



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

(11) BR 112017008369-8 B1



(22) Data do Depósito: 02/10/2015

(45) Data de Concessão: 22/02/2022

(54) Título: PROCESSO PARA REMOÇÃO DE ÁGUA IN SITU DE UMA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO OXIDATIVA USANDO UM SISTEMA DE REATOR-DESTILAÇÃO ACOPLADO

(51) Int.Cl.: C07C 67/39; C07C 69/54.

(30) Prioridade Unionista: 31/10/2014 US US62/073,321.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC; ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): ZUBIN B. KUVADIA; KIRK W. LIMBACH; DMITRI A. KRAPCHETOV; MARK A. SILVANO.

(86) Pedido PCT: PCT US2015053678 de 02/10/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/069200 de 06/05/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/04/2017

(57) Resumo: Um processo para remover continuamente água in situ de uma reação de esterificação oxidativa inclui (a) realizar uma primeira reação de esterificação oxidativa num primeiro reator ou zona de reação, em que o número total de reatores ou zonas de reação é de n e n é pelo menos de 2; (b) remover uma corrente de produto bruto do primeiro reator ou zona de reação; (c) introduzir a corrente de produto bruto numa coluna de destilação para gerar uma corrente aérea de coluna e uma corrente de fundo de coluna; (d) passar pelo menos uma porção da corrente de fundo de coluna para a zona de recuperação do produto; e (e) passar pelo menos uma porção da corrente aérea de coluna para um reator ou zona de reação subsequente; e (f) repetir as etapas (a) a (e) para cada reator ou zona de reação subsequente de modo que o número de colunas de destilação menor que n e em que a pelo menos uma porção da corrente aérea de coluna contenha menos de 1% em peso (% em peso) de água com base no peso total da pelo menos uma porção da corrente aérea de coluna.

**PROCESSO PARA REMOÇÃO DE ÁGUA IN SITU DE UMA REAÇÃO DE
ESTERIFICAÇÃO OXIDATIVA USANDO UM SISTEMA DE REATOR-DESTILAÇÃO
ACOPLADO**

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0001] O metil metacrilato (MMA) é um importante produto químico utilizado como material de partida na produção de vários produtos, incluindo, entre outras coisas, plásticos acrílicos. Um método econômico para produzir MMA começa com a conversão de etileno em propionaldeído, seguido por condensação para formar metacroleína (MAL) e subsequente esterificação oxidativa para formar MMA, com água produzida como um subproduto durante a esterificação oxidativa. Para a esterificação oxidativa, o MAL é feito reagir com oxigênio molecular em um álcool (tal como metanol) tipicamente na presença de um catalisador contendo Pd.

[0002] Acredita-se que a água produzida no reator durante a esterificação oxidativa de metacroleína em MMA tem um efeito prejudicial na conversão e seletividade interagindo com o catalisador contendo Pd utilizado na reação de esterificação oxidativa, como indicado em US 6.107.515. Parte da água produzida compete com o metanol para reagir com o MAL, afetando assim a seletividade. Além disso, a água tem uma tendência para se adsorver no local ativo do catalisador, reduzindo assim a taxa de reação à medida que a concentração de água aumenta (conversão reduzida). Estudos recentes sobre suportes de catalisador de copolímero de estireno-divinilbenzeno poroso (material hidrofóbico com grande área de superfície) para esterificação oxidativa de MAL também sugerem que a remoção de água pode ser crítica para o desempenho do reator de esterificação oxidativa. (Ver, Wang, B., et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 379(0),

págs. 322-326; e Wang B. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51(10), págs. 3932-3938.)

[0003] Para remover a água da reação de esterificação oxidativa, os métodos publicados, tais como os descritos em US 6.107.515, utilizam membranas para remover continuamente água do sistema de reação. No entanto, as membranas não são práticas devido a baixos fluxos de separação (devido a baixas concentrações e temperaturas de alimentação) e áreas de membrana extremamente elevadas que seriam necessárias. A remoção contínua de água por membranas hidrofílicas é assim mais adequada para reatores de pequeno volume e não para escala comercial.

[0004] É desejável desenvolver um processo para a produção comercial de MMA pela esterificação oxidativa de MAL em que a água é continuamente removida da reação *in situ*.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0005] Em uma modalidade, um processo para remover continuamente água *in situ* de uma reação de esterificação oxidativa inclui: (a) conduzir uma primeira reação de esterificação oxidativa em um primeiro reator ou zona de reação, em que o número total de reatores ou zonas de reação é n e n é de pelo menos 2; (b) remover uma corrente de produto bruto do primeiro reator ou zona de reação; (c) introduzir a corrente de produto bruto em uma coluna de destilação para gerar uma corrente aérea de coluna e uma corrente de fundo de coluna; (d) passar pelo menos uma porção da corrente de fundo das colunas para a zona de recuperação de produto; e (e) passar pelo menos uma porção da corrente aérea da coluna para um reator subsequente ou zona de reação; e (f) repetir as etapas (a) a (e) para cada reator ou zona de reação subsequente, de modo que o número de colunas de destilação seja menor que n , e em que a pelo menos uma uma porção da corrente aérea da coluna

contenha menos de 1% em peso (% em peso) de água com base no peso total da pelo menos uma porção da corrente aérea da coluna.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0006] A FIG. 1 ilustra uma configuração de reator/coluna de destilação com 2 reatores e 1 coluna de destilação.

[0007] A FIG. 2 ilustra uma configuração de reator/coluna de destilação exemplar com 3 reatores e 2 colunas de destilação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0008] Tal como aqui utilizado, "um," "uma," "o/a", "pelo menos um/uma" e "um/uma ou mais" são utilizados permutavelmente. Os termos "compreende", "inclui" e suas variações não têm um significado limitativo, onde estes termos aparecem na descrição e nas reivindicações. Assim, por exemplo, uma composição aquosa que inclui partículas de "um" polímero hidrofóbico pode ser interpretada como significando que a composição inclui partículas de "um ou mais" polímeros hidrofóbicos.

[0009] Também aqui, as recitações de faixas numéricas por pontos finais inclui todos os números compreendidos nessa faixa (por exemplo, 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Deve ser entendido, de acordo com o que um especialista na técnica entenderia, que uma faixa numérica pretende incluir e suportar todas as subfaixas possíveis que estão incluídas nesta faixa. Por exemplo, a faixa de 1 a 100 destina-se a transportar de 1,01 para 100, de 1 a 99,99, de 1,01 a 99,99, de 40 a 60, de 1 a 55, etc. Para faixas que contêm valores explícitos (por exemplo, 1 ou 2 ou 3 a 5 ou 6, ou 7) qualquer subfaixa entre quaisquer dois valores explícitos está incluída (por exemplo, 1 a 2; 2 a 6; 5 a 7; 3 a 7; 5 a 6; etc.).

[0010] Também aqui, as recitações de faixas numéricas e/ou valores numéricos, incluindo tais recitações nas reivindicações,

podem ser lidas para incluir o termo "cerca de". Em tais casos, o termo "cerca" se refere a faixas numéricas e/ou valores numéricos que são substancialmente os mesmos que os aqui citados.

[0011] Tal como aqui utilizado, a utilização do termo "(met)" seguido por outro termo, tal como acrilato se refere tanto a acrilatos como a metacrilatos. Por exemplo, o termo "(met)acrilato" se refere a acrilato ou metacrilato; o termo "(met)acrílico" se refere a acrílico ou metacrílico; e o termo "ácido (met)acrílico" se refere quer ao ácido acrílico quer ao ácido metacrílico.

[0012] Salvo indicação em contrário, implícita a partir do contexto, todas as partes e porcentagens são baseadas no peso e todos os métodos de teste são como corrente da data de depósito do presente pedido. Para os fins da prática de patentes dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente referenciado ou publicação são aqui incorporados por referência na sua totalidade (ou sua versão equivalente US é por isso incorporada por referência), especialmente no que diz respeito à divulgação de definições (até ao ponto que não seja incompatível com quaisquer definições especificamente fornecidas nesta divulgação) e conhecimento geral na técnica.

ÁLCOOL

[0013] Um ou mais álcoois podem ser utilizados no presente processo. Tipicamente, o álcool é um álcool alifático, álcool aromático ou mistura destes álcoois. Na produção de um éster de ácido acrílico, o álcool pode ser selecionado do grupo que consiste em metanol, etanol, n-butanol, 2-etil-hexanol e combinações dos mesmos. Os ésteres correspondentes, por exemplo, metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, 2-

etilhexil acrilato, respectivamente, são obtidos. Especificamente, na produção de um éster de ácido metacrílico, metanol é usado.

[0014] Em uma modalidade, o álcool é o metanol (MeOH).

ALDEÍDO

[0015] O aldeído utilizado no presente processo é selecionado do grupo que consiste em metacroleína, acroleína, e combinações dos mesmos. Em uma modalidade, o aldeído é selecionado do grupo que consiste em metacroleína e acroleína.

[0016] Em uma modalidade, o aldeído é metacroleína (MAL).

OXIGÊNIO

[0017] O oxigênio utilizado no presente processo pode estar na forma de oxigênio molecular ou como um gás misto no qual o oxigênio é diluído com um segundo gás que é inerte à reação. Exemplos de gases diluentes incluem nitrogênio, gás de ácido carbônico, e ar. O gás contendo oxigênio pode ser ar enriquecido com uma concentração de oxigênio mais elevada do que o ar, ou pode ser oxigênio puro. A quantidade de oxigênio presente no sistema de reação é vantajosamente não inferior à quantidade estequiométrica necessária para a reação e, de preferência, não é inferior a 1,2 vezes a quantidade estequiométrica. Em uma modalidade, a quantidade de oxigênio presente é de 1,2 a 2 vezes a quantidade estequiométrica necessária. O peróxido de hidrogênio pode ser introduzido no sistema como um oxidante. O gás que contém oxigênio pode ser introduzido no sistema de reação por qualquer meio adequado, como conhecido pelos versados na técnica. Por exemplo, o gás que contém oxigênio pode ser introduzido através de um aspersor ou um tubo dentro de um reator. O método simples de soprar o gás contendo oxigênio no sistema de reação pode ser empregado.

CATALISADOR

[0018] Os catalisadores usados no presente processo são os tipicamente utilizados na reação de esterificação oxidante, tal como catalisadores contendo Paládio (Pd), incluindo os catalisadores suportados contendo paládio. Em uma modalidade, o catalisador é um catalisador suportado contendo paládio e chumbo (Pb). Os elementos adicionais que podem ser incluídos em um catalisador contendo paládio incluem, mas não estão limitados, Hg, Tl, Bi, Te, Ni, Cr, Co, Cd, In, Ta, Cu, Zn, Zr, Hf, W, Mn, Ag, Re, Sb, Sn, Rh, Ru, Ir, Pt, Au, Ti, Al, B, e Si.

[0019] Em uma modalidade, o carreador de catalisador é selecionado do grupo que consiste em sílica, alumina, sílica-alumina, zeólito, magnésia, hidróxido de magnésio, titânia, carbonato de cálcio e carvão ativado.

PROCESSO

[0020] Em uma modalidade, o presente processo inclui a realização de uma reação de esterificação oxidativa em um primeiro reator ou, se um único reator com mais de uma zona de reação for usado, numa primeira zona de reação. O processo de esterificação oxidativa é bem conhecido. Ver, por exemplo, US 5.969.178; US 6.107.515; US 6.040.472; US 5.892.102; US 4.249.019; e US 4.518.796.

[0021] Vários tipos de reatores podem ser utilizados no presente processo, tais como, por exemplo, um reator de tanque agitado contínuo (CSTR), um reator de coluna de bolha ou um reator de leito fixo. O reator pode ser agitado ou não agitado e pode ter um catalisador móvel que se move geralmente com o líquido da reação ou pode conter um leito fixo de catalisador através do qual o fluido de reação flui. A reciclagem dos fluidos de reação através do reator pode ser conduzida em qualquer uma destas

configurações. A reação pode ser realizada em um lote, semilote ou em modo contínuo.

[0022] Em uma modalidade, a reação é realizada na fase de pasta. O catalisador pode então ser separado da mistura de produto, por exemplo, por filtração ou decantação. Em várias modalidades, o "fluido de reação", que pode ser um catalisador heterogêneo, por exemplo, pasta, ou pelo menos uma porção do fluido de reação pode contatar um leito fixo de catalisador durante o processo.

[0023] Em uma modalidade, o processo inclui a produção de metil metacrilato através de uma reação de esterificação entre MAL e metanol. O processo para a produção de MMA por uma reação de esterificação entre MAL e metanol não é particularmente limitado, e pode compreender qualquer uma de uma reação de fase gasosa, fase líquida ou fase de pasta adequada. A forma de realizar a reação também não é particularmente limitada, e a reação pode ser realizada de um modo contínuo ou em lotes. Por exemplo, pode ser dado um processo compreendendo a realização da reação utilizando um catalisador à base de paládio em uma fase líquida de um modo contínuo.

[0024] Em uma modalidade, a reação pode ser conduzida utilizando uma pasta de catalisador na fase líquida do reator ou zona de reação.

[0025] Em uma modalidade, n reatores ou zonas de reação são utilizados no presente processo, em que n é de pelo menos 2 e o processo inclui conduzir uma reação de esterificação oxidativa num primeiro reator ou zona de reação.

[0026] Em uma modalidade, n reatores ou zonas de reação são usados no presente processo, em que n é de pelo menos 2 e o processo inclui conduzir uma reação de esterificação oxidativa num

primeiro reator ou zona de reação e pelo menos um reator ou zona de reação subsequente.

[0027] Em uma modalidade, n reatores são usados no presente processo, em que n é de pelo menos 2 e o processo inclui conduzir uma reação de esterificação oxidativa num primeiro reator e pelo menos um reator subsequente.

[0028] Em uma modalidade, pelo menos um reator é um reator de tanque agitado contínuo (CSTR). Em uma modalidade, pelo menos o primeiro reator único é um CSTR.

[0029] Em uma modalidade, a reação de esterificação oxidativa é executada sob condições de reação oxidativa. As condições de reação oxidativa incluem, por exemplo, a pressão parcial de oxigênio, a pressão total de reação, a temperatura, a concentração de reagentes, o pH e o tempo de reação adequados para produzir o produto de reação desejado. As condições específicas de qualquer reator utilizado no processo não são particularmente limitativas e são selecionadas com base nos reagentes específicos e no produto criado utilizando o processo.

[0030] Em uma modalidade, a pressão parcial de oxigênio varia dependendo dos reagentes, condições de reação e tipo de reator. Em uma modalidade, a pressão parcial de oxigênio no lado de saída do reator é uma pressão positiva inferior ou igual a 0,4 kg/cm² (5 psia). Em uma modalidade, a pressão parcial de oxigênio no lado de saída do reator é uma pressão positiva inferior ou igual a 2,0 kg/cm² (28 psia). Quando a pressão parcial de oxigênio é muito baixa, a conversão de aldeído diminui, resultando em um aumento de subprodutos.

[0031] Em uma modalidade, a reação pode ser conduzida à pressão reduzida, à pressão atmosférica ou à pressão superatmosférica. A pressão total da reação para reações de

esterificação oxidativa é tipicamente selecionada dentro de uma faixa na qual o catalisador é ativo para reações de esterificação oxidativa. Tipicamente, no entanto, a pressão de reação está na faixa de 0,5 kg/cm² a 20 kg/cm² (7 psia a 280 psia), ou, preferencialmente de 1 kg/cm² a 10 kg/cm² (14 psia a 140 psia).

[0032] Em uma modalidade, a reação pode ser conduzida a uma temperatura de desde 0°C a 120°C, ou de 40°C a 90°C.

[0033] Em uma modalidade, o pH da reação é mantido na faixa de 6 a 9. Se necessário, para manter o pH, um composto de metal alcalino ou composto de metal alcalino-terroso pode ser adicionado à reação. Exemplos de compostos de metais alcalino-terrosos incluem, mas não estão limitados a, óxidos, hidróxidos, carbonatos e sais de ácido carboxílico.

[0034] O tempo de reação varia dependendo das condições de reação, reagentes e outros fatores que podem influenciar a reação. Tipicamente, no entanto, o tempo de reação é de 0,5 a 20 horas. Por um processo contínuo, tal como nas modalidades que utilizam um CSTR, o tempo de reação (tempo de residência) é regulada pela cinética do sistema, tal como determinado pela pressão, temperatura e catalisador utilizados.

[0035] Em uma modalidade, a razão de álcool (por exemplo, metanol) alimentado na reação para aldeído (por exemplo, metacroleína) alimentado na reação não é particularmente limitada. A reação pode ser conduzida em uma ampla faixa de razões molares de álcool para aldeído, tal como 1:10 a 1.000:1, preferencialmente de 1:2 a 50:1, mais preferencialmente de 2:1 a 15:1. Em uma modalidade, o álcool é metanol, o aldeído é metacroleína, e a razão molar de metanol alimentado na reação para metacroleína alimentada na reação é de 1:10 a 1000:1, ou 1:2 a 50:1, ou 21: a 15:1.

[0036] O catalisador é utilizado em uma quantidade catalítica. A quantidade de catalisador geralmente varia dependendo dos reagentes exatos, do método de preparação do catalisador, da composição do catalisador, das condições de operação do processo, do tipo de reator, e semelhantes, embora a razão de peso de catalisador para o aldeído de partida seja geralmente de 1:1000 a 20:1. Com vantagem, a razão de catalisador para o aldeído é de 1:100 a 4:1. No entanto, o catalisador pode ser utilizado em uma quantidade fora destas faixas.

[0037] Em uma modalidade, um inibidor de polimerização pode ser empregado no processo, quando o produto é um composto polimerizável. Uma ampla variedade de inibidores são conhecidos e comercialmente disponíveis. Exemplos de inibidores incluem hidroquinona (HQ), fenotiazina (PTZ), metil éster de hidroquinona (MEHQ), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-n-óxil (4-hidroxi TEMPO ou 4HT), azul de metileno, salicilato de cobre, dialquilditioicarbamatos de cobre e semelhantes.

[0038] Em uma modalidade, o presente processo inclui a remoção de uma corrente de produto bruto do primeiro reator ou da zona de reação. O produto bruto contém tipicamente o produto alvo (éster do ácido (met)acrílico) juntamente com o material de partida não reagido (por exemplo, álcool, aldeído) e subprodutos (incluindo água). Em uma modalidade, a corrente de produto bruto compreende MMA (produto alvo) juntamente com metanol e metacroleína não reagidos, assim como uma quantidade de água gerada como subproduto na primeira zona de reação. O ácido metacrílico (MAA) também é gerado como um subproduto na formação de MMA. MMA também pode estar presente na forma do seu sal, tal como NaMAA quando são utilizados compostos alcalinos (tais como NaOH) para manter o pH da reação. Em uma modalidade, subprodutos adicionais

podem estar presentes na corrente de produto em baixas concentrações (componentes secundários, tais como formato de metil (Me-Form)). Numa modalidade, o presente processo inclui introduzir a corrente de produto bruto da primeira zona de reação numa primeira coluna de destilação para gerar uma corrente aérea de coluna e uma corrente de fundo de coluna.

[0039] Em uma modalidade, a coluna de destilação está em comunicação fluida com o reator de modo a poder receber, direta ou indiretamente, a corrente de produto bruto. Em uma modalidade, o primeiro reator é um reator de tanque agitado contínuo e a coluna de destilação é ligada ao reator de tal modo que a alimentação para a coluna de destilação seja uma parte da corrente de saída do reator e a parte aérea da coluna seja ligada a uma alimentação de entrada de um reator subsequente. A coluna de destilação é, assim, ligada ao(s) reator(es), ou seja, os parâmetros da coluna de destilação afetam a cinética da reação no(s) reator(es) subsequente(s).

[0040] A coluna de destilação pode ser operada em condições diferentes, dependendo da reação específica de esterificação oxidativa (por exemplo, materiais de partida, condições de reação) e não devem ser interpretadas como limitativas. Por exemplo, em uma modalidade, a coluna de destilação pode ser operada a pressões diferentes, razões de refluxo e destilada para alimentar razões a fim de maximizar a remoção de água a partir da corrente aérea.

[0041] Em uma modalidade para a esterificação oxidativa de MAL para formar MMA, a coluna de destilação é operada em torno de 1 bar a 10 bar, ou 1 a 4 bar. Em uma modalidade, a razão de refluxo de operação é de 0,1 a 10, ou de 0,5 a 3, ou perto de 1. Em modalidades, a razão de refluxo de operação pode ser maior que 1 para obter uma separação melhor fração dos componentes; no

entanto, uma taxa de refluxo superior requer mais energia. Em uma modalidade, a corrente aérea contém essencialmente metanol e metacroleína não reagidos com muito pouco (menos do que ou igual a 1% em peso) de água. Uma certa quantidade de MMA está também presente na corrente aérea devido à formação de azeótropos, tal como, por exemplo, um azeótropo de MeOH-MMA (azeótropo de metanol-MMA) juntamente com um grande excesso de metanol na corrente de processo.

[0042] Em uma modalidade, a corrente de fundo contém principalmente MMA. A maior parte da água da corrente do produto bruto que é alimentado para a coluna de destilação é dividida para a corrente de fundo. A corrente de fundo pode ser uma corrente única ou uma corrente de duas fases que pode ser ainda mais dividida para uma corrente orgânica e uma corrente aquosa. Em uma modalidade, o presente processo inclui passar pelo menos uma porção da corrente de fundo da coluna para a zona de recuperação de produto e passar pelo menos uma porção da corrente aérea da coluna para um reator ou zona de reação subsequente.

[0043] Em uma modalidade, a porção da corrente aérea passada para o reator ou a zona de reação subsequente contém menos que ou igual a 1% em peso de água, ou menos que 1% em peso de água com base no peso total da porção da corrente aérea. Tipicamente há uma certa quantidade de água que permanece na corrente reciclada. Em uma modalidade, a corrente reciclada contém mais que 0% em peso a menos que ou igual a 1% em peso de água, ou de mais que 0% em peso a menos que 1% em peso de água, com base no peso total da porção da corrente aérea.

[0044] Controlando (1) o tempo de residência/conversão no reator e (2) a quantidade de corrente aérea passada para o reator ou a zona de reação subsequente via controle dos parâmetros de

projeto de destilação (por exemplo, razão de refluxo), a quantidade de água presente no(s) reator(es) ou zona(s) de reação subsequente(s) é controlada. Em uma modalidade, controlando (1) o tempo de residência/conversão no reator e (2) a quantidade da corrente aérea passada para o reator ou a zona de reação subsequente, a quantidade de água presente em cada dos reatores ou zonas de reação subsequentes, a quantidade de água presente em cada um dos reatores ou zonas de reação subsequentes é reduzida em comparação com aquela num sistema de reator único usando materiais de partida e condições idênticas ao primeiro reator, mas sem destilação.

[0045] Em uma modalidade, o teor de água dos reatores/zonas de reação subsequentes é controlado para não ser superior a 3 por cento em peso (% em peso) com base no teor conteúdo total do reator ou zona de reação subsequente. Sem destilação, a concentração de água no reator ou zona de reação subsequente é tipicamente maior que 3% em peso. Utilizando o presente processo, a concentração de água no reator ou zona de reação subsequente é mantida a menos que ou igual a 2,5% em peso, ou menos que ou igual a 2% em peso, ou menos que ou igual a 1,5% em peso, ou menos que ou igual a 1% em peso. Em uma modalidade, a concentração de água no reator ou zona de reação subsequente está entre 1% em peso e 1,5% em peso. A diminuição do teor de água resulta em uma elevada conversão e seletividade.

[0046] Em uma modalidade, o processo inclui controlar a concentração de água no primeiro reator ou zona de reação mudando tempo de residência/conversão do primeiro reator/zona de reação. Por exemplo, um tempo de residência mais longo e/ou conversão maior resulta em mais água, enquanto um tempo de residência mais curto resulta em menos água. A configuração de destilação inicial também

pode ser adaptada para otimizar a remoção de água da corrente de produto bruto indo para a coluna de destilação. Por exemplo, será apreciado que qualquer das principais variáveis de concepção (por exemplo, razão de refluxo, temperatura, número de fases, fração de destilado para alimentação, fração de fundo para alimentação e/ou pressão da coluna) pode ser variada de acordo com métodos conhecidos para otimizar a divisão.

[0047] Em uma modalidade, o tempo de residência/conversão no primeiro reator/zona de reação é controlado para permitir uma concentração de água no primeiro reator/zona de reação de pelo menos 0,5% em peso até no máximo 3% em peso na fase líquida do primeiro reator. Quando a corrente de produto bruto sai do primeiro reator/zona de reação, a água é quase completamente removida (1% em peso ou menos, com base no peso total da corrente de produto bruto) da corrente de produto bruto por destilação. A corrente de fundo, a qual contém uma maioria da água da corrente de produto bruto. A corrente aérea seca, a qual contém menos ou igual a 1% em peso de água, tipicamente maior que 0% a 1% em peso de água é, então, passada para o próximo (ou subsequente) reator ou zona de reação.

[0048] Quando se utiliza um sistema de reator de tanque agitado contínuo, a concentração de água ao longo do reator é a mesma que a concentração de água na saída do reator. A concentração de água pode, portanto, ser monitorada usando métodos de análise de concentração geral, incluindo, mas não se limitando a, titulação de Karl Fischer ou cromatografia gasosa (GC).

[0049] Em uma modalidade, o processo inclui repetir as etapas descritas acima num reator ou zona de reação subsequente. Por exemplo, em uma modalidade, após a corrente aérea da coluna ser passada para um reator ou zona de reação subsequente, o

presente processo inclui repetir as etapas de remover corrente de produto bruto, introduzir a corrente de produto bruto na coluna de destilação, passar a corrente de fundo da coluna para uma zona de recuperação de produto e passar a corrente aérea da coluna ainda para um reator ou zona de reação subsequente para cada reator ou zona de reação subsequente, de modo que o número total de colunas de destilação seja igual a $n-1$ (o número de reatores ou zonas de reação menos 1).

[0050] Embora as etapas do presente método sejam descritas acima com respeito a um primeiro reator ou zona de reação e um reator ou zona de reação subsequente, entende-se que a descrição se aplica às etapas quando repetidas com respeito a cada reator ou zona de reação subsequente.

[0051] A destilação não é tipicamente utilizada com reações de esterificação oxidativa para remover a água devido à presença de múltiplos azeótropos. Contudo, descobriu-se inesperadamente que a destilação de pelo menos uma porção da corrente de produto bruto remove com sucesso pelo menos parte da água da corrente de produto bruto de tal modo que quando pelo menos uma porção da corrente aérea resultante é passada para o reator ou zona de reação subsequente, a concentração total de água do reator ou zona de reação subsequente é diminuída com sucesso para menos que ou igual a 3% em peso, com base no peso total do conteúdo do reator. Em outras palavras, a água gerada durante a esterificação oxidativa é surpreendentemente removida substancialmente contemporaneamente com a sua geração (*in situ*) utilizando destilação e carregando uma porção do produto bruto destilado de volta para o sistema. Sem estar ligado a qualquer teoria adicional, a diminuição do teor de água melhora vantajosamente a conversão global e a seletividade do catalisador.

[0052] A Figura 1 ilustra uma configuração de reator/coluna de destilação exemplificativa, tal como utilizada no presente processo na qual n (número de reatores) é de 2 e o número de colunas de destilação é de $n-1$. Na modalidade mostrada, os reagentes frescos (por exemplo, álcool, aldeído e catalisador) são introduzidos em um misturador opcional 10 antes de serem passados para um reator 20 via a via 1. O oxigênio (por exemplo, ar) é introduzido no primeiro reator 20, e o primeiro reator 20 pode ser ventilado através da via 6 para um depurador. O produto bruto é introduzido numa primeira coluna de destilação 25 através da via 2. Pelo menos uma porção da corrente de fundo da coluna é enviada para a zona de recuperação de produto 30 pela via 4/8. Pelo menos uma porção da corrente aérea da coluna é introduzida num segundo reator (subsequente) 28 através da via 3. O segundo (subsequente) reator 28 também pode ventilar através da via 7 para o depurador. A corrente de produto bruto do segundo (subsequente) reator 28 é passada para a zona de recuperação de produto 30 através da via 5/8. Material de partida não reagido separado do produto na zona de recuperação de produto 30 pode ser reciclado de volta ao misturador 10.

[0053] A Figura 2 ilustra uma configuração de reator/coluna de destilação exemplar usada no presente processo, na qual n (número de reatores) é de 3 e o número de colunas de destilação é de $n-1$. Como na Figura 1, reagentes frescos (por exemplo, álcool, aldeído e catalisador) são introduzidos num misturador opcional 10 antes de serem passados para um primeiro reator 20 via caminho 1. Oxigênio (por exemplo, ar) é introduzido para o primeiro reator 20. O produto bruto é introduzido numa primeira coluna de destilação 25 através da via 2. Pelo menos uma porção da corrente de fundo da coluna é enviada para a zona de

recuperação de produto 30 através da via 4. Pelo menos uma porção da corrente aérea da coluna é introduzida num segundo (subsequente) reator 27 através da via 3. O produto bruto do segundo (subsequente) reator 27 é introduzido numa segunda coluna de destilação 28 através da via 5. Pelo menos uma porção da corrente de fundo da coluna é enviada para a zona de recuperação de produto 30 através da via 7. Pelo menos uma porção da corrente aérea da coluna é introduzida num terceiro (subsequentes) reator 29 através da via 6. O produto bruto do terceiro (subsequente) reator 29 é enviado para a zona de recuperação de produto 30 através da via 8. Material de partida não reagido separado do produto na zona de recuperação de produto 30 pode ser reciclado de volta para o misturador 10 e cada um do primeiro, segundo e terceiro reatores 20, 27, 29 pode ser ventilado através da para um depurador pelas vias 9, 10 e 11, respectivamente.

PRODUTO

[0054] O presente processo é utilizado para preparar ésteres (met)acrílicos, tais como metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, 2-etilhexil acrilato e combinações dos mesmos.

[0055] Em uma modalidade, o presente processo é utilizado para preparar o MMA.

MODALIDADES ESPECÍFICAS DA INVENÇÃO

[0056] Os exemplos seguintes são dados para ilustrar a invenção e não devem ser interpretados como limitando o seu âmbito.

Identificação de azeótropo

[0057] As temperaturas e composições azeotrópicas à pressão atmosférica são obtidas utilizando os parâmetros de equilíbrio de líquido de vapor regressos (VLE) para o modelo de coeficiente de atividade de dois líquidos (NRTL) não aleatório

para estimativa de propriedades físicas para determinar a viabilidade da destilação para remover água do sistema de reação. A representação precisa do equilíbrio de fase é desenvolvida usando um modelo de equilíbrio de fase de líquido de dois líquidos (NRTL) não aleatório por regressão de dados de equilíbrio de fase de literatura, incluindo conjuntos de dados para sistemas binários e ternários. Para este trabalho, os azeotrópos relatados para o sistema a partir de fontes múltiplas (bancos de dados de conjunto de dados de Dortmund [4245, 6118, 19710] e Patente Asahi US 5.969.178) são usados para regredir parâmetros de VLE binários usando o módulo de regressão de dados de propriedade em Aspen Plus 8.0 que está comercialmente disponível. Os dados azeotrópicos calculados utilizando os parâmetros do modelo regredido são comparados com os dados azeotrópicos referidos na Tabela 1, abaixo. A tabela mostra um bom acordo entre os dados azeotrópicos previstos e relatados.

Tabela 1: Temperaturas azeotrópicas e Composições

Frações molares previstas							Frações molares/Temperatura Relatadas				
Temp (C)	Tipo	N.º Comp.	H ₂ O	MeOH	MAL	MMA	Temp. (C)	H ₂ O	MeOH	MAL	MMA
59,15	Homogênea	2		0,50	0,50		58,0		0,46	0,54	
63,25	Heterogêneo	2	0,23		0,77		63,8	0,24		0,76	
64,51	Homogênea	2		0,98		0,02	64,3		0,97		0,03
81,64	Heterogêneo	2	0,50			0,50	81,6	0,5			0,5

[0058] Otimização de destilação com respeito ao número de estágios, razão de refluxo e razão de corrente de fundo para alimentação é realizada para múltiplos cenários. Uma modalidade do modelo pode ser construída em software de simulação AspenPlus™, embora outro software de simulação, al como CHEMCAD, ProSim, VMG, etc. possa ser usado. ASPENPlus é o software de simulação mais

amplamente usado na indústria de processo químico. O software tem características desejáveis as quais incluem o módulo incorporado RADFRAC para simulação de processo de destilação reativos. Dentro dos modelos ASPEN, Plus, RStoic são usados para simular um reator estequiométrico com extensão ou conversão de reação especificada. RStoic é usado para modelar um reator quando a cinética de reação é desconhecida ou não importante e a estequiometria e a extensão ou conversão molar é conhecida para cada reação. RStoic pode modelar reações ocorrendo simultaneamente ou sequencialmente. Além disso, RStoic pode realizar cálculos de seletividade de produto e calor de reação.

[0059] Módulo RADFRAC para destilação tem a capacidade de simular equilíbrios de fase simultaneamente com equilíbrios químicos ou com incorporação de dados cinéticos de reação. Os detalhes do algoritmo RADFRAC usado para simulação de sistemas de destilação reativa são descritos detalhadamente por Venkataraman et al., Reactive Distillation using ASPEN Plus., Chem. Eng. Prog., (1990), 69, 45-54. ASPEN Plus ainda é suportado por uma base de dados de propriedades físicas e químicas fortes, incluindo hidrodinâmica de empacotamentos de coluna e a capacidade de prever propriedades dos componentes não presentes na base de dados.

[0060] Por exemplo, para a configuração mostrada na Figura 1, as frações de divisão típicas para a coluna de destilação para uma conversão de reator líquida (MAL) de 70% (combinação de 2 CSTRs) e uma seletividade de 85% são mostradas na Tabela 2. O número de estágios de equilíbrio está em torno de 16 a 20, com uma razão de refluxo de 2 e razão de fundo para alimentação de 0,2. A razão de fundo para alimentação é a razão de massa da corrente de fundo de destilação (taxa de fluxo de massa de saída) para aquela da taxa de fluxo de massa de alimentação da coluna de destilação. A coluna é operada à pressão de 2 bar para restringir a temperatura do reboiler para em torno de 95°C (para evitar formação de dímero/polímero em temperaturas mais altas). As composições de

corrente para as correntes de alimentação, aéreas e de fundo são mostradas na Tabela 3. Como visto das frações divididas, uma quantidade significativa de água e uma quantidade razoável de MMA de produto são removidas do fundo em condições de operação de coluna razoáveis. A corrente de fundo é enviada para o trem de separações (zona de recuperação de produto) para refinamento e purificação adicionais, ao passo que a corrente seca aérea é alimentada para um reator subsequente.

Tabela 2: Frações de Divisão de Componente para Coluna de Destilação para Corrente de Líquido de Efluente OER

Componente	Corrente Aérea	Corrente de Fundo
H ₂ O	0,029	0,971
MeOH	0,945	0,055
MAL	0,999	0,000
MAA	0,000	1,000
MMA	0,281	0,719

Tabela 3: Composição de Correntes de Alimentação e Saída para a Coluna de Destilação Mostrada na Fig. 1

Composições - Frações de Massa			
	Alimentação	Corrente Aérea	Corrente de Fundo
H ₂ O	0,029	0,001	0,102
MeOH	0,572	0,752	0,112
MAL	0,097	0,134	ppm
MAA	0,014	traços	0,05
MMA	0,281	0,11	0,722

[0061] Para determinar a eficiência da destilação, utiliza-se um aparelho de destilação de 50 tabuleiros com uma composição de alimentação de entrada com uma composição, tal como descrita na Tabela 2, a seguir. A razão de refluxo é de 0,95, com um destilado para razão de alimentação de 0,71. A coluna é corrida

à pressão atmosférica com uma temperatura no topo da coluna de 61°C e uma temperatura de fundo de 77,55°C.

Tabela 4: Composição de Alimentação (% em peso)

H ₂ O	4,5 % em peso
MeOH	51,0 % em peso
Me-Form	1,0 % em peso
MAL	10,0 % em peso
MMA	32,5 % em peso
NaMAA	1,0 % em peso

[0062] A composição da corrente aérea é mostrada na Tabela 3, abaixo. A corrente de fundo é dividida em uma corrente orgânica e em uma corrente aquosa, cujas composições são descritas abaixo nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 5: Composição de Corrente Aérea (% em peso)

H ₂ O	0,15 % em peso
MeOH	70,95 % em peso
Me-Form	1,0 % em peso
MAL	12,5 % em peso
MMA	15,4 % em peso
NaMAA	0 % em peso

Tabela 6: Composição da Corrente de Fundo Orgânica (% em peso)

H ₂ O	1,16 % em peso
MeOH	0,70 % em peso
Me-Form	0 % em peso
MAL	0,03 % em peso
MMA	97,60 % em peso
NaMAA	0 % em peso

Tabela 7: Composição de Corrente de Fundo Aquosa (% em peso)

H ₂ O	76,87 % em peso
------------------	-----------------

MeOH	4,42 % em peso
Me-Form	0 % em peso
MAL	0 % em peso
MMA	1,22 % em peso
NaMAA	17,43 % em peso

[0063] A corrente aérea contém muito pouca água e pode, portanto, ser alimentada para um reator subsequente. A corrente de fundo orgânica contém uma quantidade de maioria (97,60% em peso) do produto final (MMA). A corrente de fundo aquosa contém uma quantidade de maioria (76,87% em peso) de água. A remoção da corrente de fundo para uma zona de recuperação, portanto, (1) recupera uma porção do produto final (MMA) e (2) impede que uma porção de água alcance o(s) reator(es)/zona(s) de reação subsequentes.

[0064] Como outro exemplo, uma conversão total de MAL de 76% foi assumida por simulações ASPEN a fim de alcançar uma seletividade líquida de MAL para MMA de 85%. Existem várias combinações de conversões de MAL CSTR individuais que podem atingir este objetivo de conversão/seletividade. A Tabela 8, abaixo, mostra os cenários assumidas para as situações de ASPEN. Para todos os casos, uma razão de massa de MeOH/MA entrando no primeiro estágio de reator é de 3:1 (razão molar de aproximadamente 6,5:1). Um bloco RSTOIC para o reator é utilizado em ASPEN e requer entradas com base no balanço estequiométrico para as reações químicas individuais.

[0065] A seletividade para MMA para cada reator é assumida ser de 85% (US 6.107.515). As reações competidoras restantes são agrupadas juntas numa única reação representativa rendendo ácido metacrílico, MAA, como mostrado na Tabela 9.

Tabela 8: Cenários Assumidos para Simulações ASPEN para 2 CSTRs em Série

N.º	Conversão 1	Conversão 2	Conversão Líquida	Concentração H ₂ O, Saída do 1º Reator	Concentração H ₂ O, Saída do 2º Reator
1	30%	66%	76%	1,9 % em peso	3,1 % em peso
2	40%	60%	76%	2,3 % em peso	2,6 % em peso
3	50%	52%	76%	2,8 % em peso	2,1 % em peso
4	60%	40%	76%	3,1 % em peso	1,6 % em peso

Tabela 9: Reações ASPEN RSTOIC com Conversão de MA e Seletividade MA para MMA

N.º	Estequiometria	Reagente Limitante (Base)	Conversão
1	$\text{MAL} + .5 \text{ O}_2 + \text{MeOH} \rightarrow \text{MMA} + \text{H}_2\text{O}$	MAL	64,60%
2	$\text{MA} + .5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{MAA}$	MAL	11,40%
3	$2 \text{ MeOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Me FORM}$	MeOH	0,50%

[0066] Uma concentração de água de menos de 3% em peso em cada CSTR é desejada como uma variável alvo a fim de manter a conversão e seletividade do reator de esterificação oxidativa. Portanto, o cenário 2 (40% e 60% de conversão em reatores 1 e 2) e o cenário 3 (50% e 52% de conversão em reatores 1 e 2) parecem ser alvos favoráveis, como mostrado na Tabela 8 acima. Uma análise semelhante mostra que, para o caso envolvendo 3 CSTRs em série com 2 colunas de destilação entre eles, esquemas de conversão de 40/40/60 ou 50/50/48 para uma conversão líquida de 87% podem ser favoráveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar ésteres (met)acrílicos para remover continuamente água in situ de uma reação de esterificação oxidativa, o processo caracterizado pelo fato de que compreende: (a) realizar uma primeira reação de esterificação oxidativa num primeiro reator (20) ou zona de reação, em que o número total de reatores ou zonas de reação é n e n é pelo menos de 2; (b) remover uma corrente de produto bruto do primeiro reator (20) ou zona de reação; (c) introduzir a corrente de produto bruto numa coluna de destilação (25) para gerar uma corrente aérea de coluna e uma corrente de fundo de coluna; (d) passar pelo menos uma porção da corrente de fundo de coluna para a zona de recuperação de produto (30); e (e) passar pelo menos uma porção da corrente aérea de coluna para um reator ou zona de reação subsequente; e (f) repetir as etapas (a) a (e) para cada reator ou zona de reação subsequente de modo que o número de colunas de destilação seja menor que n e em que a pelo menos uma porção da corrente aérea de coluna contém menos de 1 por cento em peso (% em peso) de água com base no peso total da pelo menos uma porção da corrente aérea de coluna,

em que a reação é conduzida a uma temperatura de desde 0°C a 120°C;

em que a pressão de reação está na faixa de 0,5 kg/cm² a 20 kg/cm²;

em que a razão de refluxo de operação é de 0,1 a 10.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o número de colunas de destilação é de $n-1$.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a realização de uma reação de esterificação oxidativa em um primeiro reator (20) ou zona de reação ocorre até que a concentração de água no primeiro reator (20) ou zona de reação atinja pelo menos 0,5% em peso.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a concentração de água é de menos de 3% em peso no primeiro reator (20) ou zona de reação.

5. Processo para preparar ésteres (met)acrílicos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ainda controlar a quantidade de água em um reator de esterificação oxidativa, em que a etapa (b) compreende remover uma corrente de produto bruto compreendendo éster (met)acrílico do reator; e na etapa (c) a corrente aérea de coluna compreende 1% em peso ou menos de água.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o número de colunas de destilação é de $n-1$.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a etapa de realizar uma reação de esterificação oxidativa no primeiro reator (20) ou zona de reação ocorre até a concentração de água no primeiro reator (20) ou zona de reação atingir pelo menos 0,5% em peso.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a concentração de água no primeiro reator (20) ou zona de reação não ultrapasse 3% em peso.

Figura 1: Configuração de Reator/Coluna de Destilação Exemplar com 2 Reatores e 1 Coluna de Destilação

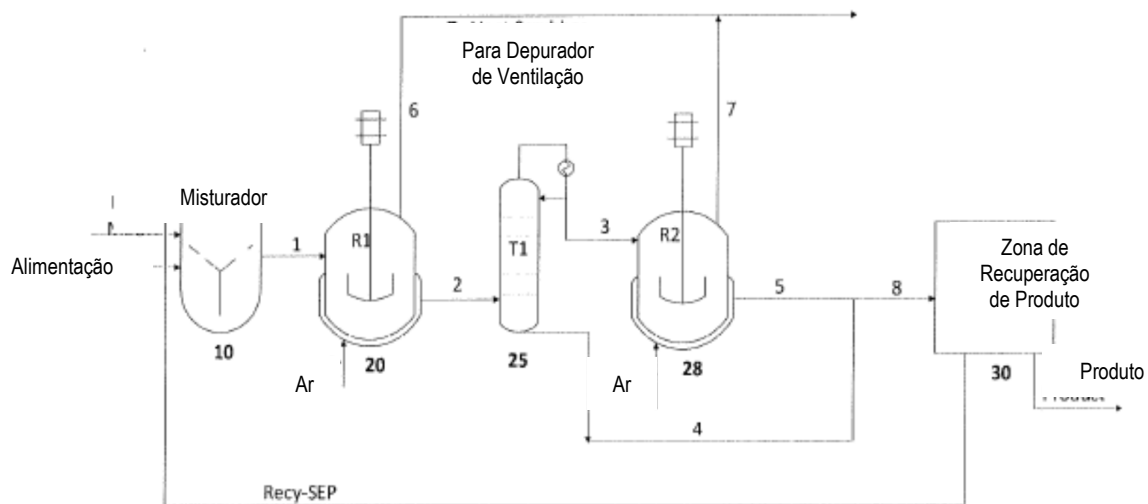


Figura 2: Configuração de Reator/Coluna de Destilação Exemplar com 3 Reatores e 2 Colunas de Destilação

