



(11) *Número de Publicação:* PT 929503 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
C07C029/10 A C07C031/20 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1997.10.03	(73) <i>Titular(es):</i> THE DOW CHEMICAL COMPANY 2030 DOW CENTER MIDLAND, MI 48674 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1996.10.04 US 26659 P	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1999.07.21	(72) <i>Inventor(es):</i> GARY R. STRICKLER JOSEPH L. WOMACK US US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.10.17	(74) <i>Mandatário(s):</i> ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VITOR CORDON, N° 14 - 3° 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* UM MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE GLICÓIS

(57) *Resumo:*

UM MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE GLICÓIS



## DESCRIÇÃO

### "UM MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE GLICÓIS"

Esta invenção refere-se a um método para a produção de glicóis. Tal método é particularmente útil para a preparação de alquilenos glicóis, tais como etileno glicóis.

Processos comerciais para a preparação de alquilenos glicóis, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol e butileno glicol, envolvem a hidratação em fase líquida do epóxido correspondente na presença de um grande excesso molar de água (ver, por exemplo, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, Terceira Edição, página 929 (1980)). A reacção de hidrólise é tipicamente conduzida a temperaturas moderadas (por exemplo 100 a 200°C) sendo a água fornecida à zona de reacção num excesso de 15 a 20 moles por mole de epóxido. Os subprodutos primários da reacção de hidrólise são di- e triglicóis e glicóis superiores. Crê-se que a formação de di- e poli-glicóis é principalmente devida à reacção do epóxido com alquilenos glicóis. Uma vez que os epóxidos são geralmente mais reactivos com glicóis do que com água, o grande excesso de água é empregue com o fim de se favorecer a reacção com água e assim se obter uma selectividade comercialmente atractiva para o produto monoglicol. Contudo, mesmo considerando o grande excesso de água, um método típico comercialmente praticado para o fabrico de etileno glicol tem uma selectividade para EG entre 80 e 90 por cento em peso (% em peso), uma selectividade para dietileno glicol (DEG) entre 9 e 15 % em peso e uma selectividade para trietileno glicol (TEG) entre 1 e 5 % em peso.

Uma vez que os glicóis devem ser recuperados das misturas da reacção de hidrólise, o grande excesso de água pode resultar num procedimento energeticamente intensivo. A água é tipicamente removida por evaporação para deixar um resíduo contendo glicol que pode ser purificado por destilação. Por isso, seria benéfico, pelo menos do ponto de vista da eficiência energética, reduzir a quantidade de água empregue enquanto se mantinha, ou aumentava, a selectividade para o produto monoglicol.

Assim, o método desta invenção é uma combinação sinérgica dos processos de evaporação, absorção e reacção, combinados para se aumentarem os rendimentos reaccionais para reacções de epóxidos com compostos contendo grupos funcionais hidroxilo. Tal método compreende o fabrico de glicol num reactor em coluna de evaporação da forma que se segue: (a) alimentação do reactor com um composto hidroxilo; (b) alimentação do reactor com um epóxido de tal forma que o composto epóxido é contactado com o composto hidroxilo numa zona reaccional sob condições tais que praticamente todo o epóxido reage para formar um produto compreendendo um glicol que é dissolvido no composto hidroxilo líquido; (c) remoção da mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido da zona reaccional; (d) aquecimento da mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido de tal forma que pelo menos parte do composto hidroxilo seja evaporado do glicol; e (e) condensação e refluxo do composto hidroxilo evaporado e sua combinação com o composto hidroxilo do Passo (a). Num aspecto da invenção, a alimentação de epóxido descrita no Passo (b) entra no reactor através de pelo menos dois orifícios distintos no reactor. Noutro aspecto desta invenção, o método é sinérgicamente conduzido em pelo menos dois efeitos sequenciais (por exemplo colunas de evaporação) que juntos formam um reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito, em que o composto hidroxilo não evaporado, e o glicol dissolvido no mesmo, no Passo (d) é transferido do primeiro efeito para um efeito subsequente do reactor em coluna

de evaporação, num ponto abaixo da zona reaccional do efeito subsequente, de tal modo que se torna a alimentação do efeito subsequente do Passo (a).

O método desta invenção é útil para aumentar o rendimento de glicóis a partir de epóxidos e compostos hidroxilo quando comparado com processos típicos conhecidos na arte. A quantidade requerida de composto hidroxilo é também minimizada quando comparada com processos típicos conhecidos na arte. A selectividade para o número desejado de alquilações de glicol pode também ser aumentada. Por exemplo, quando a composição desejada é mono-alquilenol glicol, por remoção do mono-alquilenol glicol conforme aqui é mais especificamente exposto, a sua selectividade é grandemente aumentada relativamente aos di- e tri-glicóis e glicóis superiores. Finalmente, o aspecto da evaporação reactiva de múltiplo efeito da invenção proporciona uma eficiência energética desejável quando comparado com um sistema típico de reactor de único efeito.

A Figura 1 ilustra um reactor em coluna de evaporação de único efeito com múltiplos orifícios de alimentação de epóxido.

A Figura 2 ilustra um reactor em coluna de evaporação de duplo efeito com um só orifício de alimentação de epóxido em cada efeito.

A Figura 3 ilustra um reactor em coluna de evaporação de triplo efeito com múltiplos orifícios de alimentação de epóxido em cada efeito.

Em cada uma das figuras aplicam-se os seguintes números de referência: 1 é a Alimentação do Composto Hidroxilo; 2 é a Alimentação do Composto Epóxido; 3 é o Destilado; 4 é a Secção de Enriquecimento da Zona Reaccional; 5 é a Zona Reaccional; 6 é a Secção de Extracção (*Stripping*) da

Zona Reaccional; 7 é o Produto do Fundo; 8 é a Zona do Re-ebulidor; 9 é o Condensado de Retorno; 10 é a Purga no Topo; 11 é a Corrente de Produto; 12 é a Zona de Condensação e de Refluxo; e 13 é o Leito de Catalisador da Zona Reaccional.

O método desta invenção compreende a combinação sinérgica dos passos de evaporação, absorção e reacção para se aumentarem os rendimentos de glicol a partir de reacções de epóxidos com compostos contendo grupos funcionais hidroxilo. Tal método utiliza quer um reactor em coluna de evaporação de único efeito com mais do que uma alimentação de epóxido ao reactor, quer um reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito o qual, opcionalmente, tem mais do que uma alimentação de epóxido para o reactor.

Mais especificamente, o reactor em coluna de evaporação de "único efeito" compreende: uma zona reaccional para reacção do epóxido e do composto hidroxilo; uma zona de re-ebulição que está localizada abaixo da zona reaccional; uma zona de condensação e de refluxo que está localizada acima da zona reaccional; pelo menos um orifício de alimentação de hidroxilo que está, preferencialmente, localizado acima ou no interior da zona reaccional; e pelo menos dois orifícios de alimentação de epóxido que estão localizados acima da zona de re-ebulição. Embora tais zonas sejam posteriormente definidas mais especificamente, num sentido genérico tais zonas podem ser descritas da seguinte forma: a zona de re-ebulição contém um re-ebulidor e a sua função é aquecer e evaporar; a zona reaccional é a zona na qual ocorrem as reacções desejadas; e a zona de condensação e de refluxo é onde as composições evaporadas podem ser condensadas e enviadas como um refluxo líquido para dentro do reactor. Para os fins desta invenção, um "efeito" significa que a zona reaccional, a zona de re-ebulição e a zona de condensação e refluxo estão todas em comunicação de fluido com cada uma das outras de tal forma que ocorre a evaporação, a reacção e a absorção do método desta invenção.

O reactor em coluna de evaporação de “múltiplo efeito” compreende: o anterior reactor em coluna de evaporação de “único efeito” mais pelo menos um efeito subsequente em série que está em comunicação de fluido com o primeiro efeito. A “comunicação de fluido” é tal que pelo menos um orificio de alimentação de hidroxilo líquido do efeito subsequente está localizado abaixo da sua zona reaccional e tal que qualquer excesso de calor latente e/ou calor de reacção libertado da zona de condensação e de refluxo do primeiro efeito é transferido para a zona de re-ebulição do efeito subsequente. Esta “transferência” de um efeito para um efeito subsequente em série pode ser continuada para qualquer número desejado de vezes, sendo a transferência final para fins de recuperação do produto por transferência do composto hidroxilo não evaporado, e do glicol dissolvido no mesmo, para fora do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito. É também possível configurar o reactor de múltiplo efeito para “comunicação de fluido” de tal forma que o excesso de calor latente e/ou calor de reacção é transferido de um efeito para um efeito subsequente numa direcção oposta à direcção de alimentação do composto hidroxilo.

O primeiro passo do método compreende a alimentação de um composto hidroxilo ao reactor. O composto hidroxilo pode compreender qualquer composto contendo um grupo funcional hidroxilo que seja capaz de reagir com uma metade epóxido para produzir um glicol ou um glicol éter. O composto hidroxilo deve ter um ponto de ebulição que seja superior ao da metade epóxido e inferior ao de quaisquer produtos de glicol. Um composto hidroxilo preferido é água, mas podem também ser úteis outros compostos hidroxilo tais como álcoois (por exemplo metanol, etanol, propanol e butanol) ou glicóis. Por exemplo, se o produto desejado for um mono-alquileno glicol, o composto hidroxilo preferido é água; se o produto desejado for um alquileno glicol superior

(por exemplo di- ou tri-alquilenos glicol), o composto hidroxilo preferido é o mono-alquilenos glicol respectivo; e se o produto desejado for um glicol éter, o composto hidroxilo preferido é um álcool. O composto hidroxilo é proporcionado numa quantidade que está num excesso estequiométrico relativamente à requerida para a formação de um glicol desejado a partir da reacção com epóxido. Por exemplo, quando se utiliza água como o composto hidroxilo, uma razão molar de alimentação preferida de composto hidroxilo para epóxido é entre um limite inferior de 1,05, de preferência 1,2, e mais preferencialmente 1,5, até um limite superior de 20, de preferência 10, e mais preferencialmente 5. Aqueles que são peritos na técnica reconhecerão que esta razão variará consoante os compostos hidroxilo e epóxido empregues.

O composto hidroxilo pode ser alimentado ao reactor em qualquer ponto no interior de cada efeito. Geralmente, e uma vez que é vantajoso ter-se composto hidroxilo líquido fluindo no sentido descendente em direcção à zona reaccional, o composto hidroxilo é preferencialmente alimentado como líquido ao primeiro efeito do reactor num ponto acima ou no interior da zona reaccional. Isto é especialmente preferido num reactor em coluna de evaporação de único efeito e para o primeiro efeito de um reactor de múltiplo efeito. Em tal efeito único, conforme ilustrado na "Figura 2", a Alimentação de Composto Hidroxilo 1 é feita através de um orifício de alimentação na Secção de Enriquecimento 4 da Zona Reaccional 5 e deixada fluir para a Zona Reaccional 5 por via das forças gravitacionais. O líquido pode também ser combinado com composto hidroxilo líquido que é gerado na zona de condensação e refluxo do efeito. Em contraste com o reactor de único efeito, os efeitos subsequentes no reactor de múltiplo efeito podem ter composto hidroxilo líquido (contendo tipicamente produto glicol) transferido para um ponto abaixo da zona reaccional, em que o composto hidroxilo líquido é evaporado, condensado e enviado como refluxo através da zona reaccional, proporcionando uma alimentação de composto hidroxilo para a zona reaccional.

O segundo passo do método compreende a alimentação de um epóxido ao reactor de tal forma que o composto epóxido seja contactado com o composto hidroxilo na zona reaccional sob condições tais que praticamente todo o epóxido reaja para formar um produto compreendendo um glicol. Os peritos na técnica reconhecerão que uma vez o composto hidroxilo alimentado ao reactor, o composto hidroxilo estará presente em ambas as fases, gasosa e líquida, dependendo da temperatura e pressão no interior do reactor. Por exemplo, no interior da zona reaccional, o composto hidroxilo está presente num estado de equilíbrio dinâmico em que está em ambas as fases, líquida e gasosa. Não é importante se o composto hidroxilo está num estado líquido ou gasoso desde que praticamente todo o epóxido tenha reagido para formar o produto desejado compreendendo um glicol sob as condições proporcionadas no reactor em coluna de evaporação.

O epóxido pode ser qualquer óxido de alquileno desde que a sua reacção com um composto hidroxilo produza o glicol desejado. Preferencialmente, o epóxido é óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de butileno. É importante que sejam proporcionadas condições tais que praticamente todo o epóxido reaja para formar um produto compreendendo um glicol. Por “praticamente” quer-se dizer que 99% ou mais da alimentação de epóxido reagiu. Crê-se que se a reacção do epóxido não for praticamente completa, o epóxido escapar-se-á para o condensador e a temperatura de condensação diminuirá ou escapar-se-á para a zona de re-ebulição e reagirá com o produto glicol. Com o fim de se assegurar também que o epóxido não se escapa para fora da zona reaccional, é preferível incluir uma secção de extracção entre a zona reaccional e qualquer ponto para o qual o produto e/ou o composto hidroxilo seja transferido. Por exemplo, no interior da zona reaccional, numa interface directamente adjacente à zona de re-ebulição, pode ser incluída uma “secção de extracção”

com o fim de se inibir a transferência de epóxido para a zona de re-ebulição proporcionando-se fraccionamento e destilação de epóxido para fora da fase líquida. No interior da zona reaccional, numa interface directamente adjacente à zona de condensação e refluxo, pode ser incluída uma "secção de enriquecimento" semelhante com o fim de se removerem componentes indesejáveis (por exemplo, produtos de glicol e/ou epóxido que não reagiu), resultando num enriquecimento (isto é, concentração) do composto hidroxilo antes da sua entrada na zona de condensação e refluxo. A secção de extracção e a secção de enriquecimento consistem tipicamente de materiais de enchimento ou pratos, como são conhecidos pelos peritos na técnica, em que tais materiais são substancialmente não reactivos para os reagentes e produtos que estão presentes no reactor sob as condições e componentes para os quais o reactor é operado. Geralmente, é desejável que tais enchimentos proporcionem uma área superficial elevada. Por exemplo, enchimentos inertes tais como vidro e cerâmica, bolas, peças irregulares, lâminas, tubos, anéis (por exemplo, anéis de Raschig), selas (por exemplo, selas de Berl e Selas INTALOX<sup>TM</sup>) e Enchimento FLEXIPAK<sup>TM</sup> podem ser todos úteis.

É particularmente vantajoso, no método desta invenção, dividir a alimentação de epóxido de modo a que este entre no reactor através de pelo menos dois orifícios distintos no reactor. Por exemplo, as Figuras 1, 2, e 3 ilustram cada uma o uso de três Alimentações de Composto Epóxido 2 em pelo menos um efeito. Embora a quantidade total de epóxido seja geralmente equivalente à fornecida numa só corrente de alimentação, tem-se descoberto que a separação da alimentação em mais do que uma alimentação resulta tipicamente numa maior selectividade para o glicol desejado. Se for utilizada apenas uma alimentação de epóxido, a zona reaccional comporta-se como uma zona bem misturada e a concentração de glicol que compete com a água para reagir com o epóxido é constante próximo do orifício de alimentação de epóxido. Isto resulta

em menores rendimentos de monoglicol (quando comparada às múltiplas alimentações de epóxido) a menos que os excessos pouco económicos de composto hidroxilo sejam evaporados através da zona reaccional. Se, contudo, o epóxido for repartido em múltiplos orifícios de injeção em diferentes pontos ao longo da zona reaccional, o produto glicol concentra-se à medida que flui no sentido descendente da coluna. É mais preferido que os orifícios de alimentação de epóxido estejam separados uns dos outros de tal forma que praticamente todo o composto epóxido de cada um dos orifícios de alimentação tenha reagido nas proximidades do seu orifício de alimentação e não seja transferido para a corrente de epóxido que entra em qualquer outro orifício de alimentação de composto epóxido. A razões de ebulição semelhantes, a concentração atinge um nível semelhante ao sistema de alimentação simples próximo do fundo da zona reaccional. Contudo, uma vez que grande parte do epóxido é alimentado e reage numa zona que tem uma menor concentração de glicol, a selectividade aumenta do fundo para o topo da zona reaccional. Portanto, a selectividade média de um sistema de alimentação múltipla de epóxido, que tome toda a coluna em linha de conta, é maior para razões de ebulição e alimentação semelhantes do que num sistema de alimentação de epóxido simples.

Numa concretização desta invenção, a zona reaccional compreende um leito de catalisador. O leito de catalisador pode compreender qualquer material capaz de catalisar a reacção desejada na zona reaccional do reactor em coluna de evaporação. Deve ser de uma natureza tal que permita um fluxo de vapor de composto hidroxilo através do leito, embora proporcionando uma área superficial suficiente para o contacto catalítico. O material catalítico pode ser um sólido, líquido, ou gás, contanto que o material catalítico não seja transferido para a zona do re-ebulidor. Por exemplo, o material catalítico pode ser um componente em fase líquida ou gasosa tal que o seu ponto de ebulição o mantenha fora da zona de re-ebulição. Exemplos incluem metades de amónia,

ácido clorídrico, alquil aminas e dióxido de carbono. De preferência, o material catalítico utilizado na zona reaccional do leito de catalisador é um sólido que é insolúvel quer nos reagentes, quer nos produtos de glicol, e é mecanicamente estável sob as condições no processo. Por exemplo, pode ser um catalisador ácido sólido ou um catalisador básico sólido ou outros tais como metais catalíticos e seus óxidos ou haletos adequados para um grande número de reacções catalíticas e heterogéneas com a reacção ou outros componentes no sistema. Dependendo do material catalítico utilizado (por exemplo, sólido), o material catalítico pode também desempenhar um papel adicional pois pode actuar como um centro de extracção encorajando o fraccionamento do produto glicol do composto hidroxilo. Conforme anteriormente descrito, a zona reaccional pode também conter secções de extracção/enriquecimento distintas para inibição do fluxo de epóxido para o re-ebulidor ou de produtos de glicol para a zona de condensação e refluxo.

Exemplos representativos dos numerosos catalisadores ácidos que podem ser úteis na hidratação de óxidos de alquilenos incluem o seguinte: resinas de permuta iónica de ácido alquil sulfónico fluorado (Pat. dos E.U. No. 4.165.440); ácidos carboxílicos e ácidos de halogéneos (Pat. dos E.U. No. 4.112.054); resinas de permuta catiónica de ácido forte (Pat. dos E.U. No. 4.107.221); ácidos alifáticos mono- e/ou poli-carboxílicos (Pat. dos E.U. No. 3.933.923); resinas de permuta catiónica (Pat. dos E.U. No. 3.062.889); zeólitos ácidos (Pat. dos E.U. No. 3.028.434); dióxido de enxofre (Pat. dos E.U. No. 2.807.651); ácidos acéticos tri-halogénicos (Pat. dos E.U. No. 2.472.417); e fosfato de alumínio promovido com cobre (Pat. dos E.U. No. 4.014.945). Exemplos específicos de catalisadores heterogéneos desejáveis são zeólitos alumino-silicatos, alumino-silicatos amorfos e resinas de permuta iónica na forma ácida. Um catalisador preferido é uma resina de ácido perfluorossulfónico encapsulada no interior e dispersa num veículo de óxido metálico.

Preferencialmente, o óxido metálico é seleccionado do grupo constituído essencialmente por sílica, alumina, titânia, óxido de germânio, bi-óxido de zircónio, alumino-silicato, zirconil-silicato, óxido crómico e óxido de ferro. Tais tipos de catalisadores são descritos na Patente dos E.U. No. 4.731.263 e na Publicação PCT No. WO 95/19222.

Numa concretização preferida desta invenção, é utilizado um reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito em que a zona reaccional de cada efeito subsequente contém um catalisador de actividade catalítica superior ao da zona reaccional do efeito anterior. Isto é particularmente vantajoso porque se observou, numa concretização desta invenção, que a reactividade para um monoglicol desejado é superior no primeiro efeito e progressivamente menor nos efeitos subsequentes devido a uma diminuição progressiva típica na temperatura em cada efeito subsequente. Com o fim de se aumentar a reactividade nas colunas subsequentes de forma a se manter uma produtividade equivalente, os leitos catalíticos são providos de actividade suficiente para proporcionarem uma selectividade aceitável para os glicóis desejados. Para fins de ilustração, na Figura 3 a Zona Reaccional 5 da primeira coluna pode não ter material catalítico presente na Zona Reaccional 5, mas a segunda coluna pode ter um leito catalítico e a Zona Reaccional 5 da coluna final pode ter um leito catalítico de actividade catalítica superior ao da segunda coluna.

Além disso, pode ser utilizado um leito catalítico graduado como uma alternativa ao uso de alimentações múltiplas de epóxido (anteriormente descrito). Num "leito catalítico graduado", o catalisador de maior actividade/reactividade é posicionado mais próximo do topo da zona reaccional e o de menor actividade próximo do fundo da zona reaccional. O orifício de alimentação de epóxido é então localizado perto do fundo da zona reaccional. Uma vez que o epóxido é alimentado no fundo da zona reaccional, o aumento da

reactividade do catalisador em direcção do topo da zona reaccional pode assim compensar a diminuição típica em concentração de epóxido a maiores distâncias do orifício de alimentação de epóxido. Isto possibilita à zona reaccional dar uma reactividade substancialmente igual ao longo da sua altura e produzir uma quantidade razoavelmente constante de glicol. O glicol pode em seguida ser concentrado e transportado no sentido descendente e para fora da zona reaccional em direcção à zona de re-ebulição.

O próximo passo do método compreende a remoção da mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido para fora da zona reaccional. Por “glicol dissolvido” quer-se dizer que o produto glicol é um componente que está geralmente em mistura, solução ou contido em qualquer composto hidroxilo líquido não reagido. Numa concretização da invenção, tal remoção pode ser alcançada deixando-se simplesmente o composto hidroxilo líquido escorrer para fora da zona reaccional por via das forças de gravidade. Uma vez a mistura removida da zona reaccional, deixam-se concentrar os glicóis na zona de re-ebulição, resultando em concentrações muito baixas de glicóis na zona de reacção. Isto maximiza a razão de composto hidroxilo para produto glicol na zona reaccional e proporciona um ambiente de selectividade máxima para o produto glicol desejado. Os produtos glicóis, frequentemente em mistura com o composto hidroxilo, podem depois ser removidos dos fundos com o fim de se recuperar o produto e de se inibir qualquer reacção adicional do produto glicol (por exemplo, reacção de produto mono-glicol para dar glicóis superiores).

A mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido pode ser aquecida de tal forma que pelo menos parte do composto hidroxilo seja evaporado do glicol. Tal aquecimento pode ter lugar na zona do re-ebulidor. Quando o composto hidroxilo se evapora, ele é transferido para cima através da coluna de evaporação através da zona reaccional como vapor, e é eventualmente

condensado e reenviado como refluxo para a zona de reacção, tipicamente sob a influência da gravidade, como composto hidroxilo líquido. Quando o composto hidroxilo é evaporado e transferido para e através da zona reaccional, ele é também útil para transportar o composto epóxido para cima e para a zona reaccional. A zona de re-ebulição é uma fonte de calor para o efeito e compreende tipicamente um volume de espaço abaixo da zona reaccional onde o composto epóxido não está presente e inclui um permutador de calor, um recipiente para conter líquidos à medida que eles fluem no sentido descendente do efeito, e um sistema de circulação. Os permutadores de calor são bem compreendidos por aqueles que são peritos na técnica e compreendem tipicamente um “lado quente” (frequentemente referido como “lado da carapaça”) para transferência de fluido de temperatura mais elevada, e um “lado frio” (frequentemente referido como “lado do tubo”) para transferência de fluido de temperatura mais baixa, em que os lados são tais que não há permuta de matéria da composição entre qualquer dos lados, apenas calor. Portanto, o permutador de calor é útil para absorção de calor através do “lado quente” da zona de condensação e refluxo de outro efeito transferindo o calor para o “lado frio” do permutador de calor. Além disso, a zona de re-ebulição deve ser equipada de forma a possibilitar a transferência de líquidos (ver, por exemplo, nas Figuras 2 e 3 “Produto de Fundo” 7) para fora do efeito, e preferencialmente para as zonas de re-ebulição de efeitos subsequentes a serem equipados de modo a que os líquidos (por exemplo, o “Produto de Fundo” 7 do efeito anterior) possam também ser transferidos para a zona de re-ebulição. O sistema de circulação da zona de re-ebulição é útil para este fim e também para a circulação do composto hidroxilo líquido através do lado frio do permutador de calor e no sentido inverso para o recipiente. Um exemplo de um sistema de circulação é um sifão térmico ou uma bomba de recirculação.

Dependendo da configuração do reactor em coluna de evaporação

utilizado (por exemplo, de único ou múltiplo efeito), a zona de condensação e refluxo pode compreender um condensador tradicional conforme entendido por aqueles que são peritos na técnica, ou pode compreender um par de linhas transferência que estão localizadas entre a zona reaccional de um efeito e o lado quente do permutador de calor de outro efeito do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito. Tais linhas de transferência podem simplesmente ser constituídas, por exemplo, por uma rede de tubagens que circulam destilado (por exemplo, composto hidroxilo evaporado) do topo de um efeito (isto é, acima da zona reaccional), através de uma linha de transferência de destilado, para o permutador de calor de um efeito subsequente, através do lado quente do permutador de calor, regressando condensado (por exemplo, composto hidroxilo líquido) para o efeito anterior através de uma linha de transferência de condensado. Por exemplo, nas Figuras 2 e 3, o Destilado 3 (isto é, que compreende composto hidroxilo evaporado) sai do topo do primeiro efeito, é circulado através da linha de transferência para o lado quente de um permutador de calor na zona de Re-ebulição 8 do segundo efeito, e o composto hidroxilo líquido é retornado como "Condensado de Retorno" 9 via outra linha de transferência. O lado frio do permutador de calor na zona de re-ebulição do segundo efeito captura o excesso de calor latente mais o calor de reacção do primeiro efeito e permite que o composto hidroxilo evaporado condense e seja devolvido ao primeiro efeito como líquido. Com esta forma de condensação, o excesso de calor latente e o calor de reacção da coluna de evaporação anterior podem ser beneficemente utilizados na zona de re-ebulição do efeito subsequente. Tipicamente, em tal configuração de múltiplo efeito, o efeito final pode utilizar um condensador tradicional posicionado no topo do último efeito, acima da zona reaccional, para condensação e refluxo do composto hidroxilo evaporado.

À luz desta divulgação, aqueles que são peritos na técnica

reconhecerão que quando a zona de condensação e refluxo estiver localizada entre dois efeitos separados não é crítico quais os efeitos que estão ligados desta forma. Por exemplo, numa concretização preferida, o calor é transferido para o mesmo efeito subsequente que o composto hidroxilo não evaporado, e o glicol dissolvido no mesmo (por exemplo, o "Produto do Fundo" 7, da Figura 3), de tal forma que o calor do destilado do efeito anterior e o composto hidroxilo não evaporado se movem numa direcção em co-corrente (ver, por exemplo, Figura 3). Noutra concretização, o calor do destilado do efeito anterior é transferido para um efeito diferente do composto hidroxilo não evaporado, e o glicol dissolvido no mesmo, de tal forma que o calor e o composto hidroxilo não evaporado se movem numa direcção em contra-corrente.

Uma vez o composto hidroxilo condensado, ele pode ser quer utilizado exclusivamente como a corrente de alimentação de hidroxilo líquido, quer combinado com uma nova alimentação de composto hidroxilo. Por exemplo, na Figura 3, o Condensado de Retorno 9 é combinado com a Alimentação de Composto Hidroxilo 1 do primeiro efeito para reacção na zona reaccional do primeiro efeito com o Composto Epóxido 2. Contudo, no segundo efeito da Figura 3, não há alimentação separada de hidroxilo líquido acima da zona reaccional e assim o Condensado de Retorno 9 não é combinado com uma nova alimentação de composto hidroxilo. O único composto hidroxilo com o qual o condensado é combinado no segundo efeito é o composto hidroxilo evaporado que está a ser produzido na zona de re-ebulição. À luz desta divulgação, no entanto, aqueles que são peritos na técnica reconhecerão que poderia também ser adicionada uma alimentação fresca de composto hidroxilo acima, ou no interior, da zona reaccional dos efeitos subsequentes se desejado.

Quando for utilizado um reactor de evaporação de múltiplo efeito, o composto hidroxilo não evaporado, e o produto glicol dissolvido no mesmo, é

transferido para um efeito de coluna de evaporação subsequente num ponto abaixo da zona reaccional do efeito subsequente de tal forma que se torna a alimentação de composto hidroxilo do efeito subsequente. Uma vez que o composto hidroxilo a ser transferido contém produto glicol, é importante que esta alimentação de hidroxilo seja alimentada num ponto abaixo da zona reaccional do efeito subsequente para se minimizar o seu contacto com o composto epóxido que será alimentado ao efeito. Caso contrário, o produto glicol pode reagir para formar glicóis superiores. Tal transferência pode ser continuada o número de vezes desejado sendo a transferência final para fins de recuperação de produto por transferência do composto hidroxilo não evaporado, e do glicol dissolvido no mesmo, para fora do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito. Com o fim de se evaporar o “composto hidroxilo não evaporado” uma vez transferido para a zona de re-ebulição do efeito subsequente, é preferível que cada efeito subsequente do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito seja mantido a uma pressão inferior à pressão do efeito anterior do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito. Esta manutenção da pressão em cada efeito pode ser realizada através de quaisquer meios conhecidos por aqueles que são peritos na técnica tal como uma purga no topo de cada efeito que permita que a pressão seja mantida à pressão desejada. É também possível evaporar o “composto hidroxilo não evaporado” no efeito subsequente mantendo-se a temperatura de cada zona de re-ebulição de efeitos subsequentes a temperaturas progressivamente maiores.

Tem-se descoberto que se obtém um efeito sinérgico quando se utiliza um reactor de múltiplo efeito. No fabrico de etileno glicol a partir de óxido de etileno e água, é preferível utilizar-se uma série de três efeitos. Um resultado de um tal sistema de reactor de múltiplo efeito é que o calor latente e o calor de reacção do composto hidroxilo evaporado podem ser utilizados nos múltiplos efeitos com o fim de se proporcionar uma eficiência energética no

sistema de reactor. O sucesso do sistema de reactor em coluna de evaporação pode ser atribuído a vários factores. Por exemplo, uma vez que a reacção está a ocorrer concorrentemente com a evaporação, o produto inicial da reacção, glicol, é removido da zona reaccional quase tão rapidamente como se forma. Esta remoção do glicol minimiza a decomposição ou reacções adicionais para se formarem subprodutos não desejados. Além disso, uma vez que o composto hidroxilo está em ebulição, a temperatura da reacção é controlada pelo ponto de ebulição do composto hidroxilo à pressão de sistema. O calor de reacção cria simplesmente mais ebulição o que beneficia a selectividade da reacção, mas não aumenta a temperatura.

A invenção será adicionalmente clarificada através de uma consideração dos seguintes exemplos, que se pretende que sejam puramente exemplares do uso da invenção.

### Exemplos

Para cada um dos seguintes exemplos, construiu-se um sistema reaccional contínuo em PYREX<sup>TM</sup>. Este era constituído por um balão de fundo redondo, com três tubuladuras, de 1000 mililitros (mL), para o re-ebulidor. O re-ebulidor era aquecido por uma manta de aquecimento. Ao gargalo do meio do re-ebulidor ligou-se uma coluna com 36 polegadas (91 cm) de comprimento por uma polegada (2,5 cm) de diâmetro. A coluna foi empacotada com oito polegadas (20 cm) de selas de Berl inertes de ¼ de polegada (6 mm) para se formar uma secção de extracção na zona reaccional, e com 16 polegadas de catalisador de resina de ácido perfluorossulfónico acima da secção de extracção. O catalisador foi preparado por deposição de polímero de ácido perfluorossulfónico sobre cilindros ocos com ¼ de polegada (6 mm) de diâmetro de carboneto de silício de acordo com os ensinamentos da Patente dos E.U. No.

4.731.263 de forma a se formar um catalisador ácido sólido com 15% em peso de ácido perfluorossulfónico. Depois adicionaram-se cerca de 4 polegadas (10 cm) de selas de Berl de  $\frac{1}{4}$  de polegada (6 mm) ao topo do catalisador dentro da coluna para actuarem como uma secção de enriquecimento. Adicionou-se à coluna um orifício de alimentação com um dezasseis avo de polegada (1,6 mm) dez polegadas (25 cm) acima do re-ebulidor e imediatamente abaixo do topo da secção de extracção com empacotamento de selas de Berl. Ao topo da coluna ligou-se um condensador. O condensador era arrefecido por um líquido de refrigeração arrefecido que circulava continuamente através dele a 4°C. O condensado caía por gravidade directamente no topo da zona de reacção. O re-ebulidor foi operado a uma pressão de cerca de 2,7 kPa (manométrica) e atingiu uma temperatura de 100°C.

Em cada um dos exemplos, os produtos reaccionais foram analisados por cromatografia gasosa e quantificou-se o etileno glicol, o dietileno glicol e glicóis superiores, e a água.

### EXEMPLO 1

Ao re-ebulidor acima descrito adicionaram-se 651,45 gramas (g) de água. A água foi aquecida até à ebulição e deixada evaporar ao longo coluna através do enchimento inerte e do catalisador e até ao condensador. Deixou-se o condensador operar em refluxo total e após uma corrente invariável de condensado começar a regressar à coluna, ligou-se a bomba de alimentação de óxido de etileno (OE). O caudal de alimentação de OE foi de 10 g/hora. Determinou-se a quantidade de água fervida, que foi de 240 g/hora. Determinou-se a conversão de OE, 35%, e a selectividade para etileno glicol foi de 94%.

### EXEMPLO 2

Ao re-ebulidor acima descrito adicionaram-se 547,5 g de água. A água foi aquecida até à ebulição e deixada evaporar ao longo coluna através do enchimento inerte e do catalisador e até ao condensador. Deixou-se o condensador operar em refluxo total e após uma corrente invariável de condensado começar a regressar à coluna, ligou-se a bomba de alimentação de OE. O caudal de alimentação de OE foi de 10 g/hora. Determinou-se a quantidade de água fervida, que foi de 180 g/hora. Determinou-se a conversão de OE, 41%, e a selectividade para etileno glicol foi de 93%.

### EXEMPLO 3

À secção de catalisador na zona reaccional da coluna acima descrita, adicionaram-se mais 6 polegadas (15 cm) do catalisador o que proporcionou uma secção catalítica na zona reaccional com 21 polegadas (53 cm) de altura. Ao re-ebulidor acima descrito adicionaram-se 651,45 g de água. A água foi aquecida até à ebulição e deixada evaporar ao longo coluna através do enchimento inerte e do catalisador e até ao condensador. Deixou-se o condensador operar em refluxo total e após uma corrente invariável de condensado começar a regressar à coluna, ligou-se a bomba de alimentação de OE. O caudal de alimentação de OE foi de 14,8 g/hora. Determinou-se a quantidade de água fervida, que foi de 300 g/hora. Determinou-se a conversão de OE, 56%, e a selectividade para etileno glicol foi de 93%.

### EXEMPLO 4 (reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito)

Como exemplo de um reactor em coluna de evaporação de triplo efeito com um só orifício de alimentação de epóxido em cada efeito, podem-se adicionar mais duas colunas em série à coluna descrita para os Exemplos 1-3,

acima, em que a coluna acima descrita é utilizada como a terceira coluna de um reactor de triplo efeito. Cada coluna é idêntica à coluna anteriormente descrita com a excepção do topo da primeira coluna ser ligado a uma linha de transferência para a circulação de destilado do topo da primeira coluna em torno de um permutador de calor da segunda coluna, regressando para a primeira coluna como condensado de retorno. Entre a segunda e a terceira coluna é ligada uma linha de transferência semelhante. As colunas são ligadas em série de tal forma que o produto do fundo da primeira coluna é transferido para a segunda coluna e o produto do fundo da segunda coluna é transferido para a terceira coluna. Cada coluna é equipada com uma purga no topo para controlo da pressão em cada coluna. O re-ebulidor da primeira coluna é operada a uma pressão manométrica entre 0,5 MPa e 2,0 MPa e a uma temperatura entre 140°C e 200°C. O re-ebulidor da segunda coluna é operada a uma pressão entre 0,2 MPa e 1,0 MPa e a uma temperatura entre 120°C e 160°C. O re-ebulidor da terceira coluna é operada a uma pressão entre 0,05 MPa e 0,2 MPa e a uma temperatura entre 80°C e 120°C.

Ao re-ebulidor anteriormente descrito da primeira coluna, são adicionadas entre 250 a 750 g de água. A água é aquecida até à ebulição e deixada evaporar ao longo da coluna através do enchimento inerte e do catalisador e até e através da linha de transferência. Após uma corrente invariável de condensado começar a regressar à coluna, ligou-se a bomba de alimentação de OE. O caudal de alimentação de OE é entre 10 g/hora e 30 g/hora. Uma vez que a água e o produto glicol começam a acumular-se no re-ebulidor do primeiro efeito, a água não evaporada e o produto glicol são retirados por meio de uma bomba de transferência ou de uma válvula de abaixamento de pressão e são transferidos para o re-ebulidor da segunda coluna. É efectuado um processo semelhante para a segunda coluna, tal como com a primeira, e a água não evaporada e o produto glicol do segundo efeito são transferidos para o terceiro efeito. À medida que a água é evaporada ao longo da terceira coluna, ela reage

com o OE alimentado, começando-se a acumular água e produto glicol no re-ebulidor do terceiro efeito. O vapor de água não reagido é condensado no condensador regressando à zona reaccional como líquido para reacções adicionais com o OE alimentado. Em tal reactor de evaporação de triplo efeito, calcula-se que serão requeridas 1,6 libras de vapor por libra de etileno glicol produzido a uma razão em peso de ebulição de 8:1 (água para óxido de etileno).

#### **EXEMPLO 5 (múltiplos orifícios de alimentação de epóxido)**

Como um exemplo de um reactor em coluna de evaporação de único efeito com múltiplos orifícios de alimentação de epóxido, realizou-se uma simulação à escala de fabrico com base na cinética medida e num diâmetro de reactor de 16,1 pés (4,91 metros) com um total de 30 pratos perfurados, sendo o Prato 30 o re-ebulidor. Examinou-se o efeito dos múltiplos orifícios de alimentação conduzindo-se ensaios gerados por computador com o número de orifícios de alimentação de epóxido variando desde 1 até 8. O desenho básico da montagem foi conforme exposto na "Figura 1", aqui descrita, mas não foi utilizado material catalítico na zona reaccional. O caudal total de alimentação de epóxido, independentemente do número de orifícios de alimentação, foi mantida constante a 50.000 libras (22.679,6 quilogramas) de OE por hora. A alimentação de OE foi mantida igualmente distribuída entre os orifícios de alimentação de OE utilizados ("orifícios activos"). O caudal de alimentação para os orifícios inactivos foi zero. A razão de ebulição para o caudal de alimentação de OE foi mantida constante a 10 libras (4,5 quilogramas) de ebulição para 1 libra (0,4 quilogramas) de alimentação total de OE. Para ilustrar a TABELA 1, o "Ensaio 8" mostra um número total de orifícios de alimentação de 8. Estes orifícios de alimentação estão situados nos Pratos 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23 e 26. No "Ensaio 8", foram adicionadas 80.000 libras/hora (36.287 kg/hr) de água como alimentação do composto hidroxilo. A temperatura no re-ebulidor foi de 177°C e a temperatura no condensador foi de 164°C. A pressão na coluna foi fixada em


100 psig (0,69 mPa manométrica). A ebulição de água na coluna foi de 500.000 libras/hora (226.796 kg/hr). Determinou-se a conversão de OE, 99,99%, e a selectividade para etileno glicol foi de 90,57%. Portanto, a “% de rendimento em MEG” foi de 90,57 para o “Ensaio 8”. Os ensaios de 1 até 7 utilizaram parâmetros equivalentes aos do Ensaio 8.

TABELA 1

<u># Ensaio</u>	<u># de Orifícios de Alimentação</u>	<u>Localização dos Orifícios de Alimentação</u>	<u>% de Rendimento em MEG</u>
1	1	26	86,23
2	2	14, 26	88,64
3	3	8, 17, 26	89,49
4	4	8, 17, 23, 26	89,91
5	5	8, 14, 17, 23, 26	90,18
6	6	8, 11, 14, 17, 23, 26	90,35
7	7	8, 11, 14, 17, 20, 23, 26	90,48
8	8	5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26	90,57

Outras concretizações da invenção, para além das anteriormente exemplificadas, serão evidentes para os peritos na técnica a partir de uma consideração desta especificação ou da prática da invenção aqui revelada. Tenciona-se que a especificação e o exemplo sejam considerados como meramente exemplares, sendo o verdadeiro âmbito da invenção indicado pelas seguintes reivindicações.

Lisboa, 5 de Dezembro de 2001



ALBERTO CANELAS  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA

### REIVINDICAÇÕES

1. Um método para o fabrico de glicol num reactor em coluna de evaporação, compreendendo o método:

- a) a alimentação de um composto hidroxilo ao reactor;
- b) a alimentação de um composto epóxido ao reactor de tal forma que o composto epóxido seja contactado com o composto hidroxilo numa zona reaccional sob condições tais que praticamente todo o composto epóxido reaja para formar um produto compreendendo um glicol que se dissolve no composto hidroxilo líquido;
- c) a remoção da mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido para fora da zona reaccional;
- d) o aquecimento da mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido de tal forma que pelo menos parte do composto hidroxilo seja evaporado do glicol; e
- e) a condensação e refluxo do composto hidroxilo evaporado e sua combinação com o composto hidroxilo do Passo (a);

em que a alimentação de epóxido entra no reactor através de pelo menos dois orifícios distintos no reactor.

2. O método da Reivindicação 1, em que o reactor em coluna

de evaporação compreende: uma zona reaccional para a reacção do epóxido e do composto hidroxilo; uma zona de re-ebulição que está localizada abaixo da zona reaccional; uma zona de condensação e refluxo que está localizada acima da zona reaccional; pelo menos um orifício de alimentação de hidroxilo que está localizado acima ou no interior da zona reaccional; e pelo menos dois orifícios de alimentação de epóxido que estão localizados acima da zona de re-ebulição; em que a zona reaccional, a zona de re-ebulição e a zona de condensação e refluxo estão todas em comunicação de fluido umas com as outras.

3. O método da Reivindicação 2 compreendendo adicionalmente a extracção de qualquer epóxido não reagido após o Passo (b) numa secção de extracção, em que a secção de extracção está localizada no interior da zona reaccional numa interface directamente adjacente à zona de re-ebulição.

4. O método da Reivindicação 3, em que a secção de extracção compreende um material de enchimento inerte.

5. O método da Reivindicação 2, em que a zona reaccional compreende um leito catalítico.

6. O método da Reivindicação 5, em que o leito catalítico compreende um catalisador seleccionado do grupo constituído essencialmente por zeólitos alumino-silicato, alumino-silicatos amorfos e resinas de permuta iónica na forma ácida.

7. O método da Reivindicação 5, em que o leito catalítico compreende resina de ácido perfluorossulfónico encapsulada no interior e disperso num veículo de óxido metálico.

8. O método de Reivindicação 5, em que o leito catalítico

compreende uma graduação catalítica em que o catalisador de actividade mais elevada é colocado no topo da zona reaccional e o catalisador de menor actividade é colocado no fundo da zona reaccional.

9. O método de qualquer uma das reivindicações precedentes em que o epóxido é óxido de etileno.

10. O método de qualquer uma das reivindicações precedentes em que o composto hidroxilo é seleccionado de água, álcool e metades de glicol.

11. O método de qualquer uma das reivindicações precedentes em que o produto glicol é seleccionado de etileno glicol, propileno glicol e glicol éter.

12. O método da Reivindicação 2, em que são utilizados três orifícios de alimentação de epóxido e são alimentadas quantidades diferentes de epóxido a cada orifício de alimentação de epóxido.

13. O método da Reivindicação 2 compreendendo adicionalmente o enriquecimento do composto hidroxilo evaporado numa secção de enriquecimento por extracção de quaisquer componentes indesejáveis em que a secção de enriquecimento está localizada no interior da zona reaccional numa interface directamente adjacente à zona de condensação e refluxo.

14. O método de qualquer uma das reivindicações precedentes em que o método é conduzido em pelo menos dois efeitos subsequentes do reactor em coluna de evaporação.

15. Um método para o fabrico de glicol num reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito, compreendendo o método:

- a) a alimentação de um composto hidroxilo ao reactor;
- b) a alimentação de um epóxido ao reactor de tal forma que o composto epóxido seja contactado com o composto hidroxilo numa zona reaccional sob condições tais que praticamente todo o epóxido reaja para formar um produto compreendendo um glicol que se dissolve no composto hidroxilo líquido;
- c) a remoção da mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido para fora da zona reaccional;
- d) o aquecimento da mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido de tal forma que pelo menos parte do composto hidroxilo seja evaporado do glicol;
- e) a condensação e refluxo do composto hidroxilo evaporado e sua combinação com o composto hidroxilo do Passo (a); e
- f) a transferência do composto hidroxilo não evaporado, e do glicol dissolvido no mesmo, do Passo (d) para um efeito subsequente do reactor em coluna de evaporação num ponto abaixo da zona reaccional do efeito subsequente de tal forma que se torne a alimentação do Passo (a) do efeito subsequente;

em que a transferência no Passo (f) é continuada o número de vezes desejado, sendo a transferência final para fins de recuperação de produto por transferência

do composto hidroxilo não evaporado, e do glicol dissolvido no mesmo, para fora do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito.

16. O método da Reivindicação 15 em que a alimentação de epóxido do Passo (b) entra em pelo menos um efeito do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito através de pelo menos dois orifícios distintos.

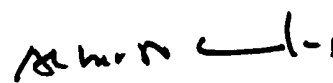
17. O método da Reivindicação 15, em que a mistura de composto hidroxilo líquido e glicol dissolvido é aquecida por um re-ebulidor no Passo (d).

18. O método da Reivindicação 15, em que cada efeito subsequente do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito é mantido a uma pressão inferior à pressão do seu efeito anterior do reactor em coluna de evaporação de múltiplo efeito.

19. O método da Reivindicação 15, em que a condensação e o refluxo no Passo (e) ocorrem numa zona de condensação e refluxo que está localizada entre a zona reaccional de um efeito e a zona de re-ebulição de outro efeito de tal forma que, durante a condensação e o refluxo, é transferido calor do composto hidroxilo evaporado para a zona de re-ebulição do outro efeito.

20. O método da Reivindicação 15, em que cada efeito subsequente com coluna de evaporação em série tem uma zona reaccional de actividade catalítica superior à do efeito anterior na série.

Lisboa, 5 de Dezembro de 2001



ALBERTO CANELAS  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA

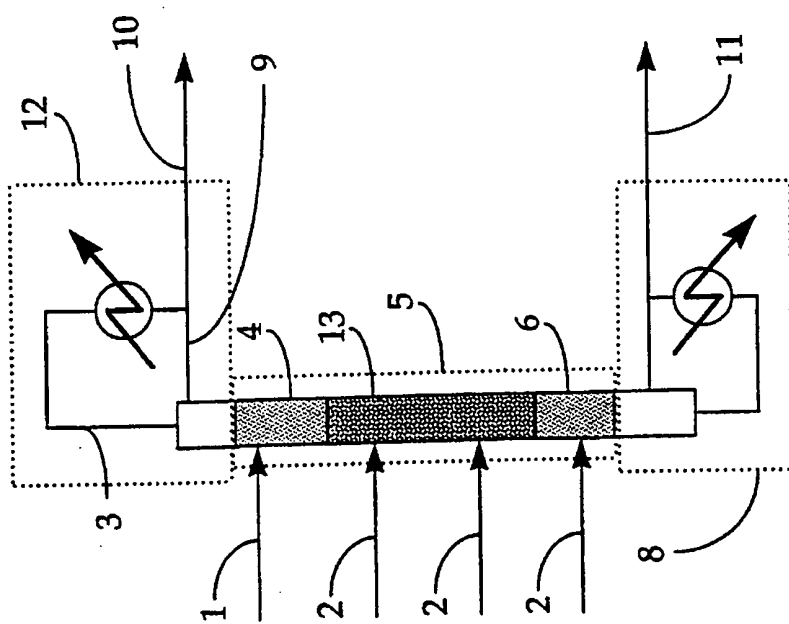


Figura 1

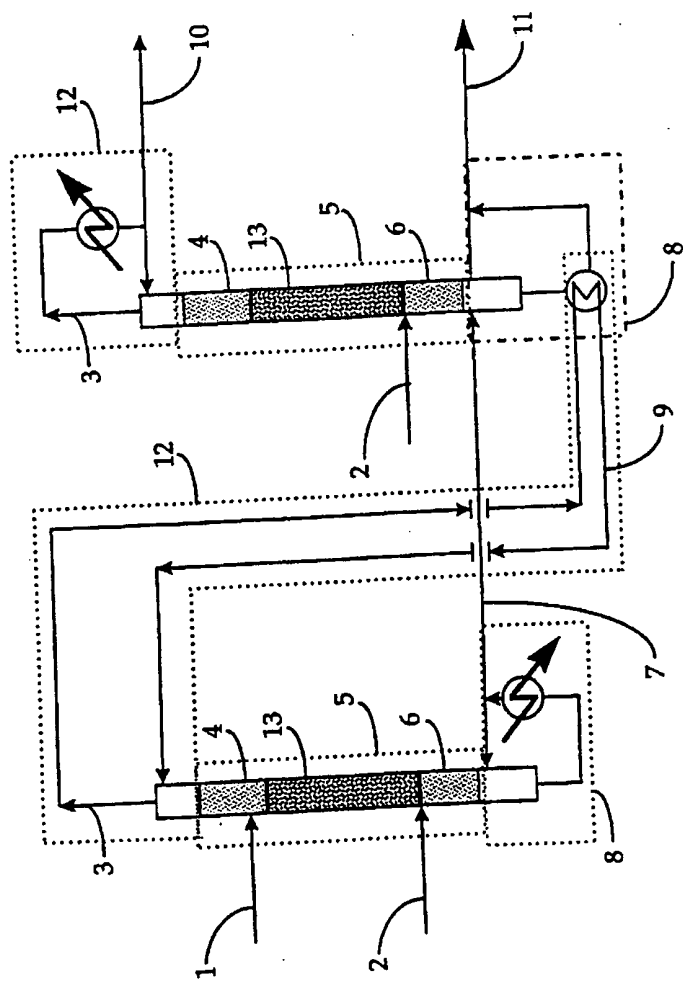


Figura 2

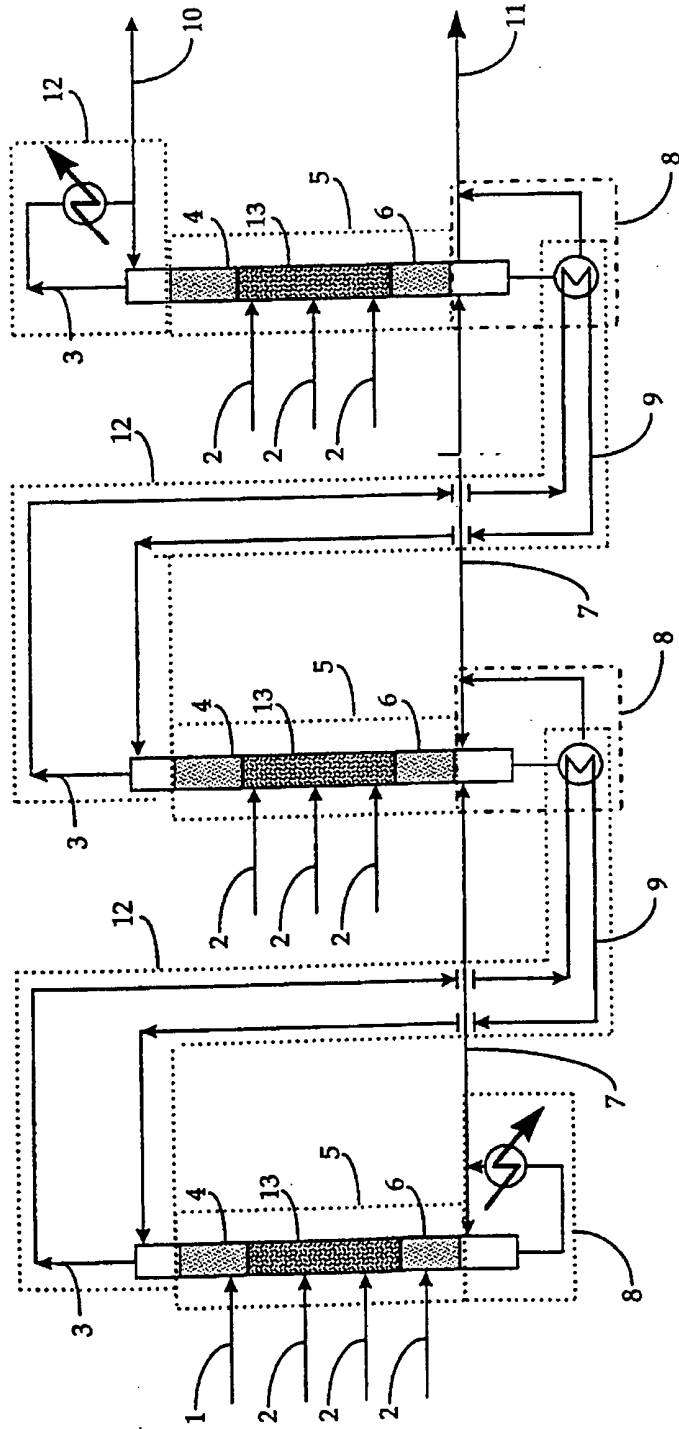


Figura 3