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

(11) BR 112017027924-0 B1

(22) Data do Depósito: 28/06/2016

(45) Data de Concessão: 24/05/2022

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GLICÓIS

(51) Int.Cl.: C07C 29/132; C07C 31/20.

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2015 EP 15174653.4.

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V..

(72) Inventor(es): EVERT VAN DER HEIDE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2016064965 de 28/06/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/001382 de 05/01/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/12/2017

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GLICÓIS. Trata-se de um processo para a produção de glicóis que compreende as etapas de: fornecer uma matéria-prima que compreende amido; submeter a dita ma-téria-prima a uma reação de hidrólise na presença de água para fornecer um produ-to de hidrólise líquido que compreende água e glicose e dímeros, trímeros e oligô-meros da mesma; submeter o dito produto de hidrólise líquido a uma série de etapas de purificação que compreendem uma ou mais etapas de filtração e uma ou mais etapas de adsorção para produzir uma corrente de matéria-prima pré-tratada; e colo-car em contato a corrente de matéria-prima pré-tratada com o hidrogênio na presen-ça de uma composição catalisadora que compreende pelo menos dois componen-tes catalíticos ativos, sendo que os ditos componentes catalisadores ativos compre-endem, como um primeiro componente catalisador ativo, um ou mais materiais sele-cionados a partir de metais de transição dos grupos 8, 9 ou 10 ou compostos dos mesmos, com capacidades de hidrogenação catalítica; e, como um segundo com-ponente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de tungstênio, molibdênio, lantânio, estanho ou compostos ou complexos dos mesmos.

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GLICÓIS”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de etilenoglicol e propilenoglicol a partir de matérias-primas que contêm amido.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] O etilenoglicol e o propilenoglicol são materiais valiosos com uma grande quantidade de aplicações comerciais, por exemplo, como meios de transferência de calor, anticongelante e percursores para polímeros, tais como PET. O etilenoglicol e o propilenoglicol são tipicamente feitos em uma escala industrial por hidrólise dos óxidos de alquileno correspondentes, que são os produtos de oxidação de etileno e propileno produzidos a partir de combustíveis fósseis.

[003] Nos últimos anos, maiores esforços focaram em produzir produtos químicos, incluindo glicóis, a partir de matérias-primas renováveis, tais como materiais à base de açúcar. A conversão de açúcares em glicóis pode ser vista como um uso eficiente dos materiais de partida em que os átomos de oxigênio permanecem intactos no produto desejado.

[004] Métodos atuais para a conversão de sacarídeos em açúcares giram em torno de um processo de hidrogenação/hidrogenólise conforme descrito em Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510-8513.

[005] O documento nº WO 2015/028398 descreve um processo contínuo para a conversão de uma matéria-prima que contém sacarídeo em glicóis. Nesse processo, a matéria-prima que contém sacarídeo é colocada em contato em um reator com uma composição catalisadora que compreende pelo menos dois componentes catalíticos ativos que compreendem, como um primeiro componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de metais de transição dos grupos 8, 9 ou 10 ou compostos dos mesmos, com capacidades de hidrogenação catalítica; e, como um segundo componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados

a partir de tungstênio, molibdênio e compostos e complexos dos mesmos.

[006] Um objetivo importante nessa área é a provisão de um processo que seja de alto rendimento em produtos desejáveis, tais como monoetilenoglicol (MEG) e monopropilenoglicol (MPG), e que possa ser sustentado com tais rendimentos ao longo do tempo.

[007] No entanto, os presentes inventores constataram que, ao usar catalisadores conhecidos na técnica, tais como aqueles ensinados no documento nº WO 2015/028398, para a hidrogenação/ hidrogenólise de matéria-prima que contém sacarídeo que compreende amido, a desativação de catalisador significativa ocorreu ao longo do tempo.

[008] O manuseio de matérias-primas que contêm sacarídeo que compreendem amido também é complicado. Amido é insolúvel em água e é tipicamente alimentado como uma pasta fluida em água ao reator. Pastas fluidas de amido podem ser alimentadas em vaso atmosférico em teores de sólido até 50%. No entanto, para evitar congelamento e outros problemas de manuseio, pastas fluidas que contêm mais que cerca de 20% em peso de amido em água em um reator quente e pressurizado são evitadas.

[009] Seria vantajoso fornecer um processo para a preparação de glicóis a partir de matérias-primas que contêm sacarídeo que compreendem amido no qual a desativação de catalisador é reduzida ou evitada. Também seria vantajoso ter capacidade para fornecer uma alimentação mais concentrada ao reator de hidrogenação/hidrogenólise do que é tipicamente possível ao usar um amido em pasta fluida de água.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[010] Consequentemente, a presente invenção fornece um processo para a produção de glicóis que compreende as etapas de:

(a) fornecer uma matéria-prima que compreende amido;

(b) submeter a dita matéria-prima a uma reação de hidrólise na presença de água para fornecer um produto de hidrólise líquido que compreende água e glicose e dímeros, trímeros e oligômeros da mesma;

(c) submeter o dito produto de hidrólise líquido a uma série de etapas de purificação que compreendem uma ou mais etapas de filtração e uma ou mais etapas de adsorção, para produzir uma corrente de matéria-prima pré-tratada; e

(d) colocar em contato a corrente de matéria-prima pré-tratada com o hidrogênio na presença de uma composição catalisadora que compreende pelo menos dois componentes catalíticos ativos, sendo que os ditos componentes catalisadores ativos compreendem, como um primeiro componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de metais de transição dos grupos 8, 9 ou 10 ou compostos dos mesmos, com capacidades de hidrogenação catalítica; e, como um segundo componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de tungstênio, molibdênio, lantânio, estanho ou compostos ou complexos dos mesmos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[011] A presente invenção refere-se aos processos de hidrogenação/ hidrogenólise para a produção de etilenoglicol e propilenoglicol, nos quais a matéria-prima para a dita reação, que é uma matéria-prima que contém sacarídeo que compreende amido, é pré-tratada de modo a reduzir o teor de impureza da dita matéria-prima. A matéria-prima tratada é, então, submetida à hidrogenação/ hidrogenólise na presença de uma composição catalisadora. O processo inventivo permite que as reações de hidrogenação/hidrogenólise sejam conduzidas enquanto se minimiza qualquer desativação das composições catalisadoras usadas para isso.

[012] Os presentes inventores constataram surpreendentemente que as quantidades de etilenoglicol e propilenoglicol rendidas pelos processos de hidrogenação/hidrogenólise conhecidos são reduzidas ao longo do tempo, devido à desati-

vação das composições catalíticas. É postulado, sem desejar estar vinculado por nenhuma teoria, que tal desativação seja, pelo menos em parte, provocada pela presença de impurezas. Tais impurezas incluem enxofre, nitrogênio, fósforo, cloreto e compostos que contêm esses elementos nas matérias-primas que contêm sacarídeo, em particular compostos que contêm enxofre.

[013] A matéria-prima que contém sacarídeo para o dito processo compreende amido. Também pode compreender um ou mais sacarídeos adicionais selecionados a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Exemplos de outros polissacarídeos adequados incluem celulose, hemiceluloses, glicogênio, quitina e misturas dos mesmos.

[014] Amido é um polissacarídeo que compreende um grande número de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas. As unidades de glicose estão presentes como moléculas de amilose, que são tipicamente lineares, e moléculas de amilopectina, que são ramificadas e estão presentes em ambas as formas cristalina e amorfa. Amilose é formada dentro de amilopectina por “sintase de amido ligada ao grânulo” (GBSS) ligada à amilopectina. Tal material e outras impurezas estão, portanto, ligadas dentro de um grânulo de amido e não podem ser removidos por simples etapas de lavagem.

[015] A matéria-prima que contém sacarídeo que compreende amido pode ser derivada de grãos, tais como milho, trigo, painço, aveia, centeio, sorgo, cevada ou trigo sarraceno, a partir de arroz, de grãos de leguminosas, tais como soja, ervilha, grão de bico ou lentilha, de bananas e/ou de vegetais de raiz, tais como batata, inhame, batata doce, mandioca e beterraba, ou quaisquer combinações dos mesmos. Uma fonte preferencial de matéria-prima que contém sacarídeo que compreende amido é milho.

[016] No processo da presente invenção, a matéria-prima que contém sacarídeo que compreende amido é submetida a uma reação de hidrólise na presença de

água para fornecer um produto de hidrólise líquido que compreende água e glicose e dímeros, trímeros e oligômeros da mesma. Qualquer processo de hidrólise adequado, por exemplo, hidrólise catalisada por ácido, pode ser aplicado. Em uma modalidade preferencial, hidrólise enzimática é usada.

[017] Diversas etapas pré-hidrólise podem ser aplicadas à matéria-prima inicial. Essas incluem, porém, sem limitação, dimensionamento, secagem, mistura, trituração, lavagem, desidratação, remoção de sólidos, imersão, moagem, vaporização e pré-aquecimento.

[018] Hidrólise enzimática pode ser tipicamente conduzida na presença de uma ou mais enzimas amilase. Temperaturas adequadas estão na faixa de 60 a 120 °C, preferencialmente na faixa de 70 a 100 °C, mais preferencialmente na faixa de 75 a 90 °C. Em uma modalidade preferencial, a matéria-prima que contém sacarídeo que compreende amido é fornecida à reação de hidrólise em água. Preferencialmente, a matéria-prima que contém sacarídeo que compreende amido constitui pelo menos 20% em peso, mais preferencialmente pelo menos 30% em peso, preferencialmente no máximo 50% em peso da alimentação para a reação de hidrólise.

[019] A etapa de hidrólise resulta em um produto de hidrólise líquido. O dito produto de hidrólise líquido compreende glicose e dímeros, trímeros e oligômeros da mesma em água.

[020] O produto de hidrólise líquido é, então, submetido a uma série de etapas de purificação para produzir uma corrente de matéria-prima pré-tratada. As ditas etapas de purificação compreendem uma ou mais etapas de filtração e uma ou mais etapas de adsorção e também podem compreender outras etapas adequadas para remover impurezas de uma corrente de líquido. Por exemplo, tratamento com carbono ativo e/ou tratamento com resinas de troca iônica podem ser usados.

[021] Em uma modalidade preferencial, o produto de hidrólise líquido é filtrado, então, submetido ao tratamento com carbono ativo e, então, subsequentemente

passado por um leito de resina de troca iônica. Resinas de troca iônica adequadas para uso em tal processo incluem resinas de troca catiônica e resinas de troca aniônica. Em uma modalidade preferencial, uma resina de troca catiônica e uma resina de troca aniônica são usadas sequencialmente.

[022] Resinas de troca iônica comercialmente disponíveis adequadas incluem aquelas que compreendem copolímeros de poliacrilato ou estireno-divinilbenzeno como cadeias principais poliméricas. Resinas com cadeias principais poliméricas à base de sílica, tais como polissiloxanos, e resinas que incorporam monômeros de vinilpiridina em suas cadeias principais poliméricas também podem ser usadas. Resinas de troca aniônica comercialmente disponíveis adequadas para o processo da presente invenção incluem, porém, sem limitação, Lewatit 500 KR (Lewatit é uma marca comercial), Amberlite IRA-900, Amberlite IRA-458 (Amberlite é uma marca comercial), Amberjet 4200, Amberjet 4400 (Amberjet é uma marca comercial), DOWEX 1x16 (DOWEX é uma marca comercial), Reillex HPQ (Reillex é uma marca comercial), Marathon-A, Marathon-MSA (Marathon é uma marca comercial) e DELOXAN AMP (DELOXAN é uma marca comercial).

[023] Resinas de troca catiônica adequadas podem ser do tipo sulfônica. Exemplos comercialmente disponíveis são aqueles conhecidos pelas marcas comerciais AMBERLYST 15, AMBERJET 1500H, AMBERJET 1200H, DOWEX MSC-1, DOWEX 50W, DIANON SK1B, LEWATIT VP OC 1812, LEWATIT S 100 MB e LEWATIT S 100 G1.

[024] A corrente de matéria-prima pré-tratada tem preferencialmente uma concentração de enxofre de não mais que 5 ppm-p, preferencialmente não mais que 1 ppm-p, mais preferencialmente não mais que 0,5 ppm-p, com base na corrente total.

[025] A corrente de matéria-prima pré-tratada tem preferencialmente uma concentração de nitrogênio de não mais que 150 ppm-p, preferencialmente não mais

que 30 ppm-p, mais preferencialmente não mais que 10 ppm-p, com base na corrente total.

[026] A corrente de matéria-prima pré-tratada tem preferencialmente uma concentração de fósforo de não mais que 25 ppm-p, preferencialmente não mais que 5 ppm-p, mais preferencialmente não mais que 2 ppm-p, com base na corrente total.

[027] A corrente de matéria-prima pré-tratada tem preferencialmente uma concentração de cloreto de não mais que 5 ppm-p, preferencialmente não mais que 1 ppm-p, mais preferencialmente não mais que 0,5 ppm-p, com base na corrente total.

[028] A corrente de matéria-prima pré-tratada é colocada em contato com o hidrogênio na presença de uma composição catalisadora que compreende pelo menos dois componentes catalíticos ativos, sendo que os ditos componentes catalisadores ativos compreendem, como um primeiro componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de metais de transição dos grupos 8, 9 ou 10 ou compostos dos mesmos, com capacidades de hidrogenação catalítica; e, como um segundo componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de tungstênio, molibdênio, lantânio, estanho e compostos e complexos dos mesmos.

[029] A presente invenção tem a vantagem adicional sobre diversos métodos da técnica anterior em fornecer uma matéria-prima líquida para essa reação. O líquido é mais fácil de manusear do que uma pasta fluida e pode ser alimentado em concentrações mais elevadas de sacarídeo em água ao reator.

[030] Preferencialmente, a corrente de matéria-prima tratada é colocada em contato com o hidrogênio também na presença de um solvente. O solvente pode ser água ou um álcool ou poliálcool C_1-C_6 ou misturas dos mesmos. Álcoois C_1-C_6 preferenciais incluem metanol, etanol, 1-propanol e isopropanol. Poliálcoois de uso incluem glicóis, particularmente produtos da reação de hidrogenação/hidrogenólise, glicerol, eritritol, treitol, sorbitol e misturas dos mesmos. Preferencialmente, o solvente é

água. Solvente adicional também pode ser adicionado ao reator ou reatores em uma corrente de alimentação separada ou pode ser adicionado à corrente de matéria-prima tratada antes da mesma entrar no reator. O dito solvente também é, adequadamente, água ou um álcool ou poliálcoois C_1-C_6 ou misturas dos mesmos. Álcoois C_1-C_6 preferenciais incluem metanol, etanol, 1-propanol e isopropanol. Poliálcoois de uso incluem glicóis, particularmente produtos da reação de hidrogenação/hidrogenólise, glicerol, eritritol, treitol, sorbitol e misturas dos mesmos. Preferencialmente, ambos os solventes são os mesmos. Mais preferencialmente, ambos os solventes compreendem água. Com máxima preferência, ambos os solventes são água.

[031] A corrente de matéria-prima tratada pode ser colocada em contato com hidrogênio na presença de uma composição catalisadora em um ou mais reatores em paralelo ou em série.

[032] A composição catalisadora e os componentes contidos na mesma podem ser heterogêneos ou homogêneos com relação ao solvente ou solventes presentes nos reatores durante o processo da presente invenção.

[033] A composição catalisadora também pode conter ambos componentes heterogêneos e homogêneos.

[034] Dependendo do estado físico da composição catalisadora e quaisquer componentes contidos na mesma, os mesmos podem ser pré-carregados nos reatores ou, se estiverem na forma líquida ou presentes como uma solução ou pasta fluida em um solvente, os mesmos podem ser alimentados no reator conforme exigido de uma maneira contínua ou descontínua durante o processo da presente invenção.

[035] A composição catalisadora compreende pelo menos dois componentes catalíticos ativos que compreendem, como um primeiro componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de metais de transição dos grupos 8, 9 ou 10 ou compostos dos mesmos, com capacidades de hidrogenação catalítica; e,

como um segundo componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de tungstênio, molibdênio lantânio, estanho ou compostos ou complexos dos mesmos.

[036] Preferencialmente, o primeiro componente catalisador ativo consiste em um ou mais dentre o grupo selecionado a partir de ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, irídio e platina. Esse componente pode estar presente na forma elementar ou como um composto. Também é adequado que esse componente esteja presente em combinação química com um ou mais outros ingredientes no sistema catalisador. É exigido que o primeiro componente catalisador ativo tenha capacidades de hidrogenação catalítica e tenha capacidade para catalisar a hidrogenação de material presente no reator.

[037] Preferencialmente, o segundo componente catalisador ativo compreende um ou mais compostos, complexos ou materiais elementares que compreendem tungstênio, molibdênio, lantânio ou estanho. Mais preferencialmente, o segundo componente catalisador ativo compreende um ou mais materiais selecionados a partir da lista que consiste em ácido túngstico, ácido molíbdico, tungstato de amônio, metatungstato de amônio, paratungstato de amônio, compostos de tungstato que compreendem pelo menos um elemento do Grupo I ou II, compostos de metatungstato que compreendem pelo menos um elemento do Grupo I ou II, compostos de paratungstato que compreendem pelo menos um elemento do Grupo I ou II, compostos heteropoli de tungstênio, compostos heteropoli de molibdênio, óxidos de tungstênio, óxidos de molibdênio e combinações dos mesmos. O componente de metal está adequadamente em uma forma diferente de um carboneto, nitreto ou fosfito. Preferencialmente, o segundo componente catalisador ativo compreende um ou mais compostos, complexos ou materiais elementares selecionados a partir daqueles que contêm tungstênio ou molibdênio.

[038] Preferencialmente, pelo menos um dos componentes catalisadores ati-

vos é sustentado em um suporte sólido. Nessa modalidade, qualquer outro componente catalisador ativo pode estar presente seja na forma heterogênea ou homogênea. O dito qualquer outro componente catalisador ativo também pode ser sustentado em um suporte sólido. Em uma modalidade da invenção, o primeiro componente catalisador ativo é sustentado em um suporte sólido e o segundo componente catalisador ativo é sustentado em um segundo suporte sólido que pode compreender o mesmo material ou material diferente. Em outra modalidade, ambos os componentes catalisadores ativos são sustentados em um suporte sólido.

[039] Os suportes sólidos podem estar na forma de um pó ou na forma de formatos regulares ou irregulares, tais como esferas, extrudados, pílulas, pelotas, tabletes, estruturas monolíticas. Alternativamente, os suportes sólidos podem estar presentes como revestimentos de superfície, por exemplo, nas superfícies de tubos ou trocadores de calor. Materiais de suporte sólido adequados são aqueles conhecidos pela pessoa versada e incluem, porém, sem limitação, aluminas, sílicas, óxido de zircônio, óxido de magnésio, óxido de zinco, óxido de titânio, carbono, carbono ativado, zeólitos, argilas, alumina de sílica e misturas dos mesmos.

[040] Adequadamente, a razão de peso do primeiro componente catalisador ativo para o segundo componente catalisador ativo está na faixa de 0,02:1 a 3.000:1, preferencialmente na faixa de 0,1:1 a 100:1, com base no peso de metal presente em cada componente. A razão de peso dos componentes catalisadores ativos pode ser variada entre o primeiro e o segundo reatores, e pode ser vantajoso alterar a composição dos sistemas catalisadores entre os reatores para adequar as correntes de alimentação diferentes fornecidas a cada reator.

[041] A razão de peso do primeiro componente catalisador ativo (com base na quantidade de metal no dito componente) para açúcar está adequadamente na faixa de 1:100 a 1:1.000. A razão de peso do segundo componente catalisador ativo (com base na quantidade de metal no dito componente) para açúcar está adequa-

damente na faixa de 1:10 a 1:100.

[042] Caso mais de um reator seja usado em série, uma composição catalisadora pode estar opcionalmente presente no segundo reator e em quaisquer reatores subsequentes. Caso uma composição catalisadora esteja presente no segundo reator e em qualquer reator subsequente, a composição catalisadora usada em cada um dos reatores pode ser a mesma ou diferente. Condições de reação adequadas, particularmente temperatura e pressão, podem ser variadas entre os reatores se mais de um reator for usado.

[043] A temperatura de reação na qual a corrente de matéria-prima tratada é colocada em contato com hidrogênio na presença da composição catalisadora descrita no presente documento é adequadamente de pelo menos 130 °C, preferencialmente pelo menos 150 °C, mais preferencialmente pelo menos 170 °C, com máxima preferência pelo menos 190 °C. A temperatura no reator é adequadamente de no máximo 300 °C, preferencialmente no máximo 280 °C, mais preferencialmente no máximo 270 °C, ainda mais preferencialmente no máximo 250 °C. Preferencialmente, o reator é aquecido a uma temperatura dentro desses limites antes da adição de qualquer material de partida e é mantido em tal temperatura na medida em que a reação avança.

[044] A pressão no reator ou reatores na qual a corrente de matéria-prima tratada é colocada em contato com hidrogênio na presença da composição catalisadora descrita no presente documento é adequadamente de pelo menos 1 MPa, preferencialmente pelo menos 2 MPa, mais preferencialmente pelo menos 3 MPa. A pressão no reator é adequadamente de no máximo 15 MPa, preferencialmente no máximo 12 MPa, mais preferencialmente no máximo 10 MPa, com máxima preferência no máximo 8 MPa. Preferencialmente, o reator é pressurizado a uma pressão dentro desses limites por adição de hidrogênio antes da adição de qualquer material de partida e é mantido em tal pressão na medida em que a reação avança por adi-

ção contínua de hidrogênio.

[045] Pode ser vantajoso variar as condições, por exemplo, a temperatura e a pressão, entre o primeiro reator e quaisquer reatores subsequentes. Isso pode resultar em um processo mais personalizado para se adequar aos constituintes diferentes das alimentações fornecidas a cada reator.

[046] O processo da presente invenção ocorre na presença de hidrogênio. Preferencialmente, o processo da presente reação ocorre na ausência de ar ou oxigênio. De modo a obter isso, é preferencial que a atmosfera no reator seja evacuada e substituída por um gás inerte, tal como nitrogênio, e, então, por hidrogênio repetidamente, após carregamento de qualquer conteúdo de reator inicial, antes da reação começar.

[047] Reatores adequados para serem usados no processo da presente invenção incluem reatores de tanque agitado, reatores de pasta fluida, reatores de leito fluidizado borbulhante, reatores de fluxo de jato, reatores mecanicamente agitados, colunas de bolha, tais como colunas de bolha de pasta fluida, e reatores de circuito de reciclo externo. O uso desses reatores permite a diluição da matéria-prima e intermediários de reação a um ponto que fornece altos graus de seletividade ao produto de glicol desejado (principalmente etilenoglicol e propilenoglicol), tal como através de mistura por refluxo eficaz.

[048] O tempo de permanência no reator é adequadamente de pelo menos 1 minuto, preferencialmente pelo menos 2 minutos, mais preferencialmente pelo menos 5 minutos. Adequadamente, o tempo de permanência no reator é de não mais que 5 horas, preferencialmente não mais que 2 horas, mais preferencialmente não mais que 1 hora.

[049] A presente invenção é ilustrada adicionalmente nos exemplos a seguir.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1 (INVENTIVO)

[050] Um autoclave de 100 ml Hastelloy C22 (Premex), equipado com um agitador de gás de haste oca, foi carregado com 2,5 g de níquel Raney 2800 (Aldrich). Um volume de líquido constante de 50 ml de retenção líquida foi mantido por controle de nível. Uma corrente de alimentação composta de 9,3% em peso (definida como equivalência de glicose) de xarope de milho (Golden Barrel, DE-42, comercialmente disponível, teor de enxofre < 3 ppm-p S, 5,3 ppm Cl), 3.800 ppm-p de metatungstato de sódio (Aldrich), 2.300 ppm-p de NaHCO3 (Aldrich) como um tampão, todos dissolvidos em água, foi dosada a uma taxa de fluxo constante de 44,4 ml/h. Xarope de milho desse tipo é produzido por uma reação de hidrólise e etapas de purificação subsequentes (filtração e adsorção). Isso é claramente indicado pelos teores de impurezas determinados. Hidrogênio foi alimentado a uma taxa de 3 litros STP/h. A temperatura e a pressão total foram mantidas a 230 °C e 10 MPa (100 barg), respectivamente, e uma taxa de agitação de 1.300 rpm foi aplicada. A corrente de produto foi analisada por cromatografia gasosa, aplicando uma coluna CPSil-5. Os rendimentos dos produtos principais monoetilenoglicol (MEG), monopropilenoglicol (MPG), hidroxiacetona (HA), 1,2-butanodiol (1,2-BDO) e 1-hidroxi-2-butanona (1H2BO) são dados na Tabela 1. Os rendimentos são definidos como o produto de peso recuperado dividido por peso de glicose vezes 100%. Ao ignorar tempo = 0 horas, o rendimento médio de MEG é de 33,7% em p/p e constante sem declínio significativo em rendimento durante o tempo.

EXEMPLO 2 (NÃO DA INVENÇÃO)

[051] 130 mg de níquel Raney 2800 (Aldrich) e 74,92 ml de água desmineralizada foram carregados em um autoclave de 250 ml Hastelloy C22 (Premex), equipado com um agitador de gás de haste oca. O autoclave foi fechado, o tampão de gás foi substituído por nitrogênio e, então, hidrogênio. O autoclave foi, então, pressurizado a 3,5 MPa (35 barg) e aquecido a 195 °C em 45 minutos. Então, 24,71 ml de solução de glicose (Merck) a 4,056% em p/p, que contém 50 mg de metatungstato

de sódio (Aldrich), foram alimentados a uma taxa de 5 ml/min por meio de uma bomba de HPLC (LabAlliance, Série III 301SFT01). A pressão final foi ajustada para 8,0 MPa (80 barg) e a mistura foi agitada a 1.200 rpm por 75 minutos. O reator foi resfriado a 30 °C, despressurizado e descarregado. A amostra de produto foi filtrada em um filtro de 0,45 mícron e analisada por cromatografia gasosa, aplicando uma coluna CPSil-5. Os rendimentos dos produtos principais monoetilenoglicol (MEG), monopropilenoglicol (MPG), hidroxiacetona (HA), 1,2-butanodiol (1,2-BDO) e 1-hidroxi-2-butanona (1H2BO) são dados na Tabela 3. Os rendimentos são definidos como o produto de peso recuperado dividido por peso de glicose vezes 100%.

EXEMPLO 3 (COMPARATIVO)

[052] Um experimento comparável ao Exemplo 2 (comparativo) foi executado, com quantidades indicadas na Tabela 2, exceto que 4,7 mg de metionina (Merck), que corresponde a 10 ppm-p de líquido total à base de S após adição, foram adicionados antes do fechamento do autoclave. Os rendimentos dos produtos principais são dados na Tabela 3. A desativação de catalisador grave é aparente, visto que rendimentos de glicol inferiores são baixos e rendimentos dos intermediários de hidroxil-cetona correspondentes são elevados.

EXEMPLO 4 (NÃO DA INVENÇÃO)

[053] Um experimento subsequente foi executado, comparável ao Exemplo 2 (comparativo), com quantidades como as dadas na Tabela 2, para validar o desempenho do autoclave após exposição ao enxofre no Exemplo 3 (comparativo). Os rendimentos dos produtos principais são dados na Tabela 3, que indica um rendimento levemente inferior em comparação com o Exemplo 2 (comparativo), porém, dentro do erro experimental. Leve deterioração do rendimento de produto é aparente, com relação ao Exemplo 2 (comparativo), possivelmente devido ao efeito de alguma parte de enxofre residual, embora o erro experimental também possa explicar parte do desvio.

EXEMPLO 5 (COMPARATIVO)

[054] Um experimento foi executado conforme dado no Exemplo 2 (comparativo), com quantidades como as dadas na Tabela 2, exceto que 3,8 mg de cisteína (Amresco) no total, que corresponde a 10 ppm-p de líquido total à base de S após adição, foram adicionados juntamente com a solução de glicose. Os rendimentos dos produtos principais são dados na Tabela 3. A desativação de catalisador grave é aparente, dados os rendimentos de glicol inferiores e rendimentos mais elevados das hidroxil-cetonas correspondentes.

EXEMPLO 6 (COMPARATIVO)

[055] Um experimento foi executado conforme dado no Exemplo 2 (comparativo), com quantidades como as dadas na Tabela 2, exceto que 4,7 mg de metionina (Merck) no total, que corresponde a 10 ppm-p de líquido total à base de S após adição, foram adicionados juntamente com a solução de glicose. Os rendimentos dos produtos principais são dados na Tabela 3. A desativação de catalisador grave é aparente, dados os rendimentos de glicol inferiores e rendimentos mais elevados das hidroxil-cetonas correspondentes.

EXEMPLO 7 (NÃO DA INVENÇÃO)

[056] Um experimento foi executado como dado no Exemplo 2 (comparativo), com quantidades como as dadas na Tabela 2, para validar o desempenho do autoclave após exposição ao enxofre nos Exemplos 5 e 6 (comparativos). Os rendimentos dos produtos principais são dados na Tabela 3, que indica um rendimento levemente inferior em comparação com o Exemplo 2 (comparativo), porém, dentro do erro experimental. Nenhuma deterioração do rendimento de produto é aparente, com relação ao Exemplo 4 (comparativo).

[057] Em resumo, o sistema catalisador aplicado nos Exemplos Comparativos 3, 5 e 6 é desativado, o que resulta em rendimentos de produto abaixo de 10% em peso de MEG (base de 100% em peso de glicose) a um nível de 10 ppm-p de S

em cerca de 100 g de líquido na presença de 111 a 144 mg de Ni Raney. Isso corresponde a uma razão entre enxofre e catalisador de cerca de 8 gramas de enxofre por 1 kg de níquel Raney.

TABELA 1 – RENDIMENTOS DE PRODUTO, EXEMPLO 1

Tempo de Execução	MEG	MPG	HA	1,2BDO	1H2BO	Total
(h)	% (p/p)	% (p/p)	% (p/p)	% (p/p)	% (p/p)	% (p/p)
0	28,9	5,2	0,1	2,3	0,1	36,7
3	33,7	5,3	0,1	3,2	0,1	42,4
6	33,9	5,4	0,1	3,6	0,1	43,1
9	31,9	5,7	0,1	4,2	0,2	42,1
12	33,6	6,2	0,2	4,9	0,2	45,1
15	33,9	6,1	0,2	5,0	0,2	45,4
18	35,9	6,4	0,2	5,5	0,2	48,1
21	33,2	7,1	0,2	4,8	0,2	45,5

TABELA 2 - ENTRADA DE ALIMENTAÇÃO, EXEMPLOS COMPARATIVOS

	W (mg)	Ni (mg)	Água (g)	Aminoácido	Método de adição	Concentração de glicose (% em p/p)	Volume adicionado (g)	Concentração final de glicose (% em p/p)
2	50	130	74,92	-		4,06	24,71	1,01
3	50	121	74,85	Metionina	Pré-carregado	4,13	23,66	0,99
4	50	131	75,87	-		4,13	24,98	1,06

5	50	144	74,82	Cisteína	Alimentado com glicose	4,13	24,89	1,03
6	50	111	74,98	Metionina	Alimentado com glicose	4,13	25,20	1,04
7	50	120	74,74	-		4,13	24,86	1,03

TABELA 3 - RENDIMENTOS DE PRODUTOS, EXEMPLOS COMPARATIVOS

	MEG % (p/p)	MPG % (p/p)	HA % (p/p)	1,2BDO % (p/p)	1H2BO % (p/p)	Total % (p/p)
2	31,3	3,8	3,5	2,2	4,0	44,6
3	2,7	0,4	8,9	0,2	8,9	21,0
4	27,4	1,9	1,8	1,1	2,0	34,2
5	9,8	0,7	7,4	0,4	7,2	25,5
6	2,8	0,4	8,5	0,2	8,7	20,6
7	29,5	2,0	1,9	1,1	2,2	36,6

[058] Os Exemplos demonstram claramente os níveis de rendimento esperados na conversão de glicose em MEG e outros glicóis. Esse rendimento é rapidamente afetado pela presença do tipo de enxofre ligado ao aminoácido presente em amido. O Exemplo 1 (da invenção) demonstra que o processo da presente invenção permite a conversão de matérias-primas à base de amido em MEG e outros glicóis sem a desativação de catalisador observada quando altos níveis de impurezas de enxofre estão presentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de glicóis **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) fornecer uma matéria-prima que compreende amido;

(b) submeter a dita matéria-prima a uma reação de hidrólise na presença de água para fornecer um produto de hidrólise líquido que compreende água e glicose e dímeros, trímeros e oligômeros da mesma;

(c) submeter o dito produto de hidrólise líquido a uma série de etapas de purificação que compreendem uma ou mais etapas de filtração e uma ou mais etapas de adsorção, até uma corrente de matéria-prima pré-tratada possuindo um teor de enxofre inferior a 5 ppm-p ser produzida; e

(d) colocar em contato a corrente de matéria-prima pré-tratada com o hidrogênio na presença de uma composição catalisadora que compreende pelo menos dois componentes catalíticos ativos, sendo que os ditos componentes catalisadores ativos compreendem, como um primeiro componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de metais de transição dos grupos 8, 9 ou 10 ou compostos dos mesmos, com capacidades de hidrogenação catalítica; e, como um segundo componente catalisador ativo, um ou mais materiais selecionados a partir de tungstênio, molibdênio, lantânio, estanho ou compostos ou complexos dos mesmos.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a reação de hidrólise compreende uma reação de hidrólise enzimática.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a reação de hidrólise enzimática é conduzida na presença de uma ou mais amilases a uma temperatura na faixa de 60 a 120 °C.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as etapas de adsorção compreendem tratamen-

to com carbono ativo.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as etapas de adsorção compreendem tratamento com uma ou mais resinas de troca iônica, selecionadas a partir de resinas de troca catiônica e resinas de troca aniônica.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma ou mais etapas de filtragem e uma ou mais etapas de adsorção continuam até que a corrente de matéria-prima pré-tratada tenha um teor de fósforo inferior a 25 ppm-p.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma ou mais etapas de filtragem e uma ou mais etapas de adsorção continuam até que a corrente de matéria-prima pré-tratada tenha um teor de nitrogênio inferior a 150 ppm-p.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma ou mais etapas de filtragem e uma ou mais etapas de adsorção continuam até que a corrente de matéria-prima pré-tratada tenha um teor de cloreto inferior a 5 ppm-p.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os glicóis compreendem monoetilenoglicol e monoproprilenoglicol.