temperatura da ordem de 110°C.

[0067] O resíduo 40 de mistura reacional é colocado em contato e misturado em um extrator com água ou um fluxo aquoso. Vantajosamente, utiliza-se como fluxo aquoso de extração a fase aquosa oriunda do decantador D de separação da mistura heteroazeotrópico gerado pela reação. A mistura é realizada por qualquer meio de mistura a uma velocidade de mistura suficiente para permitir a transferência de massa requerida para a extração do composto ácido do resíduo, e a formação de um sistema bifásico aquoso/orgânico.

[0068] A fase aquosa decantada 4, compreendendo o essencial do catalisador, é reciclada no reator R1 ou, de preferência, na parte baixa

da coluna CD, após decantação.

[0069] A fase orgânica 45 que pode comportar produtos valorizáveis, tais como produto de reação, inibidores de polimerização e reagentes residuais, é enviada a um evaporador de filme E, permitindo recuperar um fluxo de produtos valorizáveis, que é misturado ao fluxo 5, antes da purificação realizada no nível da coluna C1'.

[0070] A coluna C1' é, em geral, uma coluna que comporta de 15 a 20 pratos teóricos que funcionam sob 20 mmHg.

[0071] A coluna C1' funciona como uma coluna de retirada/corte, isto é, permite separar no topo um fluxo 6 rico em composto leve, tal como o 2-octanol não reagido, e no fundo um fluxo 7 rico em subprodutos pesados, esse fluxo 7 sendo eliminado, após passagem sobre o evaporador de filme E.

[0072] O acrilato de 2-octila puro é recuperado diretamente no nível dessa coluna C1' via um estiramento lateral, em fase líquida ou em fase gasosa, de preferência, em fase gasosa, em geral a um nível intermediário situado na parte baixa da coluna, em particular entre os pratos teóricos 12 e 18.

[0073] Esse modo de realização apresenta a vantagem de só utilizar uma única coluna de destilação C1'.

[0074] De acordo com um terceiro modo de realização, ilustrado na figura 3, o tratamento de purificação da mistura reacional 1 compreende as seguintes subetapas:

[0075] - a colocação em contato da mistura reacional 1 com água ou um fluxo aquoso para formar um sistema bifásico constituído de uma fase aquosa 4, compreendendo o catalisador, e de uma fase orgânica 5 rica em produto de reação;

[0076] - a separação a referida fase aquosa 4 e sua reciclagem à reação;

[0077] - a separação a referida fase orgânica 5 que é enviada a uma primeira coluna de destilação C1, que permite obter:

[0078] ● no topo um fluxo 50 rico em produto de reação; e

[0079] ● no fundo um fluxo 7 rico em subprodutos pesados e contendo o acrilato de 2-octila, esse fluxo 7 sendo enviado a um evaporador de filme E a partir do qual uma fração contendo os subprodutos pesados e livre dos compostos valorizáveis reciclados na coluna C1, é eliminada;

[0080] - o fluxo 50 rico em produto de reação é enviado a uma segunda coluna de destilação C2, permitindo recuperar:

[0081] ● no topo um fluxo 6 rico em 2-octanol que é reciclado na reação;

[0082] ● o acrilato de 2-octila puro via um estiramento lateral; e

[0083] ● no fundo um fluxo rico em acrilato de 2-octila com inibidores de polimerização, que é reciclado pelo menos na parte pela linha 75 no nível da coluna C1.

[0084] Como o segundo modo de realização descrito anteriormente, a extração do catalisador na água diretamente sobre a mistura reacional minimiza a introdução de composto ácido forte no processo de purificação e, em consequência, a formação de octenos.

[0085] A mistura reacional oriunda do reator R1 é diretamente colocado em contato e misturado em um extrator com a água, ou um fluxo aquoso. Vantajosamente, utiliza-se, como fluxo aquoso de extração, a fase aquosa oriunda do decantador D de separação da mistura heteroazeotrópica gerada pela reação. A mistura é realizada por qualquer meio de mistura a uma velocidade de mistura suficiente para permitir a transferência de massa requerida para a extração do composto ácido do resíduo, e a formação de um sistema bifásico aquoso/orgânico.

[0086] A fase aquosa decantada 4, compreendendo o essencial do

catalisador, é reciclada no reator R1 ou, de preferência, na parte baixa da coluna CD, após decantação.

[0087] A purificação da fase orgânica 5 é efetuada com o auxílio de uma primeira coluna de destilação C1, que funciona como uma coluna de retirada (separação dos subprodutos pesados) e de uma segunda coluna de destilação C2 que funciona como uma coluna de corte.

[0088] As colunas C1 e C2 são, por exemplo, colunas que comportam entre 10 e 20 pratos teóricos e funcionando sob 20 mmHg no topo.

[0089] O funcionamento da coluna C2 permite obter o acrilato de 2-octila puro a um nível intermediário situado na parte baixa da coluna, em particular entre os pratos teóricos 12 e 18.

[0090] O processo da invenção, segundo suas diferentes variantes, permite produzir um acrilato de 2-octila de pureza superior a 99,5%, até mesmo superior a 99,8%.

[0091] Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem limitá-la.

Parte Experimental

[0092] Nos exemplos, as percentagens são indicadas em peso, salvo indicação contrária, e as seguintes abreviaturas foram utilizadas:

[0093] AA: ácido acrílico

[0094] A2OCT: acrilato de 2-octila

[0095] PTZ: fenotiazina

[0096] AMS: ácido metano sulfônico

Exemplo 1 (segundo a invenção, com referência ao primeiro modo de realização ilustrado pela figura 1)

[0097] No reator R1, se introduz continuamente com o auxílio de um tubo imersor, o 2-octanol, o catalisador AMS, o ácido acrílico AA e o estabilizante PTZ. O 2-octanol é introduzido também no topo da coluna para destilar CD que se sobrepõe ao reator. Esses diferentes

constituintes são nas proporções mássicas 63,9/1/35/0,1.

[0098] A reação de esterificação é feita sob pressão reduzida a (100 mbar) a uma temperatura de 115°C, com um tempo de permanência de 3 horas. No decorrer dessa etapa, o equilíbrio da reação é deslocado, estirando no topo de coluna CD a água sob a forma de um heteroazeotrope 2-octanol/água de composição mássica 10/90 que é submetido após condensação a uma separação de fases em um decantador D. A fase aquosa inferior A, contendo uma pequena quantidade de 2-octanol, oriunda desse decantador, é estirada continuamente e eliminada após ter recuperado o 2-octanol com o auxílio de uma coluna de destilação (não representada no esquema). A fase orgânica que flutua O, oriunda do decantador D, é enviada continuamente no fundo da coluna CD.

[0099] O bruto reacional 1 na saída do reator R1 tem a seguinte composição mássica:

[00100] A2OCT: 85,6%

[00101] 2-Octanol: 11,3%

[00102] AA: 1%

[00103] PTZ + AMS: 2,1%

[00104] O fluxo 1 oriundo do reator R1 é enviado para um evaporador de filme E que separa no topo um fluxo 5 livre do AMS, e no fundo um fluxo 4 contendo majoritariamente o catalisador AMS e o estabilizante PTZ.

[00105] O fluxo 4 contém o A2OCT, o 2-octanol, o AA, o AMS com o estabilizante nas proporções mássicas 79,3/4/0,1/16,6. Esse fluxo 4 é reciclado para parte majoritária na reação, a outra parte minoritária é enviada para o tratamento dos pesados (não representada no esquema).

[00106] O fluxo 5, livre do catalisador ácido e do estabilizante, contém o A2OCT, o 2-octanol, o AA nas proporções mássicas

86,9/12/1,1. Esse fluxo 5 é enviado para uma primeira coluna de destilação C1 que separa no topo um fluxo 6 rico em álcool não reagido, e no fundo um fluxo contendo majoritariamente o A2OCT buscado.

[00107] O fluxo 6 é constituído de 2-octanol, de AA não transformado e de A2OCT na composição mássica 80,7/7,1/12,2. Esse fluxo 6 é reciclado na reação de esterificação.

[00108] O fluxo 7, base da coluna C1, é enviado para uma segunda coluna de destilação C2 que separa no topo o A2OCT puro 8 de composição:

[00109] A2OCT: 99,8%

[00110] AA: 100 ppm

[00111] 2-octanol: 0,1%

[00112] Outras impurezas: < 0,1%

[00113] e no fundo dos compostos pesados que são, seja enviados para a estação de tratamento dos pesados, seja reciclados na parte superior da coluna C1.

[00114] Exemplo 2 (comparativo)

[00115] O bruto reacional 1 é enviado diretamente para a coluna a destilar C1. Nesse caso, a presença do catalisador ácido favorece a formação de octenos na coluna e o fluxo 6 que sai no topo da coluna C1 contém 10% de octenos. Esse fluxo não é, portanto, reciclável no estado na reação e necessita de uma purificação suplementar para eliminar os octenos.

[00116] O fluxo 7 no fundo da coluna C1 contendo o A2OCT, o catalisador AMS e o estabilizante PTZ é enviado para a coluna para destilar C2 para separar no topo o A2OCT purificado. Nesse caso, a pureza do A2OCT é apenas de 98,5%. Ele contém 1% de octenos e 5000 ppm e 2-octanol. O acrilato de 2-octila obtido não é utilizável como monômero para fabricar polímeros adesivos à pressão.

[00117] Exemplo 3 (de acordo com a invenção, com referência ao segundo modo de realização ilustrado pela figura 2)

[00118] O fluxo 1, oriundo do reator R1, é pré-aquecido a 3 bárias eff/180°C em um trocador, depois é expandido a (65 mbar) abs/110°C em um vaso flash. O fluxo de cabeça 5 do vaso flash alimenta a coluna de destilação C1'. O fundo do flash é misturada com a totalidade da água de reação proveniente do topo da coluna CD. Após decantação, recupera-se uma fase aquosa 4 constituída de água e de AMS, que é reciclada na parte baixa da coluna de destilação que se sobrepõe ao reator, e uma fase orgânica 45 constituída de A2OCT, de reagentes não convertidos e de compostos pesados e estabilizantes. Esse fluxo alimenta um evaporador E que funciona sob (65 mbar) abs/135°C. No fundo, saem os compostos pesados que são enviados para tratamento no exterior do atelier, e no topo se recupera um fluxo rico em A2OCT que se mistura ao fluxo 5 para alimentar a coluna C1'.

[00119] A coluna C1' funciona sob um vácuo de 20 mmHg e comporta 17 pratos teóricos. Ela separa no topo um fluxo 6 rico em 2-octanol, no fundo um fluxo rico em A2OCT e estabilizante, e na lateral o A2OCT puro (fluxo 8).

[00120] Partindo de uma mistura reacional 1 de composição:

[00121] A2OCT: 65%

[00122] 2-Octanol: 14%

[00123] AA: 9%

[00124] PTZ + AMS: 2%

[00125] São obtidos os fluxos das seguintes composições:

[00126] Fluxo 5:

[00127] A2OCT: 68,3%

[00128] 2-Octanol: 14,2%

[00129] AA: 9,2%

[00130] Fluxo 6:

- [00131] A2OCT: 4,9%
- [00132] 2-Octanol: 43,3%
- [00133] - AA: 28,1%
- [00134] esse fluxo 6 pode ser reciclado na reação
- [00135] Fluxo 8:
- [00136] - A2OCT: 99,8%
- [00137] - 2-Octanol: 0,1%
- [00138] - AA: 100 ppm
- [00139] Outras impurezas: < 0,1%
- [00140] O fluxo 8 é constituído do produto pesquisado de grande pureza.

Exemplo 4 (de acordo com a invenção, com referência ao terceiro modo de realização ilustrado pela figura 3)

[00141] O fluxo 1 oriundo do reator R1 é enviado para uma seção de extração do catalisador constituída de um misturador – decantador que funciona a 80°C. Nessa seção, o catalisador é extraído do fluxo 1 pela fase aquosa A oriunda do decantador D.

[00142] Após a decantação, recuperam-se:

[00143] - na fase inferior, uma fase aquosa que contém entre 25 e 30% de AMS e que é reciclada na reação por envio na parte baixa da coluna CD;

[00144] - na fase superior, uma fase orgânica 5 que não contém mais que 200 ppm de AMS e que tem a seguinte composição mássica:

[00145] A2OCT: 86,5%

[00146] 2-Octanol: 11,8%

[00147] AA: 1,5%

[00148] PTZ + AMS: 0,2%

[00149] Esse fluxo 5 é enviado para uma coluna C1 que separa no topo uma mistura 50 de composição:

[00150] - A2OCT: 87%

[00151] - 2-Octanol: 12%

[00152] - AA: 1%

[00153] E, no fundo, uma mistura 7 rica em A2OCT e subproduto pesados que é enviada para um evaporador E para recuperar no topo um fluxo que contém majoritariamente o A2OCT e o 2-octanol que é enviado para a coluna C1, e no fundo os subprodutos pesados que são eliminados.

[00154] A mistura 50 é enviada para uma coluna C2 que separa no topo uma mistura 6 rica em 2-octanol e no fundo uma mistura rica em A2OCT que é reciclada para parte em direção à coluna C1 via a linha 75.

[00155] O A2OCT puro obtido em estiramento lateral da coluna C2 tem a seguinte pureza:

[00156] A2OCT: 99,8%

[00157] AA: 100 ppm

[00158] 2-Octanol: 0,1%

[00159] Outras impurezas: < 0,1%

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção contínua de acrilato de 2-octila, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(1) reagir um ácido acrílico e um álcool secundário ramificado, que é 2-octanol, na presença de um catalisador de esterificação de ácido sulfúrico e pelo menos um inibidor de polimerização,

(2) arrastar a água formada pela reação de esterificação por destilação em uma coluna que sobrepõe o reator na forma de uma mistura heteroazeotrópica com o 2-octanol, que é condensada e, então, separada em um decantador para produzir uma fase orgânica superior e uma fase aquosa inferior,

(3) purificar por separação a mistura reacional, compreendendo o produto de reação e subprodutos residuais, a fim de se obter acrilato de 2-octila puro, 2-octanol não reagido, compostos de ácido acrílico e catalisador, em que os referidos 2-octanol não reagido, compostos de ácido acrílico e catalisador são recicláveis, e em que:

a fase aquosa oriunda do decantador é removida continuamente e não retornada ao reator;

a fase orgânica oriunda do decantador é reciclada continuamente no fundo da coluna de destilação que se sobrepõe ao reator;

o tratamento por purificação da mistura reacional compreende as etapas de:

(i) separar um fluxo rico em catalisador que é pelo menos parcialmente reciclado na etapa de reação,

(ii) separar um fluxo rico em 2-octanol não reagido que é pelo menos parcialmente reciclado na etapa de reação, e

(iii) recuperar o acrilato de 2-octila puro;

em que o tratamento de purificação da mistura reacional (1)

compreende as etapas de:

uma primeira etapa de separação do catalisador usando um evaporador de filme E, no final da qual são separados, no fundo, um fluxo (4) rico em catalisador e inibidores de polimerização, o referido fluxo sendo pelo menos parcialmente reciclado na reação, e no topo, um fluxo (5) rico em acrilato de 2-octila; e

em segundo, enviar o fluxo (5) rico em acrilato de 2-octila a uma primeira coluna de destilação C1 para recuperar, no topo, um fluxo (6) rico em 2-octanol que é reciclado na reação e, no fundo, um fluxo (7) rico em acrilato de 2-octila que é enviado a uma segunda coluna de destilação C2 para separar, no topo, o acrilato de 2-octila puro e, no fundo, uma fração contendo impurezas pesadas e inibidores de polimerização, que é tanto reciclada à primeira coluna de destilação ou removida.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tratamento de purificação da mistura reacional (1) compreende as etapas de:

evaporação flash da mistura reacional (1) resultando na separação de um primeiro fluxo (5) rico em produto de reação de acrilato de 2-octila e de um resíduo (40) de mistura reacional;

dessa fase, com agitação, o resíduo (40) da mistura reacional em contato com água ou um fluxo aquoso para formar um sistema bifásico consistindo em uma fase aquosa (4) compreendendo o catalisador, e de uma fase orgânica (45) rica em subprodutos pesados oriundos da reação;

separar a referida fase aquosa (4) e reciclar a mesma à reação;

separar a referida fase orgânica (45), que é enviada a um evaporador de filme E para separar um segundo fluxo de produtos de reação e reagentes não reagidos, que é misturado com o primeiro

fluxo (5);

enviar o primeiro fluxo (5) rico em acrilato de 2-octila a uma coluna de destilação C1' para recuperar:

no topo, um terceiro fluxo (6) rico em 2-octanol, que é reciclado na reação,

o acrilato de 2-octila puro via um estiramento lateral, e

no fundo, um quarto fluxo (7) rico em subprodutos pesados e contendo o acrilato de 2-octila, que é enviado a o evaporador de filme E, a partir do qual uma fração contendo os subprodutos pesados é separada a partir de produtos de reação e reagentes não reagidos e removidos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tratamento de purificação da mistura reacional (1) compreende as etapas de:

colocar a mistura reacional (1) em contato com água ou um fluxo aquoso para formar um sistema bifásico consistindo em uma fase aquosa (4) compreendendo o catalisador, e de uma fase orgânica (5) rica em produto de reação;

separar a referida fase aquosa (4) e reciclar a mesma à reação;

separar a referida fase orgânica (5), que é enviada a uma primeira coluna de destilação C1, para obter:

no topo, um fluxo (50) rico em produto de reação; e

no fundo, um fluxo (7) rico em subprodutos pesados e contendo o acrilato de 2-octila, o referido fluxo (7) sendo enviado a um evaporador de filme E, a partir do qual uma fração contendo os subprodutos pesados é separada e removida a partir dos produtos de reação e reagentes não reagidos que são reciclados à primeira coluna de destilação C1;

enviar o fluxo (50) rico em produto de reação a uma

segunda coluna de destilação C2 para recuperar:

no topo, um fluxo (6) rico em 2-octanol que é reciclado na reação;

o acrilato de 2-octila puro via um estiramento lateral; e

no fundo, um fluxo rico em acrilato de 2-octila com inibidores de polimerização, que é pelo menos parcialmente reciclado à primeira coluna de destilação.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador é o ácido metano sulfônico.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a reação é efetuada em um único reator, o 2-octanol sendo introduzido em parte diretamente no reator e em parte por intermédio da coluna de destilação que se sobrepõe ao reator.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a fase aquosa oriunda do decantador é submetida a uma destilação, pela qual qualquer 2-octanol presente é recuperado antes que a fase aquosa seja removida.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o evaporador de filme é um evaporador de filme descendente ou de filme deslizante operando sob condições da primeira coluna de destilação.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o ácido acrílico é de origem renovável.

FIG. 1

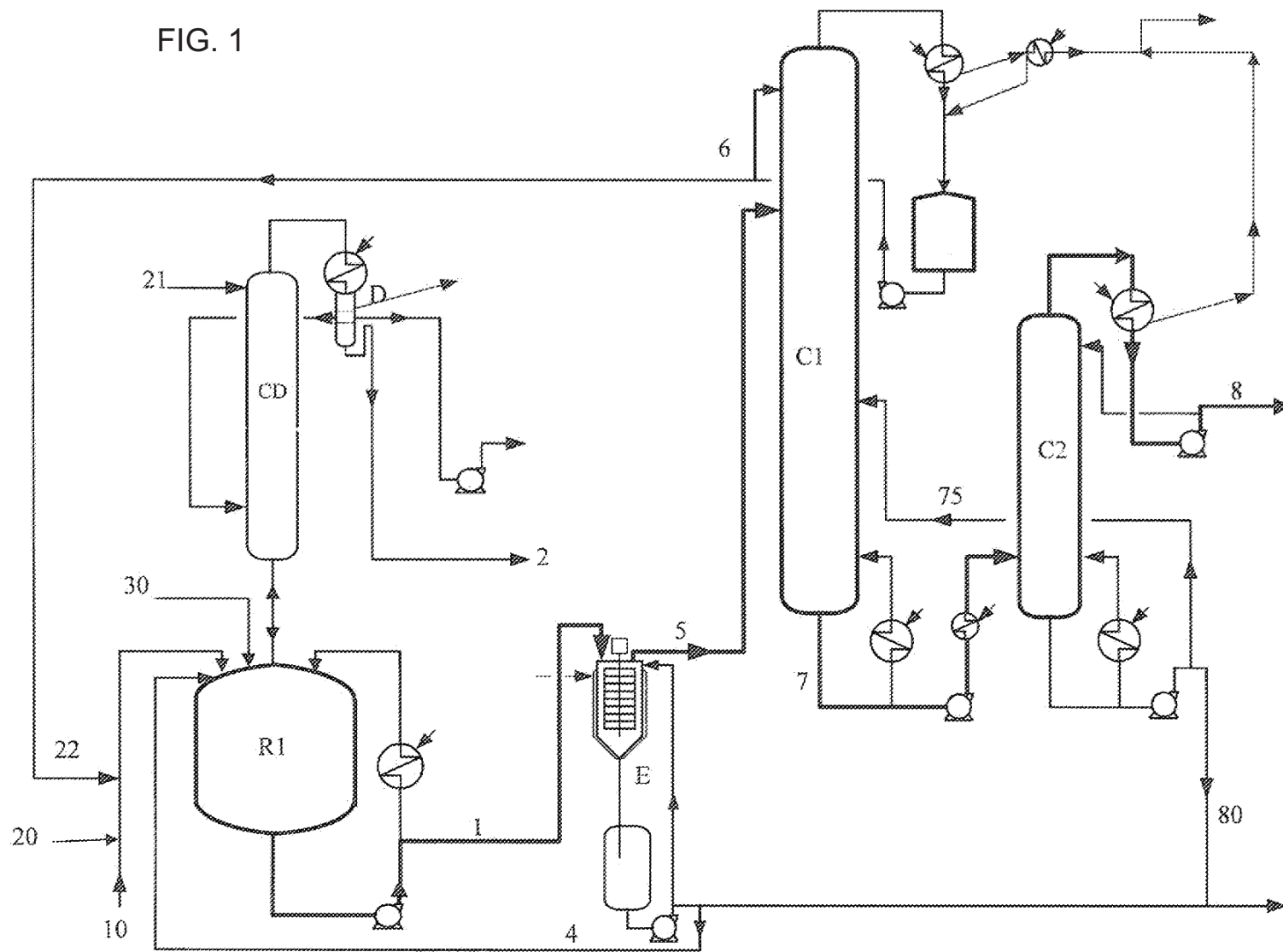


FIG. 2

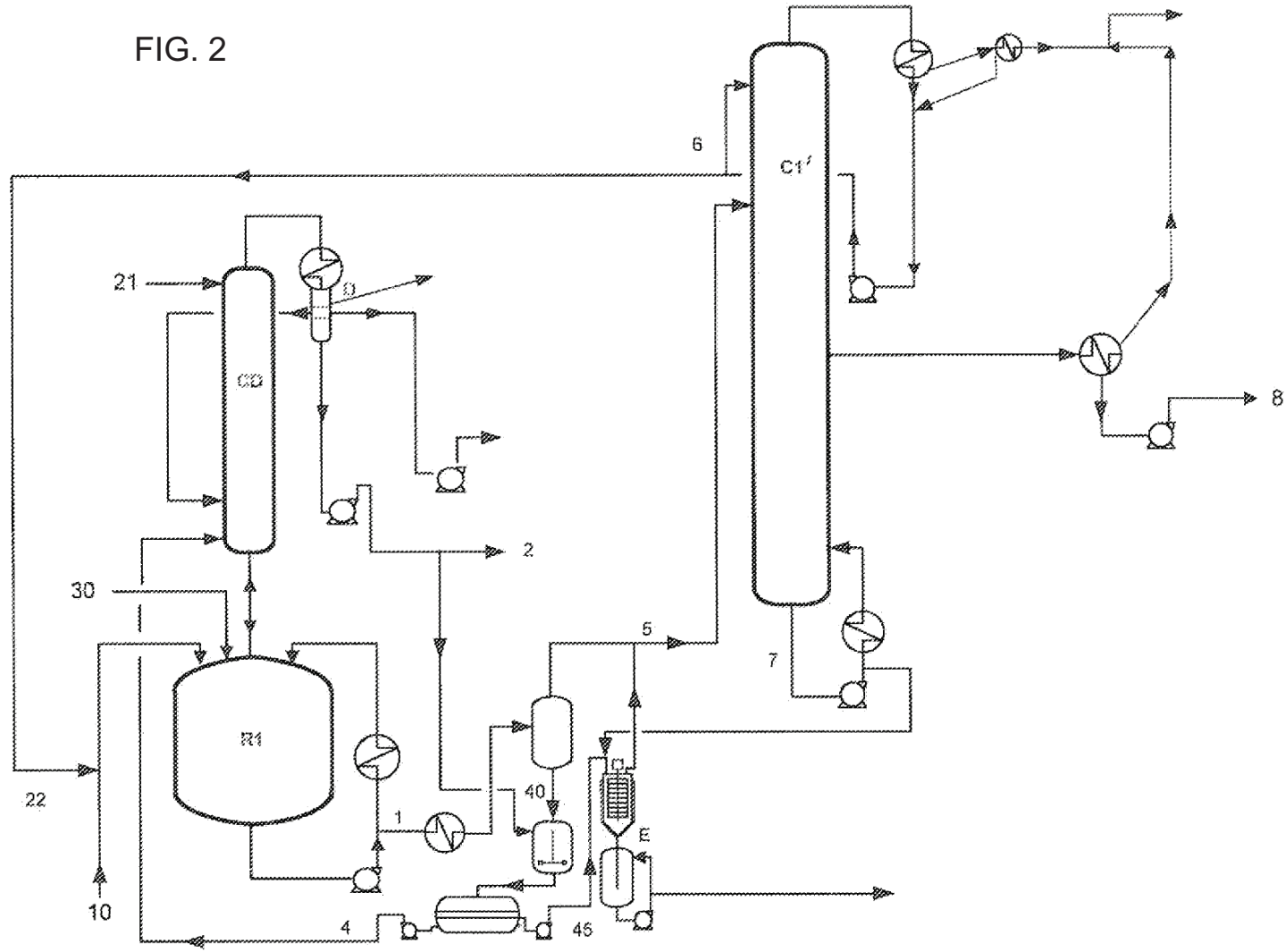


FIG. 3

