



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

(11) BR 112014017463-6 B1



(22) Data do Depósito: 14/01/2013

(45) Data de Concessão: 18/02/2020

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO CONTÍNUO DE ACRILATO DE 2-OCTILA POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE UM ACRILATO DE ÁLCOOL LEVE E 2-OCTANOL

(51) Int.Cl.: C07C 67/03; C07C 67/54; C07C 69/54.

(30) Prioridade Unionista: 23/01/2012 FR 12 50606.

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE.

(72) Inventor(es): ALAIN RIONDEL; CORALIE GRAIRE; MARC ESCH.

(86) Pedido PCT: PCT FR2013050079 de 14/01/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/110877 de 01/08/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/07/2014

(57) Resumo: RESUMO Patente de Invenção: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACRILATO DE 2-OCTILA POR TRANSESTERIFICAÇÃO". A presente invenção refere-se à produção industrial de acrilato de 2-octila de pureza muito elevada com um rendimento elevado, conforme um processo em contínuo por transesterificação. O processo, de acordo com a invenção, utiliza o titanato de etila em solução no 2-octanol ou o titanato de 2-octila, como catalisador de transesterificação e utiliza uma sequência de purificação que comporta duas colunas de destilação. 21799043v1 1/1 21799043v1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE PRODUÇÃO CONTÍNUO DE ACRILATO DE 2-OCTILA POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE UM ACRILATO DE ÁLCOOL LEVE E 2-OCTANOL"**.

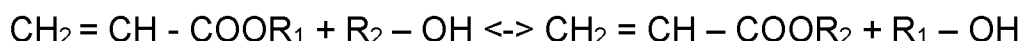
Domínio da invenção

[001] A presente invenção refere-se à produção de acrilato de 2-octila, conforme um processo contínuo por transesterificação.

Planejamento técnico

[002] É conhecida a produção de ésteres acrílicos, utilizando uma reação de transesterificação entre um acrilato de álcool leve (denominado acrilato leve) e um álcool pesado.

[003] Essa reação é uma reação catalisada equilibrada com geração de álcool leve, segundo a fórmula (I):



[004] É necessário eliminar o álcool leve produzido no decorrer da reação para deslocar o equilíbrio no sentido da produção do éster acrílico.

[005] 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.

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

[007] 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

azeotrópicas, e caro no plano energético.

[008] Diferentes processos de transesterificação para produzir ésteres acrílicos foram descritos na técnica anterior.

[009] Pode-se, por exemplo, citar o documento US 7.268.251, no qual o efluente reacional da transesterificação é tratado da seguinte fórmula:

- ou se separa inicialmente a maior parte do éster acrílico buscado e se isola-o, em seguida, do catalisador utilizado por destilação (separação de catalisador),

- ou se isola-o, inicialmente, do catalisador utilizado por destilação (separação de catalisador) e, em seguida, se separa a maior parte do éster acrílico,

- e, em seguida, se separa por destilação da mistura obtida, os compostos com ponto de ebulição inferior àquele do éster acrílico pesquisado (separação das substâncias com baixo ponto de ebulição) e, em seguida, se destila o éster acrílico (destilação no estado puro).

[0010] Esse processo necessita da utilização de pelo menos quatro colunas de destilação ou de retificação, das quais um evaporador para separar o catalisador, geralmente um alcoolato de titânio.

[0011] Mesmo se e o processo descrito no documento US 7.268.251 se referir à fabricação de acrilatos de alquila por transesterificação, a partir de um acrilato de alquila e de um álcool, apresentando um comprimento de cadeia superior de pelo menos um carbono em relação à cadeia alquila de partida, esse processo é ilustrado apenas com a fabricação de acrilato de dimetil amino etila a partir de dimetil amino etanol e de acrilato de metila ou de acrilato de etila em uma cascata de dois reatores.

[0012] Mostrou-se que o processo descrito no documento US 7.268.251 é complicado de aplicar na escala industrial, devido à otimização das condições operacionais da sucessão dos quatro elementos

de destilação / retificação, para se obter um produto de uma grande pureza e uma produtividade satisfatória.

[0013] O documento US 6.977.310 descreve um processo de fabricação em contínuo de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico, a partir de (met)acrilato de metila e de um álcool em $C_2 - C_{12}$, em presença de um titanato de tetra alquila como catalisador de transesterificação. Esse processo consiste em submeter a mistura reacional a uma destilação sob pressão reduzida que separa os compostos facilmente voláteis (reagentes não reagidos); depois, a fração resultante que sai no fundo da coluna, compreendendo o éster produzido, o catalisador, os inibidores de polimerização e os produtos secundários com ponto de ebulição elevado, é enviada para um estágio de destilação sob vácuo que permite recuperar no topo o éster produzido de grande pureza. Esse estágio de destilação sob vácuo compreende notadamente um evaporador com película, combinado com uma coluna de destilação para uma eliminação completa dos produtos com ponto de ebulição elevado no éster produzido.

[0014] Esse processo é ilustrado com a fabricação de metacrilato de butila e de metacrilato de isobutila, respectivamente a partir de butanol e de isobutanol.

[0015] O processo descrito no documento US 6.977.310 utiliza um evaporador com película para evitar qualquer degradação do catalisador e qualquer formação de éteres do reagente álcool. Esse processo não prevê, além disso, a reciclagem do catalisador.

[0016] De forma surpreendente, foi constatado que, no caso do acrilato de 2-octila, a eliminação do catalisador com o auxílio de um fervedor clássico e não de um evaporador com película, não conduz à formação de impurezas como os éteres ou os α -etenos.

[0017] A sociedade depositante, procurando resolver os diferentes problemas dos processos precitados, descobriu assim um processo de

fabricação simplificado para produzir o acrilato de 2-octila de elevada pureza com um rendimento elevado, incluindo a reciclagem dos produtos valorizáveis, tais como os reagentes não reagidos e o catalisador, e apresentando assim uma produtividade compatível com uma fabricação na escala industrial.

[0018] A solução proposta consiste em utilizar o titanato de etila em solução no 2-octanol ou o titanato de 2-octila como catalisador de transesterificação, e em utilizar uma sequência de purificação que comporta apenas duas colunas de destilação.

[0019] A presente invenção permite, além disso, produzir um éster acrílico, comportando 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 por objetivo um processo de produção contínuo de acrilato de 2-octila por reação de transesterificação entre um acrilato de álcool leve e do 2-octanol em presença de um titanato de alquila, como catalisador de transesterificação e de pelo menos um inibidor de polimerização, a mistura azeotrópica composta de acrilato de álcool leve e de álcool leve gerado pela reação, a mistura reacional sendo submetida a um tratamento de purificação, comportando duas colunas de destilação, a fim de obter, por um lado, o acrilato de 2-octila puro, por outro lado, os compostos 2-octanol e acrilato de álcool leve não reagidos, destinados a serem reciclados, e também o catalisador destinado a ser reciclado, processo caracterizado pelo fato de:

- se escolher o catalisador dentre o titanato de etila em solução no 2-octanol e o titanato de 2-octila;
- se endereçar a uma primeira coluna de destilação (B), sob pressão reduzida, a mistura bruta reacional compreendendo o acrilato de 2-octila buscado com, como produtos leves, o 2-octanol e o acrilato

de álcool leve que não reagiu, e, como produtos pesados, o catalisador ou os inibidores de polimerização, assim como produtos de reação pesados, e se efetuar, nessa primeira coluna (B), uma destilação que permite obter:

- no topo, um fluxo composto essencialmente de 2-octanol e de acrilato de álcool leve que não reagiu, com uma fração minoritária de acrilato de 2-octila, e

- no fundo, um fluxo que compreende o acrilato de 2-octila, o catalisador, o ou os inibidores de polimerização, assim como os produtos de reação pesados, e traços de compostos leves; depois

- se endereçar o fluxo de fundo da primeira coluna de destilação (B) a uma segunda coluna de destilação (C) sob pressão reduzida, na qual é efetuada uma destilação que permite obter:

- no topo, substancialmente o acrilato de 2-octila puro;

e

- no fundo, o catalisador, o ou os inibidores de polimerização, assim como os produtos de reação pesados, e o acrilato de 2-octila;

- se reciclar na reação, pelo menos em parte, o fluxo de fundo da segunda coluna de destilação (C).

[0021] A invenção é, então, descrita mais detalhadamente e de forma não limitativa na descrição que se segue, com referência à figura única anexada que representa, de maneira esquemática, uma instalação que permite aplicar o processo, de acordo com a invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0022] Um dos objetivos da invenção é de utilizar matérias-primas de origem natural e renovável, isto é, bio-renovadas.

[0023] 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 ríci-

no.

[0024] O acrilato de álcool leve utilizado como matéria-prima no processo, de acordo com a invenção, é obtido por esterificação direta do ácido acrílico essencialmente produzido no plano industrial, a partir de propileno, com um álcool leve, geralmente o metanol ou o etanol.

[0025] Independentemente da utilização do 2-octanol de origem renovável, a invenção se estende à utilização de um acrilato de álcool leve derivado de ácido acrílico de origem renovável, podendo ser, em particular, obtido a partir de glicerol, segundo um processo que comporta uma primeira etapa de desidratação do glicerol em acroleína seguida de uma etapa de oxidação em fase gás da acroleína assim obtida; ou obtido por desidratação dos ácidos 2-hidróxi propiônico (ácido láctico) ou 3-hidróxi propiônico e de seus ésteres.

[0026] A invenção se estende também à utilização de um acrilato de álcool leve derivado de um álcool bio-renovado, tal como o bio-etanol.

[0027] De maneira geral, a reação de transesterificação é realizada em um reator agitado (A), aquecido por um trocador externo e superposto por uma coluna para destilar, com uma razão molar acrilato de álcool leve / 2-octanol que pode ir de 1 a 3, de preferência, compreendida entre 1,3 e 1,8.

[0028] Como acrilato de álcool leve, utiliza-se o acrilato de metila, o acrilato de etila ou o acrilato de butila, de preferência, o acrilato de etila.

[0029] O catalisador de transesterificação é o titanato de etila em solução no 2-octanol, por exemplo, uma solução a 90% de titanato de etila no 2-octanol ou o titanato de 2-octila, obtido previamente por reação a 100 °C do titanato de etila com o 2-octanol, de preferência, o titanato de 2-octila.

[0030] Utiliza-se o catalisador à razão de $5 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-2}$ mol por

mol de 2-octanol, de preferência, à razão de 10^{-3} a 10^{-2} mol por mol de 2-octanol.

[0031] Leva-se geralmente a reação de transesterificação no reator (A) a uma pressão compreendida entre 500 mm Hg ($0,67 \cdot 10^5$ Pa) e a pressão atmosférica, e a uma temperatura que vai de 90 °C a 130 °C, de preferência, de 100 °C a 120 °C.

[0032] A reação é efetuada em presença de um ou vários inibidores de polimerização que são introduzidos no reator, à razão de 1000 a 5000 ppm em relação à mistura do bruto reacional. Como inibidores de polimerização utilizáveis, podem-se citar, por exemplo, a fenotiazina, a hidroquinona, o éter monometílico de hidroquinona, o diterbutil para-cresol (BHT), o TEMPO (2,2,6,6-tetra metil -1- piperidinilóxi), o di-tercio butil catecol, ou os derivados do TEMPO, tal como o 4-hidróxi TEMPO (4-OHTEMPO), sozinhos ou em suas misturas em quaisquer proporções. Um acréscimo suplementar de inibidor de polimerização é geralmente efetuado no nível do tratamento posterior de purificação, em particular no nível de cada uma das colunas de destilação.

[0033] O álcool leve formado pela reação de transesterificação é arrastado em contínuo por destilação na coluna montante do reator sob a forma de uma mistura azeotrópica com o acrilato de álcool leve. Essa mistura é vantajosamente reciclada na unidade de síntese do acrilato leve.

[0034] Após reação com um tempo de permanência do reator geralmente compreendido entre 3 e 6 horas, a mistura bruto reacional (5) contém o acrilato de 2-octila pesquisado com, como produtos leves, o 2-octanol e o acrilato de álcool leve que não reagiu, e, como produtos pesados, o catalisador, o ou os inibidores de polimerização, assim como subprodutos de reação pesados.

[0035] A mistura reacional é submetida a um tratamento de purificação, comportando duas colunas de destilação (B) e (C), a fim de se

obter, por um lado, o acrilato de 2-octila puro, por outro lado, os compostos 2-octanol e acrilato de álcool leve não reagidos destinados a serem reciclados e também o catalisador destinado a ser reciclado.

[0036] A primeira coluna de destilação (B) funciona geralmente sob uma pressão que vai de 20 a 50 mm Hg ($0,027 \cdot 10^5$ Pa a $0,067 \cdot 10^5$ Pa) a uma temperatura de fundo que vai de 120 °C a 150 °C.

[0037] O fluxo (7) de topo de coluna (B) é constituído principalmente dos produtos leves não reagidos (acrilato de álcool leve e 2-octanol), com uma fração minoritária de acrilato de 2-octila produzido. Esse fluxo (7) pode ser vantajosamente reciclado na reação de transesterificação no reator (A).

[0038] O fluxo (6) de fundo de coluna (B) é constituído principalmente de acrilato de 2-octila com o catalisador, os inibidores de polimerização e os subprodutos pesados e pode conter traços de compostos leves.

[0039] Esse fluxo (6) é submetido a uma destilação em uma segunda coluna (C) que funciona geralmente sob uma pressão de 20 a 50 mm Hg ($0,027 \cdot 10^5$ Pa a $0,067 \cdot 10^5$ Pa) e uma temperatura que vai de 120 °C a 150 °C.

[0040] A coluna (C) permite recuperar no topo (8), o acrilato de 2-octila purificado.

[0041] No fundo da coluna (C) se separam, em um fluxo (9), o catalisador, os subprodutos pesados, os inibidores de polimerização e o acrilato de 2-octila.

[0042] Uma parte (10) desse fluxo (9) é vantajosamente reciclada no nível da reação no reator (A), o restante (fluxo 11) sendo enviado em destruição.

[0043] O acrilato de 2-octila puro (8), recuperado no topo da coluna (C), apresenta uma pureza superior a 99,3%, até mesmo superior ou igual a 99,6%.

[0044] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção, sem, todavia, limitar-lhe o alcance.

PARTE EXPERIMENTAL

[0045] Nos exemplos, as percentagens são indicadas em peso, salvo indicação contrária e as seguintes abreviaturas foram utilizadas:

AE : acrilato de etila

A2OCT : acrilato de 2-octila

PTZ : fenotiazina

Exemplo 1 (de acordo com a invenção)

[0046] Em um reator A perfeitamente agitado, aquecido por um trocador externo e superposto por uma coluna para destilar com guarinição de 12 pratos teóricos, carrega-se uma mistura que compreende os reagentes acrilato de etila e 2-octanol, titanato de etila em solução a 90% no 2-octanol, como catalisador com a PTZ, como inibidor, nas proporções mássicas 53,8 / 45,6 / 0,6.

[0047] Coloca-se o reator em aquecimento sob borbulhamento de ar e, desde que a temperatura atinja 115 °C sob 500 mm Hg ($0,67 \cdot 10^5$ Pa), introduzem-se em contínuo o AE (3) estabilizado com 2500 ppm de PTZ, o 2-octanol (1) e uma mistura (2) de titanato de etila em solução no 2-octanol (mistura a 90%) em proporções mássicas 53,8 / 45,6 / 0,6.

[0048] No topo de coluna, estira-se em contínuo o azeotropo AE / Etanol (4) com uma composição mássica 35 / 65. Essa mistura (4) é reciclada diretamente sobre o local de produção do AE.

[0049] O bruto reacional (5) contém o A2OCT formado, o AE não reagido, o 2-octanol não reagido e uma mistura compreendendo o catalisador com os inibidores de polimerização e derivados pesados, em proporções mássicas 73/20, 1/6, 3/0,6. O bruto reacional (5) é enviado em contínuo para uma primeira coluna de destilação B de 15 pratos teóricos, operando sob pressão reduzida e aquecida por um trocador

externo. No topo de coluna B, introduz-se uma mistura a 2500 ppm de PTZ no AE.

[0050] A coluna B separa no topo uma mistura (7), compreendendo os reagentes não reagidos, AE e 2-octanol, com uma fração minoritária de A2OCT, de composição mássica 67/21/13 que é enviada à etapa de reação.

[0051] No fundo da coluna B, recupera-se uma mistura (6) enriquecida em A2OCT e compreendendo os inibidores de polimerização, o catalisador e derivados pesados: essa mistura tem a seguinte composição mássica:

- A2OCT : 97,8%
- AE : 100 ppm
- 2-octanol : 600 ppm
- derivados pesados + inibidores + catalisador : 2,1%

[0052] Essa mistura (6) é enviada para uma segunda coluna de destilação C. No topo da coluna C, introduz-se uma mistura com 2500 ppm de EMHQ no A2OCT. A coluna C separa no topo o A2OCT (8) purificado, e no fundo um fluxo (9) contendo majoritariamente o catalisador, os derivados pesados, os inibidores de polimerização e o acrilato de 2-octila. Esse fluxo (9) é reciclado em grande parte (da ordem de 90% em peso) para o reator A (fluxo 10), a parte restante (11) sendo enviada em destruição.

[0053] O acrilato de 2-octila tem a seguinte pureza:

A2OCT :	99,5%
AE :	500 ppm
2-octanol:	1500 ppm

Exemplo 2 (comparativo)

[0054] Realizou-se a mesma síntese que no exemplo 1, mas utilizando-se como catalisador o titanato de butila, em substituição ao titanato de etila.

[0055] Nesse caso, o fluxo (7) destilado no topo da coluna B contém, além disso, outros reagentes não reagidos com uma fração minoritária de A2OCT, 15% de acrilato de butila proveniente da reação do catalisador com o AE.

[0056] Esse fluxo (7), destinado a ser reciclado na etapa reacional, tem a necessidade de uma purificação prévia por destilação sobre uma coluna suplementar para eliminar o acrilato de butila, a fim de limitar o acúmulo no decorrer do tempo de acrilato de butila na instalação, e o risco de poluição do A2OCT purificado.

Exemplo 3 (comparativo)

[0057] Realizou-se a mesma síntese que no exemplo 1, mas utilizando como catalisador o titanato de 2-etil hexila, em substituição ao titanato de etila.

[0058] Nesse caso, obteve-se no topo da coluna C, o A2OCT (9) de pureza de 97,3%, em razão da presença de 2% de acrilato de 2-etil hexila no produto purificado.

[0059] O acrilato de 2-octila assim obtido não oferece os mesmos desempenhos nos adesivos sensíveis à pressão que um A2OCT de pureza de 99,5%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção contínuo de acrilato de 2-octila por reação de transesterificação entre um acrilato de álcool leve e 2-octanol, caracterizado pelo fato de que usa um titanato de alquila como catalisador de transesterificação e pelo menos um inibidor de polimerização,

a mistura azeotrópica composta de acrilato de álcool leve e de álcool leve gerada pela reação de transesterificação sendo retirada continuamente durante a reação,

a mistura reacional bruta sendo submetida a um tratamento de purificação compreendendo duas colunas de destilação, a fim de obter, por um lado, o acrilato de 2-octila puro, por outro lado, os compostos 2-octanol não reagido e acrilato de álcool leve e também o catalisador para reciclo,

em que o processo compreende ainda as etapas de:

escolher o catalisador a partir do grupo que consiste em titanato de etila em solução no 2-octanol e titanato de 2-octila;

enviar a mistura reacional bruta, compreendendo acrilato de 2-octila como, como produtos leves, 2-octanol não reagido e acrilato de álcool leve e, como produtos pesados, catalisador, inibidor de polimerização e também produtos de reação pesados, a uma primeira coluna de destilação (B) tendo um topo e um fundo e sob pressão reduzida para destilação na referida primeira coluna (B), a fim de obter:

no topo, um fluxo de topo consistindo essencialmente em 2-octanol não reagido, acrilato de álcool leve, e uma fração minoritária de acrilato de 2-octila, e

no fundo, um fluxo de fundo compreendendo acrilato de 2-octila, catalisador, inibidor de polimerização e produtos de reação pesados, e traços de compostos leves;

então, enviar o fluxo de fundo da primeira coluna de desti-

lação (B) a uma segunda coluna de destilação (C) tendo um topo e fundo e sob pressão reduzida para destilação, a fim de obter:

no topo, substancialmente acrilato de 2-octila puro; e

no fundo, o catalisador, o inibidor de polimerização e os produtos de reação pesados, e acrilato de 2-octila;

reciclar o fluxo de fundo da segunda coluna de destilação (C) para a reação, pelo menos em parte.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é o titanato de 2-octila.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador é usado em uma proporção de $5 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-2}$ mol por mol de 2-octanol.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada a partir de acrilato de etila.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a razão molar de acrilato de álcool leve/2-octanol varia a partir de 1 a 3.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a reação de transesterificação é realizada a uma pressão entre 500 mm Hg ($0,67 \cdot 10^5$ Pa) e a pressão atmosférica (10^5 Pa), e a uma temperatura que varia de 90 °C a 130 °C.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o acrilato de álcool leve é o acrilato de etila de origem renovável.

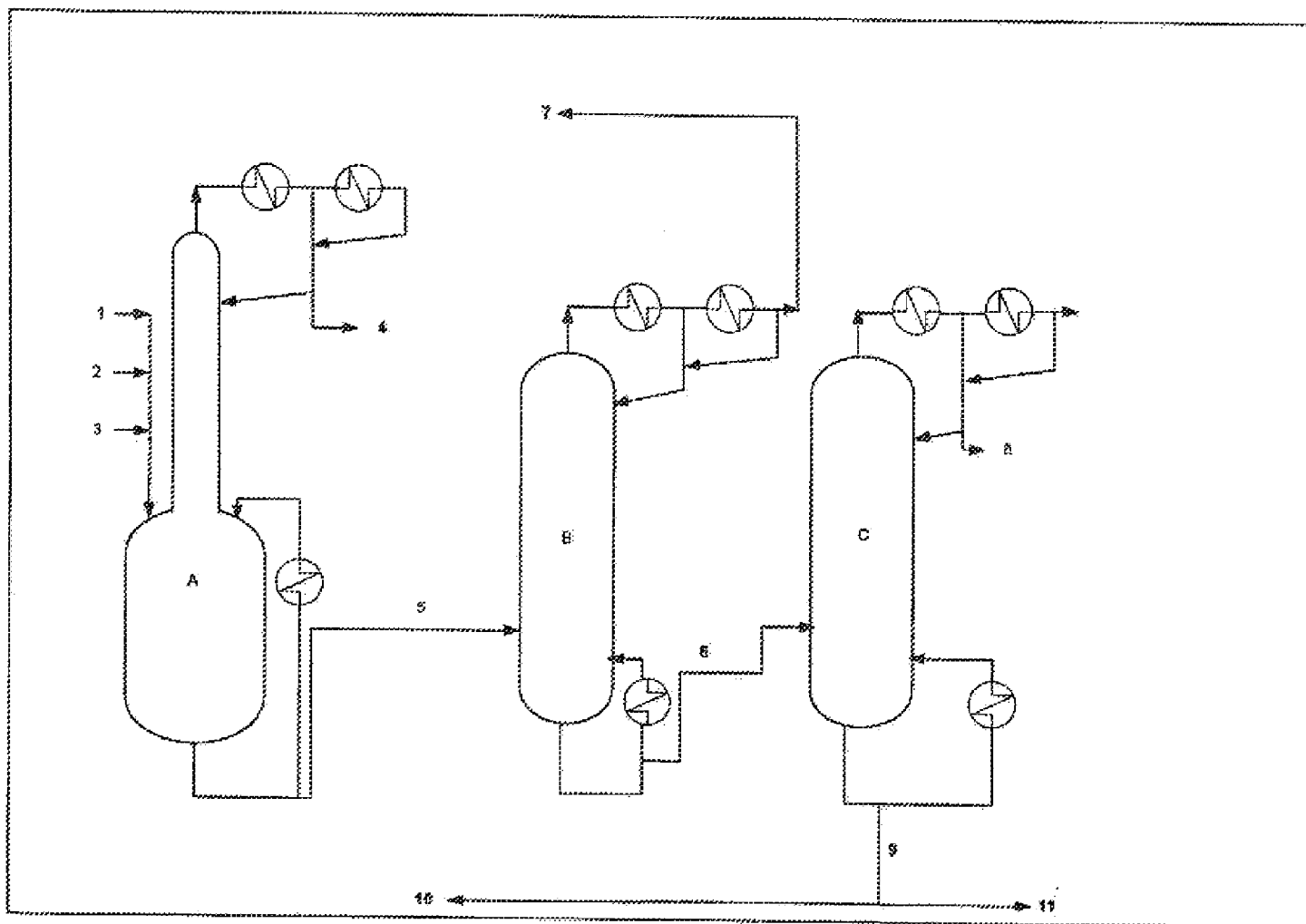


FIG. 1