



PI 04093402

PI 04093402

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0409340-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0409340-2

(22) Data do Depósito: 13/04/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 28/10/2004

(51) Classificação Internacional: C07C 51/44; E04B 1/00

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2003 DE 103 17 436.2; 06/06/2003 US 60/476,161

(54) Título: PROCESSO DE SEPARAÇÃO TÉRMICA DO MONÔMERO MET(ACRÍLICO)

(73) Titular: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Companhia Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, Alemanha (DE).

(72) Inventor: VOLKER DIEHL; ULRICH JÄGER; ULRICH HAMMON; JÜRGEN SCHRÖDER; STEFFEN RISSEL

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 30/12/2014, observadas as condições legais.

Expedida em: 30 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes Substituta



“PROCESSO DE SEPARAÇÃO TÉRMICA DO MONÔMERO MET(ACRÍLICO)”

A presente invenção refere-se a um processo de separação térmica entre pelo menos um fluxo gasoso ascendente em uma coluna de separação contendo uma seqüência de bandejas de transferência de massa e um fluxo líquido que desce na coluna de separação, e compreendendo inibidor de polimerização dissolvido, sendo que pelo menos um de referidos fluxos compreende monômeros (met)acrílico, e a superfície interna da coluna de separação que está sendo pulverizada com o fluxo líquido que desce na coluna de separação, e compreendendo inibidor de polimerização dissolvido, e sendo que a coluna de separação apresenta elementos internos de cuja superfície pelo menos partes encontram-se na região de sombra do fluxo líquido descendente pulverizado.

Neste documento, a indicação monômeros (met)acrílicos é uma abreviatura de "monômeros acrílicos e/ou monômeros metacrílicos".

Neste documento, o termo monômeros acrílicos é uma abreviatura de "acroleína, ácido acrílico e/ou ésteres de ácido acrílico".

Neste documento, o termo monômeros metacrílicos é uma abreviatura de "metacroleína, ácido metacrílico e/ou ésteres de ácido metacrílico".

Em particular, os monômeros (met)acrílicos tratados neste documento destinam-se incluir os seguintes ésteres (met)acrílicos: acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de n-butila, acrilato de iso-butila, metacrilato de iso-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de terc-butila, metacrilato de terc-butila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de 2-etilexila, metacrilato de 2-etilexila, acrilato de N,N-dimetilaminoetila, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila, metacrilato de ciclo-hexila, monoacrilato de 1,4-butanodiol, acrilato de hidroxietila, metacrilato de

hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, metacrilato de hidroxipropila, acrilato de glicidila e metacrilato de glicidila.

Como uma consequência de sua dupla ligação etilenicamente insaturada muito reativa, monômeros (met)acrílicos representam compostos de partida valiosos para a preparação de polímeros que podem ser usados, por exemplo, como adesivos, resina absorvedora de água ou como um aglutinante para tintas de dispersão.

(Met)acroleína e ácido (met)acrílico são preparados em escala industrial predominantemente por meio de oxidação catalítica de fase gasosa de compostos precursores C_3 -/ C_4 apropriados (ou de compostos precursores dos mesmos), em particular de propeno e propano no caso de acroleína e ácido acrílico, ou de isobuteno e isobutano no caso de ácido metacrílico e de metacroleína. No entanto, outras substâncias de partida vantajosas, adicionalmente ao propeno, propano, isobuteno e isobutano, são outros compostos contendo 3 ou 4 átomos de carbono, como isobutanol, n-propanol ou compostos precursores dos mesmos, por exemplo o metil éter de isobutanol. Também é possível obter ácido (met)acrílico a partir de (met)acroleína.

Normalmente obtém-se uma mistura de gás produto a partir da qual é necessário remover o ácido (met)acrílico ou a (met)acroleína.

É possível obter ésteres de ácido (met)acrílico, por exemplo, por meio de reação direta de ácido (met)acrílico e/ou (met)acroleína com os álcoois apropriados. No entanto, inicialmente este caso resulta geralmente em misturas de produto líquidas das quais os ésteres (met)acrílicos devem ser removidos (por exemplo por meio de retificação).

Para as remoções indicadas acima, freqüentemente emprega-se processos de separação que são realizados numa coluna de separação contendo uma seqüência de bandejas de transferência de massa como elementos internos. Nestas colunas de separação, fluxo gasoso (ascendentes) e

líquidos (descendentes) são, em muitos casos, conduzidos em contracorrente, e, como uma consequência do desequilíbrio existente entre os fluxos, ocorre transferência de calor e de massa, o que, finalmente, resulta na separação desejada na coluna de separação. Neste documento, referidos processos de separação devem ser referidos como processos de separação térmica.

Exemplos de, e portanto um elemento de, o termo "processos de separação térmicos" usados neste documento, são condensação fracionada (cf. DE-A 19924532) e/ou retificação (fase vapor ascendente é conduzida em contracorrente com a fase líquida; a ação de separação baseia-se no fato de que a composição de vapor em equilíbrio é diferente da composição líquida), absorção (pelo menos um gás ascendente é conduzido em contracorrente relativamente a pelo menos um líquido descendente; a ação de separação baseia-se na solubilidade diferente dos constituintes de gás no líquido), extração (como absorção; no entanto, a fase líquida é carregada com um componente que é absorvido pelo gás de extração) e dessorção (o processo invertido relativamente à absorção; o gás dissolvido na fase líquida é removido por meio de redução de pressão parcial).

Por exemplo, a remoção de ácido (met)acrílico ou (met)acroleína da mistura de gás produto da oxidação catalítica de fase gasosa pode ser realizada de tal forma que o ácido (met)acrílico ou a (met)acroleína também é removido adicionalmente por meio de absorção em um solvente (por exemplo água ou um solvente orgânico) ou por meio de condensação fracionada da mistura de gás produto, e o absorvato ou condensado resultante é separado subsequente por meio de retificação (geralmente em diversos estágios) para se obter (met)acroleína ou ácido (met)acrílico mais ou menos puro (cf. por exemplo, EP-A 717019, EP-A 1125912, EP-A 982289, EP-A 982287, DE-A 19606877, DE-A 1011527, DE-A 10224341 e DE-A 10218419).

A condensação fracionada indicada acima difere da retificação

convencional essencialmente pelo fato de que a mistura a ser separada é introduzida na coluna de separação em forma gasosa (i.e. totalmente convertida à forma de vapor).

Em lugar da condensação fracionada, emprega-se também inicialmente uma condensação total, e os condensados resultantes são separados subseqüentemente por meio de retificação.

As misturas aquosas ou líquidas que contêm monômeros (met)acrílicos e que já foram consideradas podem conter os monômeros (met)acrílicos em forma mais ou menos pura ou em diluição (por exemplo, com solvente ou com gases diluentes). Os solventes podem ser um solvente aquoso ou um solvente orgânico, e o tipo específico do solvente orgânico é substancialmente insignificante. O gás diluente pode ser, por exemplo, nitrogênio, óxido de carbono (CO, CO₂), oxigênio, hidrocarboneto ou uma mistura destes gases.

Isto significa, por exemplo que, na via para se obter monômeros de (met)acrila, processos de separação térmicos são aplicados de uma maneira altamente diferente com relação a misturas gasosas e/ou líquidas cujo teor de monômeros (met)acrílicos pode ser $\geq 2\%$ em peso, ou $\geq 10\%$ em peso, ou $\geq 20\%$ em peso, ou $\geq 40\%$ em peso, ou $\geq 60\%$ em peso, ou $\geq 80\%$ em peso, ou $\geq 90\%$ em peso, ou $\geq 95\%$ em peso, ou $\geq 99\%$ em peso.

Os monômeros (met)acrílicos podem acumular-se no topo ou no fundo da coluna de separação. No entanto, deve-se considerar que frações contendo monômeros (met)acrílicos acumulados também podem ser removidas da seção superior, inferior ou intermediária da coluna de separação.

As bandejas de transferência de massa presentes nas colunas de separação para o processo de separação térmica atendem o objetivo de proporcionar sítios apresentando fases líquidas contínuas na coluna de separação em forma de camadas líquidas. A superfície do fluxo de vapor ou

gás ascendente na camada líquida é então a superfície de troca decisiva.

O líquido flui sobre a bandeja de transferência de massa que apresenta diversas passagens. O gás ascende através destas passagens, de forma que possa ocorrer o processo de transferência de massa. O líquido
5 refluxado é conduzido adicionalmente de bandeja em bandeja através dos mesmos orifícios ou através de dispositivo de drenagem especial (canais de descida). Este último não se enquadra tipicamente sob a definição de passagem.

Uma área problemática quando se realiza processos de
10 separação térmicos entre pelo menos um fluxo gasoso e pelo menos um fluxo líquido, de que pelo menos um compreende monômeros (met)acrílicos, é que monômeros (met)acrílicos são muito reativos com relação a sua polimerização de radical livre e tendem a polimerização indesejada.

Portanto, é usual operar as colunas de separação com inibição
15 de polimerização. Em outras palavras, inibidores de polimerização (p. ex. compostos fenólicos, compostos amino, compostos nitro, compostos de fósforo, compostos de enxofre, compostos de N-oxila e/ou sais de metal pesado, são adicionados ao fluxo de líquido descendente na coluna de separação (referido neste documento como refluxo ou líquido de refluxo).

20 Portanto, todas as superfícies da coluna de separação que são molhadas com o fluxo líquido descendente na coluna de separação têm a polimerização automaticamente inibida.

No que se refere às superfícies que contactam o fluxo líquido descendente na coluna de separação (por exemplo, o lado superior das
25 bandejas de transferência de massa), a interação previamente indicado é comparativamente isenta de problemas.

No entanto, isto não se aplica mais àquelas superfícies da coluna de separação que estão voltadas para longe do fluxo líquido descendente (por exemplo, o lado inferior das bandejas de transferência de

massa).

Nestas superfícies, monômeros (met)acrílicos presentes no fluxo gasoso ascendente podem sair por condensação. O condensado não-inibido (a tendência a polimerização é particularmente marcante na fase condensada como uma consequência da separação intermolecular baixa) pode então polimerizar-se, sendo que o polímero que se forma pode acumular-se e, finalmente, tornar impossível a operação adicional da coluna de separação.

Portanto, EP-A 937488 e EP-A 1044957 descrevem processos para retificar misturas que compreendem monômeros (met)acrílicos, em que a superfície interna da coluna de retificação, incluindo a bandeja de transferência de massa inferior, é pulverizada através de tubeiras com refluxo com polimerização inibida.

DE-A 10300816 refere-se a processos de separação térmicos de misturas compreendendo monômeros (met)acrílicos, em que a coluna de separação contendo uma seqüência de bandejas de transferência de massa é operada de tal forma que o fluxo gasoso se move para cima, à medida que passa através das passagens das bandejas de transferência de massa, carregando pequenas gotículas líquidas da fase líquida com polimerização inibida dispostas sobre a mesma e pulveriza-se as mesmas para cima.

A desvantagem dos procedimentos da EP-A 937488, EP-A 1044957 e DE-A 10300816 é que elas só podem proporcionar pulverização de recobrimento de superfície com refluxo de polimerização inibida a um custo e trabalho considerável.

Em outras palavras, sempre haverá partes da superfície dos elementos internos dispostos na coluna de separação que nem se defrontam com o fluxo líquido descendente apresentando polimerização inibida, nem são cobertos suficientemente por meio de refluxo apresentando polimerização inibida.

Referidas partes da superfície serão referidas neste documento

como partes da superfície que se encontram na região de sombra do fluxo líquido descendente pulverizado (via tubeiras especiais e/ou via bandejas de transferência de massa).

5 Constitui um objeto da presente invenção remover referidas partes da superfície de elementos internos que estão presentes em colunas de separação adequadas para processos de separação térmicos encontram-se na região de sombra do refluxo pulverizado que apresenta polimerização inibida, de uma maneira muito simples e sem maior custo e inconveniência, em particular sem tubeiras de pulverização a serem usadas adicionalmente, a
10 partir da região de sombra.

Nós verificamos que este objeto é atingido por meio de um processo de separação térmica entre pelo menos um fluxo gasoso ascendente em uma coluna de separação contendo uma seqüência de bandejas de transferência de massa e um fluxo líquido descendente na coluna de separação
15 e compreendendo inibidor de polimerização dissolvido, sendo que pelo menos um de referidos fluxos compreende monômeros (met)acrílicos, e sendo que a superfície interna da coluna de separação é pulverizada com o fluxo líquido descendente na coluna de separação e compreendendo inibidor de polimerização dissolvido, e a coluna de separação apresentando elementos
20 internos de cuja superfície pelo menos partes encontram-se na região de sombra do fluxo líquido descendente pulverizado, sendo que partes da superfície dos elementos internos que se encontram na sombra do fluxo líquido descendente pulverizado são removidas da região de sombra por serem cobertas.

25 Neste documento, uma seqüência de bandejas de transferência de massa refere-se a pelo menos duas, ou melhor pelo menos três ou pelo menos quatro, bandejas de transferência de massa sucessivas que não são interrompidas por quaisquer outros elementos internos.

Em processos de acordo com a invenção, freqüentemente a

superfície interna da coluna de separação é pulverizada com fluxo líquido descendente na coluna de separação pelo fluxo gasoso que se move para cima, à medida que passa através de bandejas de transferência de massa, carreando pequenas gotículas líquidas da fase líquida dispostas sobre as mesmas e pulverizando as mesmas para cima.

A presente invenção será ilustrada abaixo utilizando-se exemplos sem limitação de sua generalidade.

Freqüentemente, os elementos de suporte instalados em colunas de separação para processos de separação térmicos são suportes em duplo T que se estendem de um lado da coluna de separação para o outro lado da coluna de separação e são fixados à parede da coluna.

Em contraste com os suportes em T simples, como mostrado, por exemplo, pela EP-A 759316, suportes em duplo T apresentam maior capacidade de suporte de carga.

Entre outros fatores, isto está ligado ao fato de que eles apresentam dois lados transversais, enquanto que o suporte em T simples só apresenta um lado transversal. O segundo lado transversal reforça adicionalmente o lado longitudinal.

Figura 1 mostra a seção transversal de um suporte em duplo T com bandeja de transferência de massa repousando sobre o mesmo.

No entanto, uma desvantagem de suportes em T duplo é que, por exemplo, as partes da superfície de suportes em duplo T que são indicadas na figura 1 pelo número (1) e que se encontram na região de sombra das gotículas líquidas que, à medida que o fluxo gasoso que se move para cima passa através das passagens da bandeja de transferência de massa abaixo, são carregadas da fase líquida presente sobre as mesmas e pulverizadas para cima de maneira substancialmente vertical. Figura 2 mostra como esta desvantagem pode ser remediada simplesmente montando-se uma cobertura, sem necessidade de um tubo de pulverização adicional para refluxo

apresentando polimerização inibida.

A cobertura também apresenta, de preferência, os elementos (3). Eles facilitam a drenagem de gotículas de líquido com polimerização inibida que são coletadas no lado inferior da bandeja de transferência de massa que repousa sobre o suporte em T duplo e são pulverizados para cima a partir da bandeja de transferência de massa abaixo. Quaisquer núcleos de polimerização que possam formar-se na cobertura vertical são, pois, removidos continuamente por meio de lavagem e transportados para o fundo da coluna. Assegura-se a inibição da polimerização.

De acordo com a invenção, também é vantajoso (4) quando a cobertura também apresenta um bico de gotejamento (4), porque isto reduz o tempo de residência do líquido de refluxo à medida que o mesmo é drenado. No entanto, a probabilidade de polimerização aumenta à medida que aumenta o tempo de residência.

O mesmo aplica-se a suportes em forma de U (porque eles apresentam duas pernas longitudinais, as pernas longitudinais podem ser mais curtas para a mesma capacidade de suporte de carga, o que torna possível particularmente pequenas separações das bandejas de transferência de massa), como mostrado na Figura 3 com bandeja de transferência de massa repousando sobre os mesmos. Neste caso, por exemplo, as paredes internas verticais (5) são superfícies com problemas típicos. Figura 4 mostra a solução para o problema na forma de uma cobertura elegante.

De uma maneira similar, Figura 5 mostra uma seqüência de bandejas de transferência de massa com canais de descida para o refluxo do líquido com polimerização inibida disposto alternadamente no centro e lateralmente. Onde o canal de descida da bandeja diretamente acima se abre para a bandeja de baixo, o lado inferior da bandeja seguinte no sentido para cima é na sombra de pulverização (6), porque normalmente não há pulverização como uma consequência de relações de pressão insuficientes.

Figura 6 mostra como o remédio aqui também é o recobrimento simples (7), (8). A cobertura (7) e também a cobertura (8) asseguram a drenagem dirigida de gotículas líquidas restantes que se acumulam no lado inferior da bandeja e que são carreadas pela passagem gasosa através das passagens da bandeja e 5 transferência de massa diretamente abaixo da fase líquida presente nas mesmas.

As colunas de separação vantajosas para o processo de acordo com a invenção podem conter bandejas de transferência de massa de tipos altamente diferentes. Adicionalmente às bandejas de transferência de massa, 10 os elementos internos da colunas de separação adequados para o processo de acordo com a invenção também podem ser, por exemplo, recheios ou compactações.

De acordo com a invenção, prefere-se que os elementos internos presentes nas colunas de separação vantajosos para o processo de 15 acordo com a invenção sejam apenas bandejas de transferência de massa.

Para as passagens das bandejas de transferência de massa vantajosas para o processo de acordo com a invenção, conhece-se uma diversidade de possibilidades de projeto. É possível proporcionar orifícios substancialmente planos (bandejas de peneira), os orifícios podem ser dotados 20 com válvulas (bandejas com válvulas) e os orifícios podem ser protegidos com tampas em forma de sino contra o líquido de refluxo (bandejas borbulhamento). Também são vantajosos de acordo com a invenção projetos de bandejas de transferência de massa integrados em maior nível, como bandejas de tampa em forma de túnel e bandejas centrífugas em que várias 25 passagens sempre são combinadas com um grupo de passagens de gás e em que a direção do fluxo de líquido é controlada por um impulso do fluxo gasoso que flui para dentro e para fora.

De outra forma, as bandejas de transferência de massa nas colunas de separação usadas hodiernamente e que apresentam um diâmetro de

vários metros constituem-se de vários planos que são fixados sobre ou em suportes, como descrito, por exemplo, na EP-A 759316.

Um clássico entre as bandejas de transferência de massa que é particularmente vantajoso para o processo de acordo com a invenção é a
5 bandeja de peneira. Neste documento, isto refere-se a placas cujas passagens para os fluxos de vapor ou gás ascendentes (os termos "gasoso" e "vaporoso" são usados como sinônimos neste documento) são simples orifícios e/ou fendas.

As bandejas de peneira são diferenciadas em dois grupos, i.e.
10 aquelas apresentando fluxo líquido forçado e aquelas sem fluxo de líquido forçado.

O fluxo forçado do líquido de refluxo é obtido quando as bandejas de peneira apresentam, adicionalmente às passagens para os fluxos de vapor ou gás ascendentes, pelo menos um canal de descida (dreno), através
15 do qual o líquido de refluxo, irrespectivamente da percurso do fluxo de vapor ou gás, flui da bandeja superior para a bandeja inferior seguinte (alimentação). O líquido de refluxo flui em modo de "fluxo cruzado" sobre a bandeja da pelo menos uma entrada de alimentação até o pelo menos um dreno, e o tubo de alimentação e o tubo de drenagem garantem a vedação
20 líquida e a altura de líquido desejada na bandeja.

Freqüentemente (particularmente no caso de diâmetros reduzidos de coluna), as bandejas de peneira com fluxo líquido forçado apresentam uma configuração de fluxo simples. De uma forma geral, o fluxo líquido forçado é obtido com bandejas de transferência de massa quando as
25 bandejas de transferência de massa apresentam pelo menos um canal de descida (dreno), através do qual o refluxo líquido flui, irrespectivamente do percurso do fluxo de vapor ascendente, da bandeja superior para a bandeja inferior mais próxima (alimentação). O fluxo líquido horizontal sobre a bandeja de transferência de massa desde a alimentação até o dreno é

selecionado de acordo com o objetivo em termos de tecnologia de processo. O fluxo de gás ascendente passa através das passagens da bandeja de transferência de massa. Quando o líquido em refluxo é conduzido em sentido de fluxo invertido sobre a bandeja de transferência de massa (alimentação e dreno da bandeja de transferência de massa encontram-se dispostos do mesmo lado da bandeja de transferência de massa), estes são referidos como bandejas de fluxo invertido.

Em bandejas de fluxo radial, o líquido flui radialmente na bandeja de transferência de massa do meio (alimentação) para o dreno na borda da bandeja.

Nas bandejas de fluxo cruzado, observando-se toda a área de fluxo, o líquido é conduzido transversalmente sobre a bandeja desde a alimentação até o dreno. Em geral, bandejas de fluxo cruzado apresentam uma configuração de fluxo simples. Em outras palavras, alimentação e dreno encontram-se dispostos em lados opostos da bandeja de transferência de massa. No entanto, eles também podem apresentar uma configuração de fluxo duplo (ou mais do que fluxo duplo).

Neste caso, a alimentação pode ser disposta, por exemplo, no meio, e um dreno pode ser disposto em cada um dos lados opostos da bandeja de transferência de massa.

Dá-se preferência a bandejas de peneira de fluxo cruzado.

Em outras palavras, alimentação e dreno encontram-se dispostos em lados opostos da bandeja de transferência de massa. No entanto, eles também podem apresentar uma configuração de fluxo duplo (ou superior a fluxo duplo). Neste caso, a alimentação pode encontrar-se disposta, por exemplo, no meio, e um dreno pode encontrar-se de cada lado dos lados opostos da bandeja de transferência de massa. Neste documento, referidas bandejas de peneira são referidas como bandejas de peneira de fluxo forçado.

Nestas bandejas, ligeira percolação através do líquido de

refluxo que reduz a ação de separação não é impedida, como no caso de bandejas de tampa em forma de sino, por meio de chaminés, em que as passagens continuam, porém, ao invés, é necessário uma carga de vapor mínima para esta finalidade. O vapor eleva-se através das passagens e borbulha através da camada líquida mantida pelo tubo de drenagem.

As bandejas de peneira de fluxo duplo ou, então, de gotejamento diferem das bandejas de peneira forçada pelo fato de que não contêm segmento de drenagem. A ausência de segmentos de drenagem (canais de descida) nas bandejas de fluxo duplo resulta no subida do fluxo gasoso e na descida do fluxo líquido na coluna de separação passando através das mesmas passagens da bandeja. Como no caso de bandejas de peneira forçada, também é necessária uma carga de vapor mínima no caso de bandejas de fluxo duplo para se obter ação de separação apropriada. Quando a carga de vapor é substancialmente menor, gás ascendente e refluxo descendente movem-se um pelo outro substancialmente sem troca e a bandeja de transferência de massa pode correr o risco de operar a seco. Em outras palavras, também no caso de bandejas de fluxo duplo, é preciso estar que haja uma taxa com menor poder limitante para que uma determinada camada de líquido seja mantida na bandeja, de forma a permitir a operação da bandeja.

As bandejas de fluxo cruzado vedadas hidraulicamente diferem das bandejas de peneira de fluxo cruzado pelo fato de que, quando a coluna de separação é desativada, elas não podem operar a seco, desconsiderando o orifício minúsculo de esvaziamento (sua seção transversal é, normalmente, mais de 200 vezes menor do que a seção transversal total) que cada bandeja de fluxo cruzado possui por razões de utilidade.

Em outras palavras, mesmo com baixas cargas da coluna de separação, bandejas de fluxo cruzado vedadas hidraulicamente apresentam líquido acumulado e não se encontram em risco de operarem a seco. Isto resulta do fato de que as passagens de bandejas de fluxo cruzado vedadas

hidraulicamente não são orifícios isentos de chaminés, como é o caso, por exemplo, em bandejas de fluxo duplo, de bandejas de peneira e bandejas de válvula. Ao invés, cada passagem abre-se para uma chaminé que impede que a bandeja seja operada a seco. Acima da chaminé encontram-se instaladas

5 coifas defletoras de vapor (borbulhamento) que são imersas no líquido de bandeja acumulado. Frequentemente, as coifas defletoras de vapor são fendilhadas ou têm as bordas serradas (i.e. elas possuem fendas de transporte). O fluxo de vapor que sobe pela passagem é defletido pelas coifas defletoras de vapor e flui paralelo à bandeja, i.e. em ângulos retos com relação à coluna,

10 sobre o líquido acumulado.

As bolhas de vapor que deixam as coifas adjacentes que geralmente se encontram distribuídas de forma equidistante sobre a bandeja formam uma camada de espuma no líquido acumulado.

Tubos de drenagem ou segmentos de drenagem que saem das

15 bandejas, geralmente para a esquerda ou para a direita, de maneira alternada, auxiliados por barragens, controlam o nível de líquido das bandejas de transferência de massa e transferem o líquido para a bandeja abaixo.

É essencial para a ação de vedação hidráulica que os tubos de drenagem ou segmentos de drenagem da bandeja superior sejam imersos no

20 líquido acumulado da bandeja abaixo. De preferência, não há reservatórios de alimentação. Tampas em forma de sino que podem ter a altura ajustada permitem a adaptação às condições de fluxo e equalização das profundidades de imersão no caso de irregularidades de produção, de forma que todas as tampas em forma de sino da bandeja apresentam fluxo de gás uniforme.

25 Dependendo do projeto e da disposição das tampas em forma de sino, as bandejas de fluxo cruzado vedadas hidraulicamente apresentando configuração de fluxo simples são divididas, por exemplo, em bandejas de borbulhamento redondas (passagem, chaminé e tampa em forma de sino são redondas), bandejas em forma de túnel (passagem, chaminé e tampa em forma

de sino são retangulares, as tampas em forma de sino são dispostas em sucessão, sendo que a borda retangular mais longa situa-se paralela à direção de fluxo cruzado do líquido) e bandejas de Thormann (passagem, chaminé e borbulhamento são retangulares, as tampas borbulhamento são dispostas em sucessão, sendo que a borda retangular mais longa encontra-se em ângulos retos relativamente à direção de fluxo cruzado do líquido). Bandejas de Thormann modificadas encontram-se descritas na DE-A 10243625.

Bandejas de peneira diferem de bandejas de fluxo cruzado vedadas hidraulicamente pelo fato de que a direção de fluxo do vapor que é sempre ascendente aumenta a tendência de carrear pequenas gotas de líquido e cria a tendência a pulverizar o líquido em refluxo de forma mais marcante.

Portanto, o processo de acordo com a invenção é vantajoso, em particular, para aquelas colunas de separação cujas bandejas de transferência de massa são bandejas de peneira. Mais preferivelmente, seus elementos internos são exclusivamente bandejas de peneira. Entre as bandejas de peneira prefere-se que sejam bandejas de fluxo duplo. Deve-se considerar que as colunas de separação usadas no processo de acordo com a invenção também podem conter outras bandejas de transferência de massa, por exemplo bandejas de válvula e/ou bandejas de fluxo cruzado vedadas hidraulicamente. Estas últimas também podem estar presentes na coluna de separação em conjunto com bandejas de peneira e/ou outros elementos internos.

Se a quantidade de líquido que é carreada pelo fluxo de gás ascendente para o lado inferior da próxima bandeja de transferência de massa que se encontra mais acima, como uma proporção em peso da quantidade total de líquido introduzido numa bandeja de transferência de massa em uma coluna de separação em operação inventiva, for referida como a fração de carreamento (em% em peso) desta bandeja de transferência de massa (para definição e determinação experimental, ver DE-A 10300816), [então] o

processo de acordo com a invenção é realizado vantajosamente de tal forma que a fração de carregamento de pelo menos algumas das bandejas de transferência de massa seja de $\geq 10\%$ em peso. Frequentemente, a fração de carregamento de pelo menos algumas das bandejas de transferência de massa será de ≥ 10 a 30% em peso, ou de 11 a 30% em peso, ou de 12 a 30% em peso, ou de 13 a 30% em peso, ou de 14 a 30% em peso, ou de 15 a 30% em peso. Em lugar de 30% em peso, outros possíveis limites superiores das faixas indicadas são 28% em peso, ou 25% em peso, ou 20% em peso.

De acordo com a invenção prefere-se realizar o processo de separação térmica de acordo com a invenção de tal forma que a fração de carregamento de pelo menos metade, e, mais preferivelmente, de pelo menos 75%, ou de todas as bandejas de transferência de massa da coluna de separação encontre-se dentro das faixas previamente indicadas.

Aquelas bandejas de transferência de massa em particular em que o teor de monômeros (met)acrílicos é particularmente alto deveriam encontrar-se dentro das faixas previamente indicadas.

Isto é particularmente verdadeiro quando os elementos internos da coluna de separação são exclusivamente bandejas de peneira (bandejas de peneira forçada e/ou bandejas de fluxo duplo). Isto é particularmente verdadeiro quando a seqüência das bandejas de peneira no processo de acordo com a invenção é equidistante.

No processo de acordo com a invenção com recobrimento elegante simultâneo de partes problemáticas da superfície de elementos internos presentes na coluna de separação, a aderência à condição limite previamente indicada permite omitir inteiramente tubeiras de pulverização montadas adicionalmente para refluxo com líquido de polimerização inibida. No entanto, deve-se considerar que referidas tubeiras de pulverização também podem ser usadas ou usadas exclusivamente no processo de acordo com a invenção, por exemplo quando a coluna de separação é operada de tal forma

que a fração de arraste de todas as bandejas de transferência de massa presente seja $< 10\%$ em peso.

5 Também é possível conduzir um gás contendo oxigênio molecular como um inibidor de polimerização através da coluna de separação com o vapor ascendente, ou é possível introduzir na coluna de separação em pontos altamente variáveis. Da maneira mais simples, um gás contendo oxigênio molecular do tipo referido pode ser ar (cf., por exemplo, DE-A 10248606, DE-A 10238142 e DE-A 10217121).

10 Quando se realiza o processo de acordo com a invenção, se a redução for observada na ação de separação da seqüência de bandejas de transferência de massa (este termo aqui e abaixo significa em particular bandejas de peneira) presente na coluna de separação, isto pode ser compensado incrementando-se o número de bandejas de transferência de massa na mesma separação (i.e. a altura da coluna).

15 De um ponto de vista da aplicação, é apropriado que a separação das bandejas de transferência de massa na seqüência de bandejas varie dentro da faixa de 300 mm a 900 mm. De acordo com a invenção é preferível que a separação das bandejas na seqüência de bandejas no processo de acordo com a invenção seja de 300 a 500 mm. Em geral, a separação de bandejas não deveria ser inferior a 250 mm.

20 A medida do aumento do número de bandejas de transferência de massa no processo de acordo com a invenção torna possível aumentar a fração de carreamento das bandejas de transferência de massa a valores de até 70% em peso sem prejudicar significativamente a ação de separação. Em
25 outras palavras, quando se realiza o processo de acordo com a invenção, o limite superior da fração de carreamento de pelo menos algumas das bandejas de transferência de massa para as faixas já indicadas pode ser, em lugar de 30% em peso, também de 35% em peso, ou de 40% em peso, ou de 50% em peso, ou de 60% em peso, ou de 70% em peso. Deve-se considerar que as

frações de carregamento de todas as bandejas de transferência de massa no processo de acordo com a invenção podem encontrar-se nesta fração de carregamento estendida.

5 Monômeros (met)acrílicos úteis para o processo de acordo com a invenção são todos aqueles indicados no início deste documento. O processo de acordo com a invenção pode ser uma condensação fracionada, ou uma retificação, ou uma absorção, ou uma extração, ou uma dessorção.

10 Em particular, o processo de acordo com a invenção pode ser aplicado em todos os processos térmicos para remoção de monômeros (met)acrílicos das misturas indicadas no início deste documento.

O teor de monômeros (met)acrílicos nas misturas gasosas e/ou líquidas pode ser $\geq 2\%$ em peso, ou $\geq 10\%$ em peso, ou $\geq 20\%$ em peso, ou $\geq 40\%$ em peso, ou $\geq 60\%$ em peso, ou $\geq 80\%$ em peso, ou $\geq 90\%$ em peso, ou $\geq 95\%$ em peso, ou $\geq 99\%$ em peso.

15 No caso de emprego de bandejas de peneira como as bandejas de transferência de massa para o processo de acordo com a invenção, elas podem ser configuradas na DE-A 2027655, DE-A 10156988, DE-A 10230219, EP-A 1029573 ou em *Grundlagen der Dimensionierung von Kolonnenböden*, Technische Fortschrittsberichte, volume 61, K. Hoppe, M. Mittelstrass, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1967. As passagens podem ser circulares, elípticas ou retangulares. Elas também podem apresentar qualquer outra forma (por exemplo, em forma de fenda). De acordo com a invenção prefere-se que elas sejam circulares e se encontrem dispostas em inclinação estritamente retangular. Por exemplo, o diâmetro do orifício das
20 bandejas de peneira (especificamente no caso de bandejas de fluxo duplo) pode ser de 5 a 50 mm, de preferência de 10 a 25 mm. A separação de dois centros de orifícios adjacentes é, apropriadamente, de 1,5 a 3 vezes, de preferência de 2 a 2,8 vezes, o diâmetro do orifício, que é dimensionado, de preferência, de forma uniforme relativamente às bandejas de peneira
25

individuais.

A relação de orifícios (relação da área superficial total de todas as passagens da bandeja de peneira para a área superficial total da bandeja de peneira multiplicado por 100 e em%) em bandejas de peneira a ser usada de acordo com a invenção é apropriadamente de 8 a 30% e freqüentemente de 12 a 20%. A espessura da bandeja é, vantajosamente, de 1 a 8 mm.

Processos de acordo com a invenção são, por exemplo, retificações ou condensações fracionadas que são realizadas em colunas de separação cujos elementos internos são exclusivamente bandejas cujo número é de pelo menos dois, de preferência mais do que dois (de preferência $\geq 10\%$, ou $\geq 20\%$, ou $\geq 30\%$, ou $\geq 40\%$, ou $\geq 50\%$, ou $\geq 60\%$, ou $\geq 75\%$), e, mais preferivelmente, todas as bandejas de peneira são, de forma particularmente vantajosa, bandejas de fluxo duplo apresentando passagens circulares.

As bandejas restantes podem ser, por exemplo, bandejas de fluxo cruzado vedadas hidraulicamente (por exemplo, bandejas de Thormann ou bandejas de tampa de borbulhamento) e/ou bandejas de válvula.

O fator de carregamento de gás F da seqüência de bandejas de peneira a serem empregadas de acordo com a invenção é, na prática, em muitos casos, na faixa de 1 a 3 $\text{Pa}^{0,5}$, freqüentemente na faixa de 1,5 a 2,5 $\text{Pa}^{0,5}$. A taxa de fluxo de líquido é simultaneamente, e com freqüência, na faixa de 1 a 50 m/h ou na faixa de 2 a 10 m/h.

Como já indicado, o processo de acordo com a invenção é operado com inibição de polimerização. Para tal fim, os inibidores de polimerização são introduzidos, geralmente, no topo da coluna de separação na fase líquida que desce pela coluna de separação (por exemplo, o líquido em refluxo ou o absorvente). Inibidores de polimerização típicos a serem empregados de acordo com a invenção são fenotiazina, 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina N-oxila, hidroquinona e o monometil éter de hidroquinona (4-metoxifenol). Como uma medida adicional de estabilização,

e conforme também já foi descrito, um gás contendo oxigênio molecular, por exemplo, ar, pode ser conduzido através da coluna de separação. Em casos favoráveis, a polimerização pode ser até mesmo inibida exclusivamente com ar.

5 Em bandejas de fluxo duplo usadas de acordo com a invenção, movimentos ondulares com grande área superficial e misturação transversal sobre as bandejas de fluxo duplo são prevenidos vantajosamente por meio de elementos internos perpendiculares, elementos internos planos, conhecidos como defletores. De um ponto de vista da aplicação, quando considerados em
10 escala industrial, os defletores apresentam comprimento vantajoso de 50 a 300 mm, de preferência de 150 a 200 mm de altura, e de 500 a 6000 mm, de preferência de 1000 a 3000 de comprimento (seu comprimento pode ser igual ao diâmetro da bandeja ou parte do diâmetro da bandeja). De preferência, sua borda inferior não repousa diretamente no lado superior da bandeja de fluxo
15 duplo, porém, ao invés, são suportadas por meio de pequenos pés ou separadores na bandeja de fluxo duplo de tal forma que a separação de sua borda inferior relativamente ao lado superior da bandeja de fluxo duplo seja de 10 a 60 mm, de preferência de 30 a 50 mm. O número de separadores por defletor é de 1 a 10. De um ponto de vista de aplicação, a separação dos
20 defletores é apropriadamente de 100 a 1000 mm, freqüentemente de 150 a 500 mm. Os segmentos de superfície entre dois defletores são normalmente $\geq 0,2 \text{ m}^2$, porém, usualmente, $\leq 5 \text{ m}^2$, o que limita o número de defletores por bandeja de fluxo duplo.

 As medidas previamente indicadas são vantajosas em
25 particular para uma concretização preferida das bandejas de fluxo duplo do exemplo e exemplo comparativo nos documentos DE-A 10243625 e DE-A 10247240.

 Um aumento na fração de carreamento em uma coluna de separação a ser operada de acordo com a invenção é possível, de uma maneira

simples, por exemplo, por exemplo, cobrindo-se algumas das passagens das bandejas de transferência de massa a uma carga constante.

Deve-se considerar que o processo de acordo com a invenção também pode ser empregado em combinação com algumas ou todas as medidas que são indicadas nos documentos DE-A 2027655, EP-A 937488, EP-A 1044957 e EP-A 1029573 e reduzir polimerização indesejada.

Embora de uma forma generalizada, e sem limitação aos listados a seguir, o processo de acordo com a invenção pode ser realizado sob pressão atmosférica, pressão elevada ou sob pressão reduzida.

Em particular, o processo de acordo com a invenção é vantajoso para as condensações fracionadas descritas nas DE-A 19924532, DE-A 10243625 e DE-A 10247240 de misturas de gás produto que compreendem ácido acrílico e que são de oxidações parciais de fase gasosa catalisadas heterogeneamente de precursores C₃ de ácido acrílico com oxigênio molecular em colunas de separação que, do fundo para o topo, contêm inicialmente bandejas de fluxo duplo seguidas de bandejas de transferência de massa de fluxo cruzado vedadas hidraulicamente.

O processo de acordo com a invenção é caracterizado por uma tendência reduzida de formação indesejada de polímero.

Deve-se considerar que, mesmo no processo de acordo com a invenção, fatores com taxas excessivamente elevadas de carga de gás ou fluxo líquido não permitem mais que o líquido drene suficientemente das bandejas de peneira, e as bandejas de transferência de massa podem inundar-se. Além do limite de inundação, não é possível operação viável da coluna.

Em geral, as bandejas de transferência de massa, em particular bandejas de fluxo duplo, usadas no processo de acordo com a invenção são conjugadas estreitamente junto às paredes da coluna. No entanto, também há concretizações em que há um espaço intermediário entre a parede da coluna e a bandeja que só é parcialmente interrompido por pontes. Adicionalmente às

passagens efetivas, bandejas de fluxo duplo usadas no processo de acordo com a invenção apresentam, se necessário, orifícios adicionais que permitem, por exemplo, que a bandeja seja fixada a anéis de suporte ou análogos (cf., por exemplo, DE-A 10159823).

5 O processo de acordo com a invenção também é adequado em particular para a retificação descrita a título de exemplo na DE-A 10230219, e também para a absorção descrita na EP-A 925272 no estágio (b).

As colunas de separação de acordo com a invenção e também os elementos internos dispostos nas mesmas são fabricados apropriadamente em aço inoxidável (p. ex. 1.4541 ou 1.4571 ou SUS 316L).

Para o recobrimento inventivo, é apropriado utilizar lâminas de aço inoxidável do mesmo tipo que as que se solda. Seleciona-se lâminas muito finas, embora a estabilidade mecânica ainda reste por ser determinada, e sendo que lâminas excessivamente finas só podem ser soldadas com dificuldade. Tipicamente, as lâminas usadas apresentam uma espessura de 0,5 a 5 mm, de preferência de 1 a 3 mm.

Quando tubeiras de pulverização separadas são integradas na coluna de separação no processo de acordo com a invenção, seu número pode ser limitado, i.e. minimizado, como uma consequência do procedimento de acordo com a invenção.

Exemplo e exemplo comparativo

1. Exemplo comparativo

Em uma coluna de retificação apresentando diâmetro interno de 3,8 m e comprimento de 32 m, separou-se uma mistura que continha os seguintes constituintes:

17	% em peso de ácido acrílico,
0,02	% em peso de água,
0,0015	% em peso de acroleína,
0,0015	% em peso de acrilato de alila,

- 0,01 % em peso de furfural,
 0,027 % em peso de ácido acético,
 0,2 % em peso de benzaldeído,
 0,003 % em peso de ácido propiônico,
 5 0,032 % em peso de anidrido maleico,
 58 % em peso de Diphyl® (mistura de aprox. 25% em peso de difenila e aprox. 75% em peso de difenil éter),
 17 % em peso de ftalato de dimetila,
 3 % em peso de ácido de acrilóila propiônico e
 10 300 ppm em peso de fenotiazina.

Os elementos internos da coluna de retificação consistiam de 46 bandejas de fluxo duplo que foram dispostos de forma equidistante. A separação de bandejas foi de 400 mm. A mistura a ser separada foi introduzida na coluna de retificação no 8º dia, a partir do fundo. Abaixo do ponto de alimentação, o diâmetro das passagens circulares nas bandejas de fluxo duplo foi de 50 mm. Acima do ponto de alimentação, o diâmetro foi de 25 mm. As passagens nas bandejas de fluxo duplo foram dispostas em inclinação estritamente triangular (cf. DE-A 10230219). A relação global dos orifícios (a área de superfície permeável a gás na superfície da bandeja como uma proporção da área superficial total da superfície da bandeja) abaixo do ponto de alimentação foi de 17,8% e acima do ponto de alimentação foi de 12,6%. A temperatura no topo da coluna foi de 80°C, a pressão de 105 mbar e a taxa de refluxo de 1,3.

A temperatura no fundo da coluna foi de 193°C. A pressão acima da superfície do fundo foi de 230 mbar. O fundo da coluna foi aquecido com um evaporador de circulação forçada. O refluxo da coluna de retificação teve a polimerização inibida com a adição de fenotiazina a um tal ponto que o produto que foi retirado pelo fluxo lateral da coluna de retificação continha 250 ppm em peso de fenotiazina. Visando a inibição de polimerização,

introduziu-se adicionalmente 600.000 NI/h de ar na seção inferior da coluna de retificação. A alimentação na coluna de retificação apresentou uma temperatura de 152°C.

5 No topo da coluna recolheu-se uma mistura de produto com baixo ponto de ebulição contendo 96% em peso de ácido acrílico. Uma mistura de produto com baixo ponto de ebulição foi retirada continuamente pelo fundo da coluna de retificação e continha menos de 0,5% em peso de ácido acrílico. Abaixo da 40^a bandeja a partir do fundo retirou-se 99,6% em peso de ácido acrílico como o produto em um fluxo lateral.

10 Para suportar as bandejas de fluxo duplo utilizou-se dois suportes em T duplo para cada bandeja na coluna de retificação. O lado transversal dos Ts apresentava 120 mm de largura, e o lado longitudinal que conecta as duas pernas transversais apresentava uma altura de 240 mm. A espessura dos lados foi de 10 mm.

15 Após um tempo de operação de 40 dias, os suportes em T duplo foram cobertos com polímero.

2. Exemplo

20 O procedimento do exemplo comparativo foi repetido, exceto que os suportes em T duplo foram cobertos com lâmina de aço de acordo com a Figura 2. A espessura da lâmina foi de 2 mm. As lâminas foram soldadas pelas bordas. Após um tempo de operação de 40 dias, os suportes em T duplo cobertos ainda se mostravam livres de polímero.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a separação térmica do monômero met(acrílico), caracterizado pelo fato de compreender:

ascensão de pelo menos um fluxo gasoso em uma coluna de separação contendo uma sequência de bandeja de transferência de massa e um fluxo de líquido que contém inibidor de polimerização dissolvido o qual descende a coluna de separação,

pelo menos um dos ditos fluxos compreendendo monômeros (met)acrílicos; e

pulverizar a superfície interna da coluna de separação com o fluxo de líquido descendente que contém o inibidor de polimerização dissolvido, e a coluna de separação tendo elementos internos, certas áreas das quais são regiões de sombra do fluxo de líquido descendente pulverizado; e as quais regiões de sombra são equipados por meios de cobertura (2, 3, 7, 8) que previne contato das regiões de sombra com monômeros (met)acrílicos e consequentemente polimerização indesejada do monômero.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície interna da coluna de separação é pulverizada com o fluxo líquido que desce a coluna de separação pelo fluxo gasoso que se move para cima, à medida que passa através de bandejas de transferência de massa, desse modo carregando pequenas gotículas líquidas da fase líquida disposta sobre a mesma e pulverizando as para cima dentro de coluna.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que os elementos internos são suportes em T duplo cobertos as quais as regiões de sombra são equipados por meios de cobertura.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que os elementos internos são suportes em U duplo cobertos as quais as regiões de sombra são equipados por meios de cobertura.

5. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado

pelo fato de que as bandejas de transferência de massa são bandejas de peneira.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos algumas das bandejas de transferência de massa tem uma fração de carregamento de pelo menos 10% em peso até 30% em peso.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os elementos internos são suportes em T duplo cobertos as quais as regiões de sombra são equipados por meios de cobertura.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os elementos internos são suportes em U duplo cobertos as quais as regiões de sombra são equipados por meios de cobertura.

15 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as bandejas de transferência de massa são bandejas de peneira.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fluxo gasoso e/ou fluxo líquido é compreendido de pelo menos 2% em peso de monômero (met)acrílico.

20 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o fluxo gasoso e/ou fluxo líquido é compreendido de pelo menos 10% em peso de monômero (met)acrílico.

FIG.1

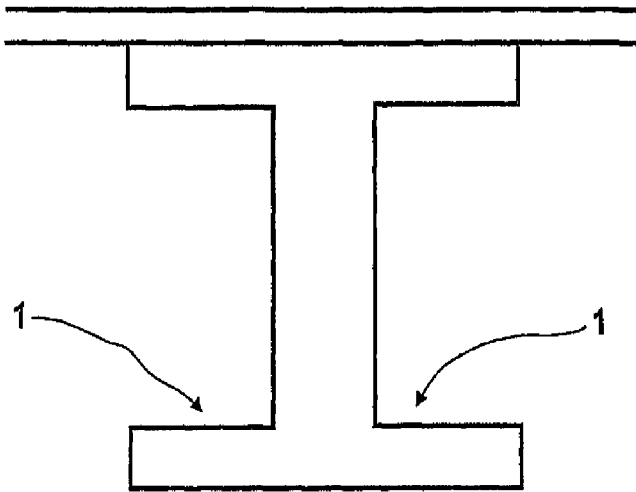


FIG.2

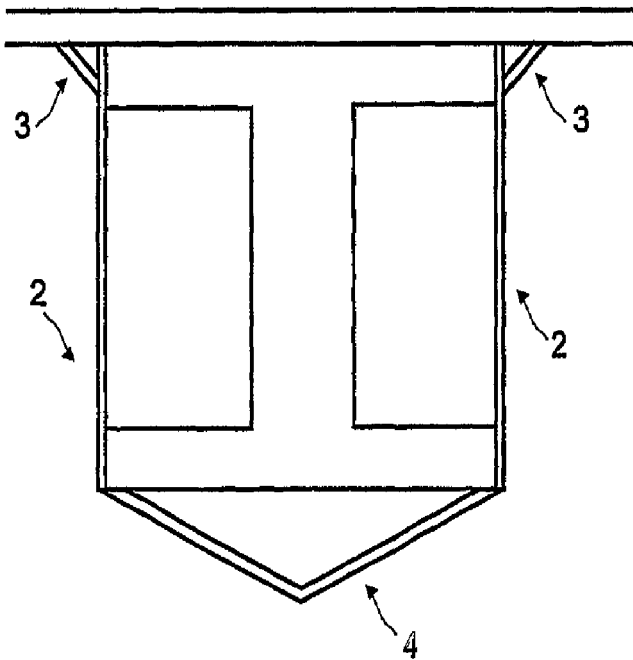


FIG.3

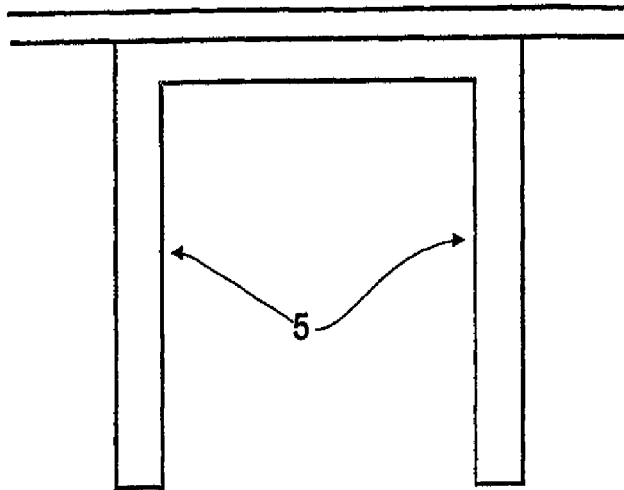


FIG.4

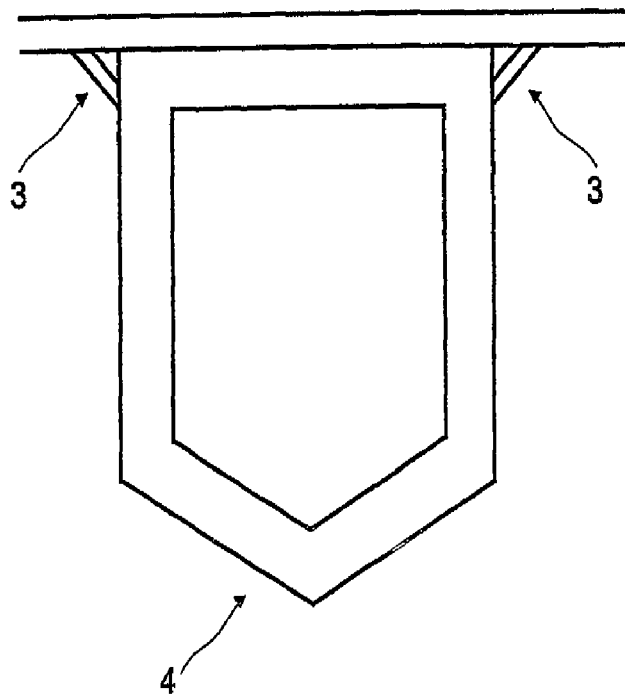


FIG.5

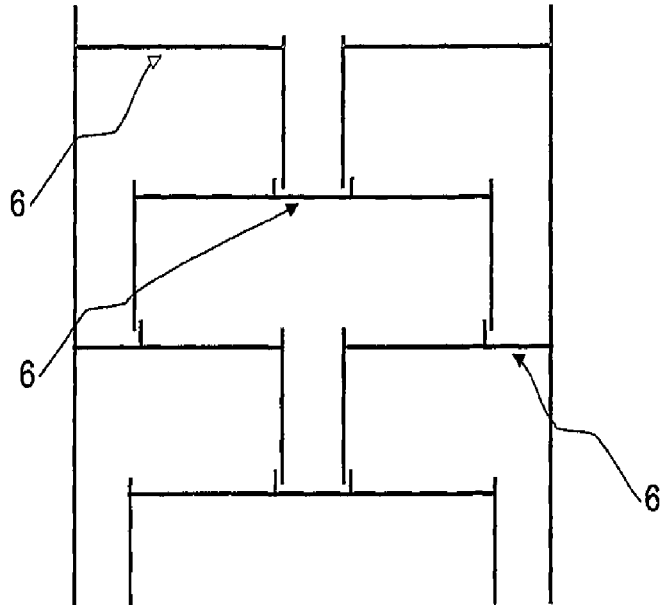
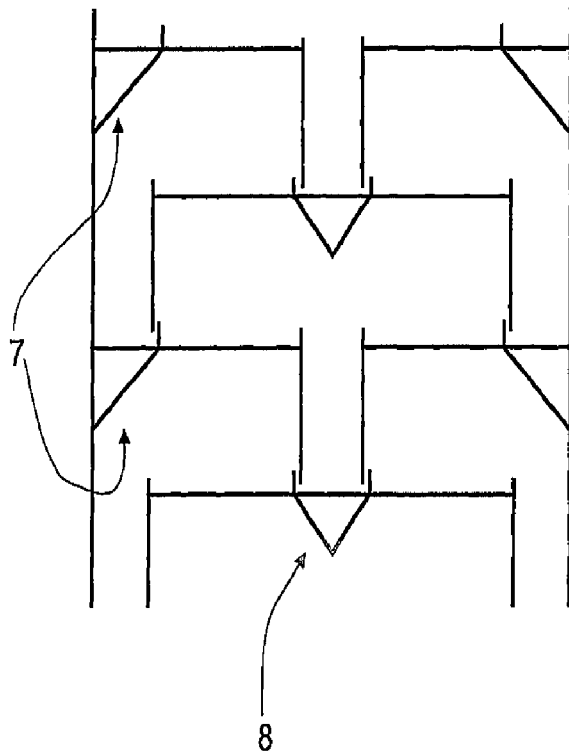


FIG.6



RESUMO

“PROCESSO DE SEPARAÇÃO TÉRMICA DO MONÔMERO MET(ACRÍLICO)”

5 Processo de separação térmica entre pelo menos um fluxo gasoso e pelo menos um fluxo líquido, dos quais pelo menos um compreende monômeros (met)acrílico, em uma coluna de separação contendo bandejas de transferência de massa, sendo que o fluxo líquido apresenta inibição de polimerização e é usado para pulverização da superfície da coluna de separação, sendo que, superfícies dos elementos internos que se encontram na
10 região de sombra da pulverização são retiradas da região de sombra por meio de revestimento.