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

(11) BR 112016026936-5 B1

(22) Data do Depósito: 18/05/2015

(45) Data de Concessão: 13/10/2021

(54) Título: PROCESSO CONTÍNUO PARA CONVERTER CARBOIDRATOS

(51) Int.Cl.: C07C 47/19; C10G 1/06; C10G 3/00.

(30) Prioridade Unionista: 19/05/2014 US 62/000,087.

(73) Titular(es): IOWA CORN PROMOTION BOARD.

(72) Inventor(es): DAVID SCHRECK; RAY CHRISMAN; BROOKE ALBIN; NYE CLINTON.

(86) Pedido PCT: PCT US2015031390 de 18/05/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/179302 de 26/11/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/11/2016

(57) Resumo: PROCESSO CONTÍNUO PARA CONVERTER CARBOIDRATOS. Um processo contínuo para converter carboidratos em etileno e propileno glicol. Os carboidratos são misturados com água e passados através de um reator a uma temperatura que hidrolisa a mistura de carboidratos pelo menos parcialmente em monossacarídeos. O reator tem uma primeira zona compreendendo um catalisador de reação aldólica inversa e uma segunda zona compreendendo um catalisador de redução. A aldose é convertida na primeira zona em glicoaldeído pelo catalisador de reação aldólica inversa e o glicoaldeído, na presença de hidrogênio, é convertido em etileno glicol na segunda zona do reator. Os produtos de reação são removidos do reator e o etileno glicol é recuperado. A seletividade para propileno glicol pode ser intensificada por meio da alimentação de cetose como o carboidrato.

"PROCESSO CONTÍNUO PARA CONVERTER CARBOIDRATOS"

[001] Este pedido reivindica prioridade para o Pedido de Patente dos Estados Unidos com o Nº de Série 62/000.087, depositado em 19 de maio de 2014, e incorpora o mesmo aqui na sua totalidade por esta referência.

Fundamentos da invenção

[002] Esta invenção refere-se, de um modo geral, a um processo para a produção de glicóis e, mais especificamente, a um processo contínuo catalisado para converter carboidratos principalmente em etileno glicol ou propileno glicol.

[003] O etileno glicol é um produto químico valioso que tem uma ampla faixa de usos como um bloco de construção para outros materiais tais como o tereftalato de polietileno (PET) e para as suas propriedades intrínsecas, tais como para o anticongelamento. Atualmente é feito por um processo de várias etapas que começa com etileno derivado de cargas de alimentação de hidrocarbonetos.

[004] Uma maneira econômica de produzir etileno glicol a partir de recursos renováveis reduziria a dependência de cargas de alimentação de hidrocarbonetos não renováveis e criaria novos usos substanciais para os produtos agrícolas. Várias patentes demonstraram que os carboidratos, um dos recursos renováveis mais abundantes, podem ser convertidos em etileno glicol.

[005] As primeiras abordagens basearam-se no uso de hidrogenólise não seletiva para a conversão de carboidratos em etileno glicol. Como exemplo, a Pat. US 5.210.335 descreve um sistema de reação com uma elevada carga de catalisador que produz 20% em peso de etileno glicol e 60% em peso de propileno glicol mais uma faixa de outros componentes. EP2419393 *"Method for the hydrogenolysis of sugar alcohols"* reduziu a concentração necessária de catalisador, mas ainda produz uma faixa de produtos com etileno glicol sendo apenas cerca de 8-12% em mol do produto

final. Estas abordagens exigirão extensas separações pós-reator e os mercados para os vários coprodutos serem econômicos.

[006] Os trabalhos recentes descritos no Pedido de patente US 2012/0172633 (Zhang, et al.) utilizando uma carga baixa de catalisador demonstrou uma seletividade muito mais elevada ao etileno glicol ao atingir um rendimento maior do que 50% até 68% dependendo da escolha das cargas de alimentação. Contudo, as concentrações de reator demonstradas não eram comercialmente viáveis a apenas 1% de solução da carga de alimentação. Um artigo muito recente demonstrou que a razão para a maior seletividade é devida a um mecanismo diferente para catalisadores à base de tungstênio (Ooms, R., et al., *Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation.* Green Chem., 2014, 16, 695-707). Inicialmente o tungstênio converte muito seletivamente aldo-hexoses tais como a glicose em glicolaldeído e eritrose por um mecanismo de reação aldólica inversa e adicionalmente converte a eritrose em outros dois glicolaldeídos. Os glicoldeídos são hidrogenados por outro catalisador para o etileno glicol. O problema no pedido de Zhang e no artigo de Ooms é que os escritores tentam fazer toda a sequência da reação em uma etapa do processo que introduz complexidade desnecessária à composição do catalisador e no processo de fabricação e enquanto gera importantemente mais impurezas.

[007] Além disso, todos os métodos descritos acima estão em batelada ou em semibatelada que não são tão econômicas para os processos de produção de produtos. Além disso, os métodos descritos operam em reatores de agitação com altas taxas de agitação, que rapidamente pulverizam as partículas sólidas de catalisador. Os catalisadores de redução em pó podem constituir um grande risco operacional em processos de produção em escala comercial. Esta invenção melhora a seletividade para o produto de glicol desejado, aumenta as concentrações de processamento para níveis mais

comercialmente viáveis e demonstra um processo contínuo mais seguro para a produção econômica de glicóis a partir de carboidratos.

Sumário da invenção

[008] O processo da presente invenção ocorre em duas áreas, uma área de catálise e uma área de recuperação. A área de catálise compreende um tanque de alimentação em que uma carga de alimentação de carboidrato de origem biológica é misturada com solvente para ajustar a concentração de carboidrato de partida a aproximadamente 5 a 71% em peso de carboidratos em solvente. A carga de alimentação de carboidratos preferida para o processo é um polímero de carboidrato tal como amido, celulose ou frações parcialmente hidrolisadas desses polímeros ou misturas dos polímeros ou misturas dos polímeros com frações parcialmente hidrolisadas; glicose ou, se forem desejados níveis mais elevados de propileno glicol, a frutose pode ser utilizada como carga de alimentação.

[009] A mistura de carboidratos no solvente é alimentada a um reator onde sequencialmente contacta inicialmente um catalisador de reação aldólica inversa e em segundo lugar um catalisador de redução. O hidrogênio é alimentado no início do reator de catalisador ou em um ponto alternativo ao reator. O produto é removido na saída do reator e processado para a recuperação do produto, glicol.

[0010] Para a produção de etileno glicol, o reator de catalisador utilizado contém vários catalisadores escolhidos de modo a ter propriedades diferentes de modo a conduzir diferentes conversões químicas. Na primeira porção do reator catalítico, o catalisador é compreendido de um catalisador de reação aldólica inversa que catalisa a conversão da glicose em glicolaldeído e eritrose. Este mesmo catalisador catalisará também a reação de eritrose a dois mols adicionais de glicolaldeído. Se uma mistura de carboidratos, contendo carboidratos maiores do que um monossacarídeo, é utilizada como carga de alimentação de carboidrato, na presença de água, hidrolisará parcialmente e

eventualmente se tornará moléculas de glicose à medida que percorre o reator de catalisador. Parte do trajeto através do reator, um segundo catalisador é encontrado como uma segunda fase de catalisador distinta. Este segundo catalisador é escolhido pela sua capacidade de reduzir o glicolaldeído a etileno glicol utilizando o hidrogênio alimentado ao reator. À medida que a carga de alimentação se move através do reator, do início ao fim, a quantidade de catalisador de redução aumenta como uma fração da quantidade de catalisador encontrada no reator.

[0011] Um objetivo da presente invenção é proporcionar um processo para a produção contínua de etileno glicol a partir de uma carga de alimentação de carboidrato, e preferencialmente uma carga de alimentação de carboidrato de origem biológica na qual a concentração de carboidratos da carga de alimentação está entre 5% e 71%.

[0012] Um outro objetivo da presente invenção é proporcionar um processo para a produção contínua de etileno glicol com uma seletividade para etileno glicol até pelo menos 59%

[0013] Um outro objetivo da presente invenção é proporcionar um processo para a produção contínua de etileno glicol que resulta em um produto tendo até pelo menos 4,9% de concentração orgânica.

[0014] Ainda outro objetivo da presente invenção é proporcionar um processo para a produção contínua de propileno glicol a partir de uma carga de alimentação de carboidrato, e preferencialmente uma carga de alimentação de carboidrato de origem biológica, com uma seletividade para propileno glicol até pelo menos 24%.

[0015] Um objetivo adicional da invenção é adicionar pelo menos uma porção do catalisador de redução à carga de alimentação de carboidrato.

Breve descrição dos Desenhos

[0016] A Fig. 1 é um diagrama esquemático de um reator para uso na presente invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

[0017] Como aqui utilizado, o termo “aldose” refere-se a um monossacarídeo que contém apenas um único grupo aldeído (-CH=O) por molécula e que tem a fórmula química genérica $C_n(H_2O)_n$. Os exemplos não limitativos de aldoses incluem a aldo-hexose (todos os açúcares de seis carbonos contendo aldeído, incluindo glicose, manose e galactose), aldopentose (todos os açúcares de cinco carbonos contendo aldeído incluindo xilose e arabinose), aldotetrose (todos os açúcares de quatro carbonos contendo aldeído, incluindo eritrose), e aldotriose (todos os açúcares de três carbonos contendo aldeído, incluindo gliceraldeído).

[0018] Como aqui utilizado, o termo “carga de alimentação de carboidrato de origem biológica” refere-se a um produto que inclui carboidratos obtidos, derivados ou sintetizados de, no todo ou em parte significativa, produtos biológicos ou materiais agrícolas renováveis (incluindo, mas não limitado a, animais e materiais marinhos) ou materiais florestais.

[0019] Como aqui utilizado, o termo “cetose” refere-se a monossacarídeos contendo um grupo cetona (=O) por molécula. Os exemplos não limitativos de cetose incluem ceto-hexose (todos os açúcares de seis carbonos contendo cetona, incluindo a frutose), cetopentose (todos os açúcares de cinco carbonos contendo cetona, incluindo xilulose e ribulose), cetotetrose (todos os açúcares de quatro carbonos contendo cetose, incluindo a eritrulose) e cetotriose (todos os açúcares de três carbonos contendo cetose, incluindo di-hidroxiacetona).

[0020] Como aqui utilizado, o termo “catalisador de metal de redução” refere-se a catalisadores que ajudam na redução de carbonilas. Níquel, paládio e platina estão entre os catalisadores de metais de redução mais amplamente utilizados. O níquel-rênio é um catalisador de metal de redução preferido e pode ser suportado em alumina-sílica. Níquel-irídio

também pode ser utilizado. Verificou-se também que os catalisadores Ni-Re com B como promotor são muito bons neste pedido.

[0021] Como aqui utilizado, o termo "catalisador de reação aldólica inversa" refere-se a um catalisador que catalisa a reação aldólica inversa. Os catalisadores de reação aldólica inversa preferidos na prática da presente invenção incluem tungstênio e seus óxidos, sulfatos, fosforetos, nitretos, carbonetos, halogenetos e semelhantes que convertem a uma forma de uma espécie de tungstênio hidratado cataliticamente ativa suportada em um suporte. Também estão incluídos carboneto de tungstênio e fosfotungstenos solúveis. Óxidos de tungstênio suportados em zircônia, alumina e alumina-sílica. Verificou-se que os compostos de tungstênio solúveis, tais como o metatungstato de amônio, são um precursor aceitável para um catalisador de reação aldólica inversa ativo. Outras formas de tungstatos solúveis, tais como o paratungstato de amônio e metatungstato de sódio, são também incluídas.

[0022] Em formas de realização preferidas da presente invenção, a composição de partida da carga de alimentação de carboidrato é entre 5% e 71% de carboidrato e todos os valores entre tais limites, incluindo, por exemplo, sem limitação ou exceção, 6%, 13,43%, 31,5%, 31,55%, 44%, 51,01%, 63,33% e 69,9%. Dito de outro modo, em formas de realização preferidas da invenção, a concentração de carboidrato da carga de alimentação pode tomar qualquer valor "ab.cd"% em que a é selecionado dos números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, e cada um de b, c e d é individualmente selecionado dos números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9, com a exceção de que b não pode ser menor que 5 se a é 0 nem b pode ser maior que 1 se a for 7.

[0023] Quando as faixas são utilizadas nesta descrição, os pontos de extremidade apenas das faixas são indicados de modo a evitar ter de estabelecer em extensão e descrever cada um e todos os valores incluídos na faixa. Qualquer valor intermediário apropriado e a faixa entre os pontos de extremidade citados podem ser selecionados. A título de exemplo, se for

incluída uma faixa compreendida entre 0,1 e 1,0, são incluídos todos os valores intermediários (por exemplo, 0,2, 0,3, 6,3, 0,815 e assim sucessivamente) como são todos as faixas intermediárias (por exemplo, 0,2-0,5, 0,54-0,913, e assim por diante).

[0024] O processo compreende duas áreas – a área de catálise e a área de recuperação. A área de catálise compreende um tanque de alimentação em que a alimentação de origem biológica é misturada com solvente para ajustar a concentração de carboidrato de partida a aproximadamente 5 a 71% em peso de carboidratos em solvente. Contudo, podem ser utilizadas concentrações ainda mais elevadas, se disponíveis, se a taxa de alimentação for adaptada às taxas de reação do processo. Para que a hidrólise do carboidrato que é maior do que um monossacarídeo em glicose, é necessário que a água seja pelo menos uma porção do solvente utilizado no processo. Entre os componentes adicionais mais desejáveis no solvente está o etileno glicol e pode ser obtido a partir do produto de saída do reator que é uma mistura dos produtos de reação que também pode incluir o catalisador de reação aldólica inversa reciclado. Isto significa que é possível que uma porção da saída do reator bruto possa ser reciclada e utilizada como solvente para a reação.

[0025] A carga de alimentação de carboidratos preferida para o processo é um polímero de carboidrato tal como amido, celulose ou frações parcialmente hidrolisadas de tais polímeros ou misturas dos polímeros ou misturas dos polímeros com frações parcialmente hidrolisadas. Uma das frações hidrolisadas desejadas consiste em glicose. Assim, é aceitável ter glicose ou precursores de glicose como uma porção da alimentação do reator. Também é aceitável ter glicose como uma porção principal ou único componente reativo da carga de alimentação do reator.

[0026] Podem também ser utilizada(o)s outras aldoses, outros açúcares com um grupo aldeído. Os carboidratos que produzem cetoses, tais como a frutose, aumentarão a seletividade ao propileno glicol por esta

sequência de catalisadores.

[0027] No processo, a mistura de carboidratos no solvente miscível com a água é alimentada em um reator onde sequencialmente contacta inicialmente um catalisador de reação aldólica inversa e em segundo lugar um catalisador de redução. No processo, a mistura de carboidratos é alimentada no início de um reator de catalisador e o hidrogênio é alimentado no início do reator ou em um ponto alternativo ao reator. O produto é removido na saída do reator e processado para recuperação do produto, glicol, ou para reciclo parcial para o reator. Podem ser empregados vários tipos de desenhos de leito de catalisador, entre os quais se favorece um leito de gotejamento ou coluna de bolha, para auxiliar na difusão de hidrogênio para a superfície do catalisador de redução.

[0028] Em uma forma de realização, que é útil com catalisadores de reação aldólica inversa solúveis, o reator pode ser um CSTR no qual um catalisador de redução de fase sólida é colocado em suspensão, mas não ocupa todo o volume do reator. Este arranjo protege o catalisador sólido de ruptura mecânica devido ao agitador. Este arranjo também proporciona uma zona livre de catalisador suportado em fase sólida onde a reação inicial de reação aldólica inversa pode ser catalisada livre do catalisador de redução em fase sólida e os produtos de reação aldólica inversa são subsequentemente reduzidos pelo catalisador em fase sólida. A presença de uma zona que é livre de catalisador de redução permite que a reação aldólica inversa avance e diminua a quantidade de glicose que é reduzida a sorbitol na reação. O sorbitol é um coproduto indesejado da reação.

[0029] O reator de catalisador utilizado contém vários catalisadores selecionados para ter propriedades diferentes de modo a conduzir diferentes conversões químicas. Na primeira porção catalítica do reator – a zona de reação aldólica inversa – o catalisador é compreendido de um catalisador de reação aldólica inversa que, se a glicose for o material de partida, catalisa a

conversão da glicose em glicolaldeído e eritrose. Este mesmo catalisador catalisará também a reação de eritrose a dois mols adicionais de glicolaldeído. Se for utilizado amido ou carboidratos semelhantes, devido a temperaturas empregadas, a mistura de polímeros de carboidrato, na presença de água, enquanto é alimentada ao reator, hidrolisa parcialmente e eventualmente se transforma em moléculas de glicose à medida que entra no reator e percorre através do reator de catalisador. Parte do trajeto através do reator um segundo catalisador é encontrado como um segundo catalisador distinto ou é misturado com o catalisador de reação aldólica inversa. Este segundo catalisador foi selecionado pela sua capacidade de reduzir o glicolaldeído em etileno glicol utilizando o hidrogênio alimentado ao reator. À medida que o reagente de carboidrato se move através do reator, do início ao final, a quantidade de catalisador de redução aumenta como uma fração da quantidade de catalisador encontrada no reator. Na extremidade do leito de catalisador a quantidade de catalisador de redução pode ser quase 100% do catalisador nesta porção do leito se o catalisador de reação aldólica inversa for suportado. É possível que as duas reações sejam feitas em dois ou mais reatores.

[0030] No esquema em anexo do reator (Figura 1) é mostrado que a primeira zona (identificada como Zona A) é na maior parte catalisador de reação aldólica inversa. A função desta zona de catalisador como mencionado previamente é fazer com que a glicose produza glicolaldeído e eritrose. O mesmo catalisador pode também decompor eritrose seletivamente a dois mols de glicolaldeído. É necessário reduzir o glicolaldeído formado para etileno glicol que é o produto desejado. Por esta razão, o catalisador de redução está presente no reator. No entanto, pode não ser prático esperar até que toda a glicose tenha sido decomposta antes de começar a reduzir o glicolaldeído. Por esta razão, parte do trajeto para baixo do reator, o catalisador de redução pode ser misturado com o catalisador de reação aldólica inversa e parte do glicolaldeído será convertido em etileno glicol, mas ainda permitindo que a

glicose e eritrose não reagidas sejam convertidas em glicolaldeído. No caso em que os dois catalisadores são misturados, isto é identificado como Zona B. À medida que o carboidrato é consumido e a formação de glicolaldeído cai, a necessidade de gotas de catalisador de reação aldólica inversa e a porcentagem de catalizador de redução na zona de redução do leito aumenta até próximo ao fundo do reator, o catalisador de redução compreende uma grande proporção do catalisador (identificado como Zona C). Não é necessário que a Zona C seja utilizada, mas pode conduzir a uma seletividade total mais elevada para o etileno glicol. Se o catalisador de redução é um sólido, é aceitável diluir o catalisador suportado ativo com materiais inertes tais como o suporte utilizado para o catalisador ou possivelmente rebordos de vidro ou semelhantes.

[0031] As zonas de catálise do processo operam a altas temperaturas. A zona inicial do leito opera de 170 a 300°C, mais preferencialmente na faixa de 190 a 270°C, e mais preferencialmente, na faixa de 190 a 255°C. A seção inferior do leito pode operar a temperaturas mais baixas, entre 90 a 245°C, com a faixa preferida para a reação estando entre 150 a 245°C. A temperatura do leito pode ser controlada por meio da adição de solvente adicional resfriador em vários pontos de alimentação ao longo do leito do reator ou o uso de um resfriador entre estágios. No entanto, com zonas de acoplamento próximo, é mais provável que as zonas estejam em temperaturas comparáveis.

[0032] É possível separar fisicamente as zonas do catalisador em reatores separados para controle melhorado das temperaturas do leito e das pressões do sistema. Tal otimização é mais dispendiosa da perspectiva do investimento e as compensações entre investimento e retorno sobre o investimento mudarão à medida que o custo da carga de alimentação muda.

[0033] A pressão do reator pode ser operada de 300 a 2000 psig (2,07 a 13,79 MPa man.). A faixa preferida é tal que assegura que o hidrogênio é dissolvido na fase solvente e é reabastecido a partir da fase vapor à medida

que é consumido na reação de redução. O uso de um leito de gotejamento ou coluna de bolha é preferido para proporcionar a mistura do hidrogênio na fase líquida e para reabastecer diretamente o hidrogênio exaurido da superfície do catalisador quando as bolhas de gás contactam diretamente a superfície do catalisador. A faixa preferida é de 400 a 1600 psig (2,76 a 11,03 MPa man.).

[0034] A quantidade de catalisador necessária no leito recheado é dependente da vazão de carboidrato para o reator. Quanto mais elevada for a taxa de alimentação, maior será a quantidade de catalisador necessária para proporcionar uma elevada conversão do carboidrato.

[0035] A mistura de carboidratos que é utilizada como a alimentação do reator pode ser preaquecida antes da sua introdução no reator. Este aquecimento em um ambiente aquoso permite a despolimerização do amido ou de polímeros de celulose em oligômeros de baixo peso molecular e a produção de glicose ou outras aldoses de 4 a 6 carbonos antes da introdução no reator. O carboidrato pode também ser hidrolisado para formar glicose ou outras aldoses de 4 a 6 átomos de carbono por outros meios antes da introdução no reator tal como por ácidos ou enzimas ou combinações de ambos.

[0036] A alimentação de carboidratos pode ser principalmente frutose ou carboidratos que produzirão cetoses. Se este for o material de partida e a mesma sequência reacional for seguida, então a maioria do produto será propileno glicol.

[0037] A alimentação de carboidratos também pode ser uma que produza aldoses e cetoses, tais como sacarose. Se este for o material de partida e a mesma sequência reacional for seguida, então o produto será uma razão de etileno glicol e propileno glicol, dependente da razão aldose para cetose.

[0038] A zona de catalisador de reação aldólica inversa, designada Zona A, usa um catalisador de reação aldólica inversa que pode ser uma

forma de tungstênio ou seus óxidos, sulfatos, fosforetos, nitretos, carbonetos, halogenetos e semelhantes que se transformam em alguma forma de espécies catalisadas de tungstênio suportadas em um suporte. Na técnica anterior relacionada, foi utilizado carboneto de tungstênio bem como fosfotungstatos solúveis. Além do uso destas formas de tungstênio, podem ser utilizados óxidos de tungstênio suportados em zircônia, alumina ou sílica-alumina como a fonte do catalisador de reação aldólica inversa. No presente trabalho verificou-se que os compostos de tungstênio solúveis, tais como o metatungstato de amônio, são um precursor aceitável para um catalisador ativo de reação aldólica inversa. Também foi mostrado em nosso trabalho que outras formas de tungstatos solúveis funcionam bem – entre elas estão o paratungstato de amônio e o metatungstato de sódio.

[0039] Sem pretender ser limitados a catalisadores de reação aldólica inversa conhecidos, o conceito é simplesmente utilizar catalisadores de reação aldólica inversa seletivos na Zona A. Embora os específicos mencionados pareçam ser ácidos ou neutros, é possível que seja verificado que catalisadores de reação aldólica inversa básicos funcionem bem neste projeto de reator.

[0040] O catalisador de redução pode ser selecionado dentre uma grande variedade de catalisadores de metal de transição suportados. O níquel e o rutênio como componentes de metal redutores primários são bem conhecidos pela sua capacidade de reduzir carbonilas. Um catalisador particularmente favorecido para o catalisador de redução neste processo é um catalisador Ni-Re suportado em sílica-alumina. Uma versão semelhante de Ni/Re ou Ni/Ir pode ser utilizada com boa seletividade para a conversão do glicolaldeído formado em etileno glicol.

[0041] A porção média do reator catalítico é designada zona B quando é utilizada uma mistura de catalisadores e nesta zona são encontrados catalisadores de redução e de reação aldólica inversa. O objetivo é começar a

conversão do glicolaldeído formado intermediariamente em etileno glicol antes que a sua concentração se torne tão elevada que a formação de coproduto significativa começa a partir de reações do glicolaldeído com si própria ou com outros intermediários. Quando o leito catalítico é construído se uma zona B é para ser utilizada, é útil que a zona B seja bem misturada com ambos os catalisadores. Se o catalisador de reação aldólica inversa não for suportado, então a Zona B será a área onde o catalisador de reação aldólica inversa começa a ser misturado com o catalisador de redução.

[0042] A manutenção dos catalisadores sólidos em um formato tipo leito ou tipo cesta longe de qualquer agitador aumenta o tempo de vida mecânico dos catalisadores. A estabilidade mecânica do catalisador melhora muito a segurança do processo e reduz o potencial de falha do atuador devido a problemas de partículas. Os metais reduzidos em pó, tais como Ni, Fe e semelhantes, são responsáveis por muitos incidentes industriais graves desde que quando são expostos ao oxigênio no ar quando a manutenção é efetuada resulta em incêndios.

[0043] Em uma opção preferida, o reator selecionado é um CSTR que contém uma “cesta” de catalisador poroso que é colocado em suspensão no reator. Exemplos de tais cestas de catalisador para reatores agitados estão disponíveis na *Parr Instrument Company*. A cesta contém catalisador sólido e ocupa aproximadamente 2% do volume de líquido do reator. A contenção do catalisador de redução sólida também melhora a facilidade de manipulação e a segurança do processo quando partículas de catalisador de redução são utilizadas. Quando a reação é executada, a porção líquida do reator que está fora da cesta é aproximadamente 98% do líquido do reator e é referida como Zona A. Os 2% do volume de líquido do reator na cesta são referidos como Zona B. O Exemplo 5 é uma descrição da operação e proporciona boas evidências de que a separação do catalisador de redução sólida de uma porção significativa da porção de reação aldólica inversa solúvel do reator permite

que cada reação prossiga independentemente e proporcione alta seletividade ao etileno glicol. Nesta operação, a matéria-prima é adicionada ao reator de modo que a alimentação contacte inicialmente a Zona A livre de cesta, permitindo que a reação aldólica inversa domine antes dos produtos da zona B de contato de reação.

[0044] Em uma segunda opção preferida, o reator selecionado é um reator tubular que contém o catalisador de redução Ni-Re suportado. Existe uma porção deste reator que está livre de catalisador de redução onde a carga de alimentação e o catalisador de reação aldólica inversa solúvel são contactados na temperatura de reação de aproximadamente 245°C. Esta é a Zona A referida previamente neste pedido. A jusante da Zona A, a corrente de reação entra em contato com o catalisador de redução suportado em que a redução do glicolaldeído e as reações de reação aldólica inversa adicionais estão ocorrendo devido à presença de alguma glicose e eritrose que não reagiram com o catalisador de reação aldólica inversa. O hidrogênio é alimentado ao reator tubular para permitir a redução do glicolaldeído a etileno glicol.

[0045] Embora o leito de catalisador possa ser carregado com catalisadores suportados, isto de modo algum sugere que não seja possível ou seja indesejável empregar também catalisadores de redução e de reação aldólica inversa solúveis. Como é sugerido na técnica relevante, as formas solúveis de tungstênio tais como o ácido fosfotungstico são capazes de conduzir a reação aldólica inversa e o seu uso ou o uso de catalisadores de reação aldólica inversa solúveis semelhantes são compatíveis com o conceito de leito de catalisador em zonas. Como já mencionado, pode ser inferido a partir deste pedido que um reator separado utilizado apenas com o catalisador de reação aldólica inversa poderia ser utilizado para gerar glicolaldeído que poderia então ser alimentado ao reator de catalisador de redução. No entanto, é provável que a realização das duas reações – reação aldólica inversa e

redução – separadamente aumentará o investimento.

[0046] O que é importante para um bom desempenho neste processo para produzir glicóis é que a porção de redução da sequência reacional seja separada inicialmente, em parte, da porção de reação aldólica inversa da reação. Uma vez que esta é uma reação sequencial e a reação inicial deve ser a reação aldólica inversa, seguido por reação aldólica inversa e redução e, finalmente, principalmente a redução para converter o glicolaldeído remanescente em etileno glicol. O fato de o catalisador de reação aldólica inversa estar presente com o catalisador de redução não constitui um problema, mas resultará uma seletividade inferior se a carga de alimentação não encontrar inicialmente o catalisador de reação aldólica inversa.

[0047] Após a porção catalítica do processo, uma parte da corrente de produto pode ser separada para reciclo de volta para a frente do processo. Dependendo do modo de separação esta corrente de reciclo pode conter etileno glicol e catalisador de reação aldólica inversa solúvel entre outros componentes. O efluente remanescente do reator pode então ser despressurizado e resfriado para iniciar a porção de recuperação. Os gases são capturados para a recuperação do hidrogênio e a remoção de coprodutos gasosos indesejados, tais como metano e dióxido de carbono.

[0048] No resfriamento, as porções menos solúveis de catalisadores que foram solubilizadas a partir do leito ou que foram introduzidas no reator são removidas em temperatura reduzida e o líquido remanescente é transferido para a porção de recuperação do processo.

[0049] Na recuperação, os componentes de baixo ponto de ebulição, tais como etanol e metanol, são removidos por destilação. A água é também removida por destilação seguida de recuperação de propileno glicol e etileno glicol. É típico na fabricação de etileno glicol utilizar evaporadores multiefetuados para minimizar o uso de energia na recuperação do etileno glicol.

[0050] É provável que a separação do etileno glicol do propilenoglicol ou de outros glicóis de ebulição próximos necessite de uma tecnologia de separação adicional, mais sofisticada. A tecnologia de leito móvel simulado é uma opção tal que pode ser utilizada. A escolha depende da qualidade do produto que é requerida pelo uso final desejado para o produto.

EXEMPLO 1

[0051] Neste primeiro exemplo, o reator de catalisador que é equipado com um agitador para proporcionar agitação é carregado apenas com o catalisador de redução e operado a 245°C. A alimentação consiste em glicose a 20% em peso em água e é alimentada no topo do reator. O hidrogênio é introduzido no reator a 1500 psig (10,34 MPa man.). Não é proporcionado nenhum catalisador de reação aldólica inversa. Uma vez que o reator é alinhado, amostras são coletadas e a conversão de glicose em etileno glicol é muito baixa com quantidades modestas de propileno glicol também formadas. O produto principal formado é sorbitol.

EXEMPLO 2

[0052] Neste experimento semelhante ao exemplo 1, o reator de catalisador é carregado apenas com um catalisador de reação aldólica inversa e operado a 245°C. A composição de alimentação de carboidratos é a mesma que a utilizada no Exemplo 1 e é alimentada no topo do reator. O hidrogênio é alimentado a 1500 psig (10,34 MPa man.). Uma vez que o reator é alinhado, amostras são coletadas e analisadas. A conversão para etileno glicol é baixa, com muitos produtos não identificados feitos.

EXEMPLO 3

[0053] Neste experimento semelhante ao exemplo 1, o reator de catalisador é carregado com catalisador de reação aldólica inversa e catalisador de redução e operado a 245°C. Nesta configuração, a alimentação de entrada encontra o catalisador de redução e o catalisador de reação aldólica inversa logo que entra no reator. A composição de alimentação é a mesma que

a utilizada no Exemplo 1. O hidrogênio é alimentado a 1500 psig (10,34 MPa man.). Uma vez que o reator é alinhado, as amostras são coletadas e analisadas. O produto principal identificado é etileno glicol, mas também são identificadas quantidades substanciais de sorbitol. Níveis mais elevados de propileno glicol também são identificados.

EXEMPLO 4

[0054] Neste experimento semelhante ao exemplo 1, o reator de catalisador é carregado com um catalisador de redução colocado em suspensão em uma cesta no reator. Na porção inicial do reator, onde ocorre o contato inicial com a alimentação de carboidratos, apenas está presente o catalisador de reação aldólica inversa solúvel. A composição de alimentação de carboidratos é a mesma que a utilizada no Exemplo 1 e é alimentada no topo do reator. O hidrogênio é alimentado a 1500 psig (10,34 MPa man.). Uma vez que o reator é alinhado amostras são coletadas e analisadas. O principal produto encontrado é etileno glicol com baixos níveis de propileno glicol. A quantidade de sorbitol formada é inferior à dos Exemplos 1 e 3.

EXEMPLO 5

[0055] Realizou-se uma reação alimentada em batelada para reagir uma solução aquosa de glicose a etileno glicol. Um reator de alta pressão agitado *Autoclave Engineers* de 300 ml de aço inoxidável foi carregado com 145 ml de água destilada desoxigenada, 0,30 g de metatungstato de amônio e 2,2 gramas de catalisador de sílica-alumina contendo Ni/Re/B. Transferiu-se cuidadosamente o catalisador Ni/Re/B previamente reduzido sob atmosfera de nitrogênio para uma cesta de catalisador estática fixada nos componentes internos do reator. O reator foi então vedado e depois submetido a três purgas de nitrogênio seguidas por três purgas de hidrogênio para remover qualquer oxigênio do sistema. Finalmente o reator foi pressurizado a 650 psi (4,48 MPa) com hidrogênio e o conteúdo foi aquecido a 245°C. O agitador foi operado a 1000 rpm. Quando a temperatura alvo foi atingida, a pressão foi

ajustada a 1550 psi (10,69 MPa) com hidrogênio e iniciou-se a alimentação de glicose a 33% em água. A glicose foi injetada na área do reator livre da cesta de catalisador. Foram injetadas 25 gramas de alimentação no reator a uma taxa constante ao longo de 2 horas. No final da alimentação, a reação foi concluída. O produto final pesava 170 gramas e tinha uma concentração orgânica cumulativa de 4,9%. O reator foi resfriado rapidamente em um banho de gelo e uma amostra dos conteúdos foi submetida para análise. A análise por CG indicou 59% de seletividade para etileno glicol com uma razão 15/1 de etileno glicol para propileno glicol. A seletividade do sorbitol foi de 1,4%.

[0056] O rendimento de cada componente foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{peso do componente no produto}}{\text{Peso da glicose alimentada ao reator}} \times 100\%$$

EXEMPLO 6

[0057] Foi conduzido um experimento em que se fez reagir a alimentação aquosa de frutose na presença de um catalisador de reação aldólica inversa homogêneo e de um catalisador de redução heterogêneo para produzir uma mistura de etileno glicol e propileno glicol. Para este experimento, foi utilizada uma cesta de catalisador para reter o catalisador de hidrogenação heterogêneo de modo que as duas etapas de reação seriam largamente separadas em duas zonas. Um reator Autoclave Engineers de alta pressão foi carregado, agitado a 300 ml, com 145 g de água destilada desoxigenada, 0,3 g de metatungstato de amônio e 2,1 g de catalisador de sílica-alumina contendo Ni/Re/B. Transferiu-se cuidadosamente o catalisador Ni/Re/B previamente reduzido sob uma atmosfera de nitrogênio para uma cesta de catalisador estática fixada nos componentes internos do reator e o catalisador foi imediatamente coberto com água. O reator foi vedado e depois

purgado com nitrogênio três vezes e hidrogênio três vezes. Em seguida, o reator foi pressurizado a 500 psig (3,45 MPa man) com hidrogênio e o conteúdo foi aquecido a 245°C. O agitador foi operado a 1000 rpm. Quando o reator atingiu a temperatura de operação pretendida, a pressão foi ajustada para 1550 psig (10,69 MPa man) com hidrogênio. 25 g de 33% de frutose em água foram alimentados ao reator a uma taxa constante por 2 horas. No final da alimentação o experimento foi concluído. O produto final pesava 170 g e tinha uma concentração orgânica cumulativa de 4,9%. O reator foi resfriado rapidamente com um banho de gelo e uma amostra dos conteúdos foi submetida para análise. A análise de CG identificou propileno glicol como o principal produto. O propileno glicol foi produzido com 24% de seletividade e o etileno glicol foi produzido com 10% de seletividade. A análise de CL indicou que a glicerina foi gerada com uma seletividade de aproximadamente 7%. Apenas 1,4% de sorbitol foi detectado.

Sumário

[0058] Verificou-se que o uso de catalisadores “sequenciais” – em que a zona de catalisador inicial encontrada pelas cargas de alimentação é em grande parte o catalisador de reação aldólica inversa seguido por uma segunda zona de catalisador em que o catalisador de reação aldólica inversa é diluído com um catalisador de redução sólida – fornece alta seletividade a etileno glicol e um modo de operação mais seguro e mais comercialmente viável sobre abordagens de catálise em que os dois tipos de catalisadores são encontrados simultaneamente pela alimentação do reator em um reator agitador.

[0059] Uma manifestação adicional deste uso de catalisadores sequenciais para a conversão de carboidratos em etileno glicol é que é possível manter o catalisador de redução em um reator separado que permite uma maior latitude na escolha das condições de reação para otimizar a reação aldólica inversa separada das condições ótimas para o catalisador de redução.

Embora esta opção resulte em um investimento potencialmente mais elevado, pode ser possível compensar o custo de investimento mais elevado com economias de seletividade melhorada para etileno glicol.

[0060] A descrição anterior e os desenhos compreendem formas de realização ilustrativas das presentes invenções. As formas de realização anteriores e os métodos aqui descritos podem variar com base na capacidade, experiência e preferência dos versados na técnica. A simples enumeração das etapas do método em uma certa ordem não constitui qualquer limitação na ordem das etapas do método. A descrição e os desenhos precedentes apenas explicam e ilustram a invenção, e a invenção não se limita a eles, exceto na medida em que as reivindicações são tão limitadas. Os versados na técnica que têm a descrição antes deles poderão fazer modificações e variações na mesma sem se afastarem do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo contínuo para converter carboidratos, que podem render aldoses, em etileno glicol, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) misturar carboidratos em solução;

(b) adicionar hidrogênio a um reator;

(c) passar a mistura de carboidratos através do reator a uma temperatura elevada, o dito reator tendo uma primeira zona compreendendo um catalisador de reação aldólica inversa e uma segunda zona que contém um catalisador de redução;

(d) converter as aldoses na primeira zona em glicoaldeído pelo catalisador de reação aldólica inversa na primeira zona;

(e) converter o glicoaldeído em etileno glicol na segunda zona do reator;

(f) remover os produtos de reação do reator;

(g) opcionalmente, reciclar uma porção do efluente do reator de volta para o reator a ser utilizado como solvente de reação ou utilizar glicol recuperado para o solvente; e

(h) recuperar o etileno glicol.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o reator compreende uma zona de redução e de catálise de reação aldólica inversa combinada após a zona de reação aldólica inversa.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma zona preaquecida antes da zona de catálise hidrolisa os carboidratos pelo menos parcialmente em monossacarídeos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de redução é seleccionado do grupo que consiste em níquel-rênio (Ni/Re) e níquel-irídio (Ni/Ir).

5. Processo contínuo para converter carboidratos, que podem

render cetoses, em propileno glicol, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) misturar carboidratos em solução;

(b) adicionar hidrogênio ao reator;

(c) passar a mistura de carboidratos através do reator a uma temperatura elevada, o dito reator tendo uma primeira zona compreendendo principalmente um catalisador de reação aldólica inversa e uma segunda zona compreendendo principalmente um catalisador de redução;

(d) converter as cetoses na primeira zona em um aldeído e possivelmente outra carbonila contendo intermdediários pelo catalisador de reação aldólica inversa na primeira zona;

(e) converter os intermediários em propileno glicol na segunda zona do reator;

(f) remover os produtos de reação do reator; e

(g) opcionalmente, reciclar uma porção do efluente do reator de volta para o reator a ser utilizado como solvente de reação; ou utilizar glicol recuperado para o solvente e

(h) recuperar o propileno glicol.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de redução é seleccionado do grupo que consiste em níquel-rênio (Ni/Re) e níquel-irídio (Ni/Ir).

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de utilizar etileno glicol como uma porção do solvente para a reação.

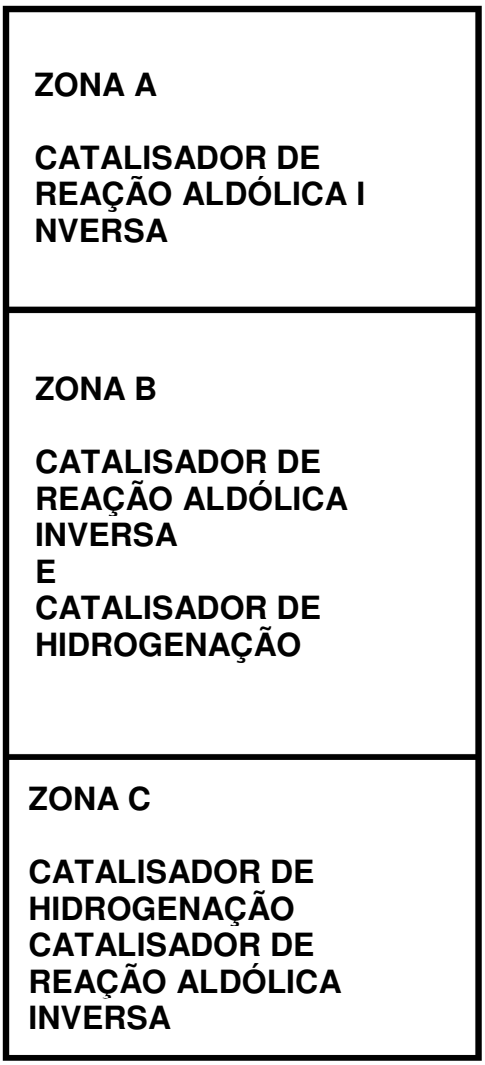

ZONA A
CATALISADOR DE REAÇÃO ALDÓLICA I NVERSA
ZONA B
CATALISADOR DE REAÇÃO ALDÓLICA INVERSA
E
CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO
ZONA C
CATALISADOR DE HIDROGENAÇÃO
CATALISADOR DE REAÇÃO ALDÓLICA INVERSA

FIG. 1