



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0904547-3 A2**

(22) Data de Depósito: 26/11/2009
(43) Data da Publicação: 21/09/2010
(RPI 2072)



* B R P I 0 9 0 4 5 4 7 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C07C 51/235
C07C 53/08

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO, E, REATOR PARA A CONVERSÃO TERMONEUTRA DE ETANOL EM ÁCIDO ACÉTICO**

(30) Prioridade Unionista: 27/11/2008 DK PA 2008 001672

(73) Titular(es): Haldor Topsoe A/S

(72) Inventor(es): Bodil Voss, Claus Hviid Christensen, Niels Christian Schiodt

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO, E, REATOR PARA A CONVERSÃO TERMONEUTRA DE ETANOL EM ÁCIDO ACÉTICO. Processo para produção de ácido acético compreendendo as etapas: (a) passar uma corrente de alimentação contendo etanol e água junto com uma taxa de alimentação pré-determinada de uma atmosfera contendo oxigênio na presença de um ou mais catalisadores sendo ativos em conversão não oxidativa e oxidativa simultâneas de etanol para uma corrente de produto com ácido acético; (b) recuperar da corrente de produto uma corrente de ácido acético; (c) opcionalmente recuperar os derivados reativos de ácido acético e reciclar os mesmos para etapa (a). Um reator para uso no processo compreende um primeiro e pelo menos um segundo leito de catalisador fixo com um catalisador sendo ativo em conversão não oxidativa e oxidativa simultâneas de etanol em ácido acético; meio de entrada para uma corrente alimentada compreendendo etanol, água e uma primeira porção de uma atmosfera contendo oxigênio para o primeiro leito de catalisador; entre o primeiro e pelo menos o segundo leito do catalisador, meio de entrada para uma segunda porção da atmosfera contendo oxigênio e meio para distribuir e misturar a segunda porção da atmosfera contendo oxigênio em um efluente de corrente de alimentação parcialmente convertida a partir do primeiro leito do catalisador; e meio para passar uma corrente de alimentação parcialmente convertida e misturada com a atmosfera contendo oxigênio em pelo menos um segundo leito do catalisador.



"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO, E, REATOR PARA A CONVERSÃO TERMONEUTRA DE ETANOL EM ÁCIDO ACÉTICO"

5 A presente invenção refere-se a um processo para a conversão de etanol e água em um produto rico em ácido acético. Mais particularmente, a invenção é um processo para a desidrogenação oxidativa e não oxidativa combinada de etanol em ácido acético.

Métodos diferentes para a preparação de ácido acético a partir de etanol têm sido conhecidos por muitos anos.

10 Etanol pode ser produzido a partir de etileno por hidrólise, e ele pode ser produzido por fermentação de açúcares. Tipicamente, a hidrólise de etileno em etanol tem sido preferida primariamente para atender ao uso técnico de etanol, enquanto a fermentação de matéria contendo açúcar é um processo antigo, cujo produto é primariamente usado para fins domésticos. No
15 último processo, etanol produzido é obtido em uma solução aquosa em uma concentração de 5-15% em peso junto com fermentação de subprodutos, e sólidos, o assim chamado caldo.

Tipicamente, o etanol é então destilado em duas colunas para obter 96% etanol e pode finalmente ser secado em um leito de zeólitos para
20 obter etanol anidro utilizável como um aditivo para gasolina.

Como parte de um novo desenvolvimento de suprimento de combustível, a capacidade de produção de bio-etanol para uso como aditivo de gasolina tem aumentado tremendamente nos últimos 10 anos, especialmente no Brasil e nos Estados Unidos.

25 Etanol pode ser convertido por desidrogenação em ácido acético através da via oxidativa e da não oxidativa, ou seja:



A via oxidativa é exotérmica ($-\Delta H^\dagger = 439 \text{ kJ/mol}$) e não limitada por equilíbrio e a via não oxidativa é endotérmica ($-\Delta H^\dagger = -44 \text{ kJ/mol}$) e limitada por equilíbrio produzindo acetaldeído como um intermediário.

5 Sabe-se que, por exemplo, cobre é um catalisador ativo para a desidrogenação não oxidativa de etanol em ácido acético. Outros catalisadores como carvão são capazes de converter etanol na via não oxidativa em ácido acético.

10 Alguns dos catalisadores ativos na via não oxidativa são ativos também na esterificação de etanol e ácido acético, pelo que acetato de etila constitui parte da composição do produto. Os subprodutos típicos na via não oxidativa são produto de reação de copulação, produtos de acetona, aldeído, e álcool, por exemplo propanon, butanal e butanol.

15 Exemplos de catalisadores ativos na conversão oxidativa de etanol em ácido acético são óxido de vanádio, nanopartículas de ouro e paládio suportado.

Sugestões de processos para fazer ácido acético a partir de etanol são escassas.

20 GB 287064 descreve um processo com ácido acético, onde um álcool, como álcool etílico, é passado ascendentemente em uma coluna de reator contendo, em um primeiro leito, um catalisador de Cu dopado com Ag em seu estado reduzido e em seu estado oxidado no topo do reator. O catalisador reduzido proporciona a desidrogenação de etanol em acetaldeído, que é oxidado por contato com óxido de Cu em ácido acético sendo retirado do topo do reator. O óxido de Cu é assim reduzido em cobre. O catalisador de 25 Cu recuperado do fundo do reator pode ser reoxidado e reciclado para o topo do reator. Este processo emprega um leito móvel com Cu/CuO como catalisador e um veículo de oxigênio para a oxidação de etanol em ácido acético via acetaldeído.

Kanichiro Inui et al (Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 216 (2004), páginas 147-156) descreve Cu-Zn-Zr-Al-O como catalisadores sendo ativos na conversão de etanol em acetato de etila e em ácido acético na presença de água por via não oxidativa. Menciona-se que a seletividade para propanona diminui com crescente seletividade para ácido acético. Até 15 % em peso de água na alimentação são descritos, o que corresponde a 31% em uma base molar. Propõe-se que a reação prossiga via acetaldeído, hemiacetal e acetato de etila para ácido acético através de uma hidratação final.

JP 57102835 descreve um processo não oxidativo para a produção de ácido acético a partir de etanol em uma primeira reação de desidrogenação de etanol sobre um CuO e outros catalisadores oxídicos e uma etapa de separação de hidrogênio. Em uma etapa subsequente, ácido acético junto com água é separado e acetaldeído é separado do etanol não convertido. Este processo pode ainda compreender uma segunda etapa de desidrogenação de acetaldeído em ácido acético com adição de água adicional, em que o produto desta etapa é reciclado para a etapa de separação de hidrogênio e etanol não convertido é reciclado para a primeira etapa de desidrogenação de etanol.

Quando realizando uma síntese não oxidativa de ácido acético a partir de etanol, o catalisador pode ser disposto em um reator adiabático ou um reator aquecido. O tipo de reator adiabático é barato de operar, no entanto, uma grande diminuição de temperatura sobre o reator resulta em um menor rendimento de produto ou requer uma taxa de resfriamento interno elevada ou taxa de reciclo a fim de limitar a diminuição de temperatura sobre o reator.

O reator aquecido é uma alternativa cara devido a ter uma construção mais complicada. Ainda mais, uma fonte de calor é requerida para

alimentar o calor para a reação.

A conversão de etanol em ácido acético através da via oxidativa é fortemente exotérmica. Devido à forte natureza exotérmica, a reação deve ser realizada em um tipo de reator dotado com um meio de remoção de calor eficiente, isto é, áreas elevadas de transferência de calor são obrigatórias, o que resulta em um projeto caro. Ainda mais, riscos de problemas de seletividade em geral e fuga de temperatura são resultados negativos de fortes reações exotérmicas.

Em contraste com os tipos de reação discutidos acima, o processo sem uma exigência de calor, um assim chamado processo termoneutro, não requer um meio especial de suprimento de calor ou remoção de calor no reator. Idealmente, se um processo química ocorrer em uma temperatura maior do que a ambiente, um processo levemente exotérmico supre o calor para o pré-aquecimento da alimentação por troca térmica com o efluente do reator quente tendo uma temperatura maior do que a da alimentação.

Processos onde o aumento da temperatura adiabática é moderado o baixo são considerados como sendo termoneutros. No contexto da invenção, reações tendo um ΔH^{\dagger} e capacidade térmica específica dos reagentes resultando em uma mudança adiabática da temperatura entre cerca de -25 a 25°C são consideradas termoneutras.

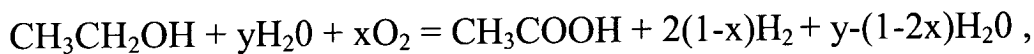
O objeto geral desta invenção consiste em prover um processo para a produção de ácido acético, em que uma corrente de alimentação de etanol e água é convertida em ácido acético em um modo termoneutro.

Verificou-se que a corrente de alimentação compreendendo etanol, água e oxigênio pode ser convertida sobre um leito de catalisador à base de cobre reduzido em condições termoneutras com um elevado rendimento de ácido acético e formação consideravelmente reduzida de dióxido de carbono comparado à reação de ácido acético oxidativa. A

condição de tal processo requer o ajuste do teor de oxigênio na alimentação em tal modo para permitir um processo termoneutro sem sofrer uma perda severa de seletividade.

Em conformidade com as descobertas acima, a presente invenção é um processo para a produção de ácido acético compreendendo as etapas de:

(a) passar uma corrente de alimentação contendo etanol e água junto com uma taxa de alimentação pré-determinada de uma atmosfera contendo oxigênio na presença de um ou mais catalisadores sendo ativos em conversão não oxidativa e oxidativa simultâneas de etanol para uma corrente de produto com ácido acético de acordo com a seguinte reação:



em que

x é a relação molar de oxigênio para etanol,

y é a relação molar de água para etanol, e

em que

y é pelo menos (1-2x);

(b) recuperar a partir da corrente de produto uma corrente de ácido acético;

(c) opcionalmente recuperar os derivados reativos de ácido acético e reciclar os mesmos para etapa (a).

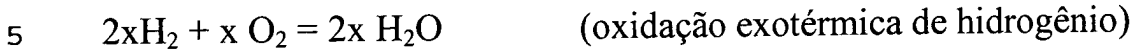
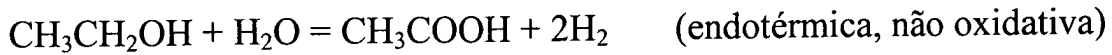
As temperaturas de operação típicas para a conversão catalítica de etanol em ácido acético são 250-450°C, preferivelmente cerca de 250-350°C. A pressão de operação está entre 0 e 10 bar, preferivelmente 0-3 bar.

Um processo termoneutro de acordo com a definição anterior é controlado pela relação molar de oxigênio para etanol.

A quantidade da atmosfera contendo oxigênio é preferivelmente ajustada de modo que a temperatura de saída da reação seja maior do que a temperatura de entrada a fim de fornecer calor para o pré-aquecimento da

corrente de alimentação com a corrente de produto quente.

As reações de desidrogenação de etanol em ácido acético prosseguem pelos seguintes esquemas de reação:

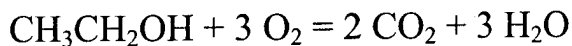


onde x é a fração de etanol convertido pela reação oxidativa (1)

Um equilíbrio dos calores padrões de reação requer uma estequiometria representando 91% não oxidativa e 9% oxidativa, isto é $x=0,09$, ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,82\text{H}_2\text{O} + 0,09 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + 1,82\text{H}_2$.

10 Em um processo termoneutro dentro do escopo da invenção, x pode se desviar de 0,09 e ainda prover para um aumento/ diminuição de temperatura menor do que 25°C. Preferivelmente, a relação molar de oxigênio para etanol está entre 0,0045 e 0,25.

A formação de subproduto de CO_2 prossegue de acordo com o esquema de reação:



A utilidade do processo depende da seletividade para o ácido acético em vez de dióxido de carbono na parte de conversão oxidativa de etanol em ácido acético.

20 Uma relação estequiométrica de etanol para água em um processo termoneutro para a conversão de etanol e água em ácido acético pode ser ajustado em, por exemplo, uma corrente lateral da planta de etanol produzindo bio-etanol ou combustível etanol, assim, não ocasionando gargalos de estrangulamento na produção de etanol. Esta corrente lateral pode ser obtida com vantagem como uma corrente de vapor retirada da seção de
25 destilação da planta de etanol, assim uma necessidade para a evaporação da alimentação de etanol/água é evitada. A quantidade de oxigênio a ser adicionada para obter um processo termoneutro é moderada e relações

apropriadas podem ser obtidas por adição de ar atmosférico comprimido para o processo.

Pode ser assim vantajoso integrar o processo de acordo com a invenção em uma planta de etanol, onde etanol e água estão presentes em concentrações apropriadas e especialmente onde a alimentação é vaporizada.

O co-produto de hidrogênio gerado durante o processo pode ser recuperado da mistura de produto em uma corrente rica em hidrogênio por métodos convencionais, como separação de fase, destilação, membrana, etc.

A corrente rica em hidrogênio recuperada pode ser passada para uma célula de combustível a fim de converter energia química em energia elétrica e calor. Com vantagem, a célula de combustível é de um tipo onde o calor gerado é removido a uma temperatura que pode fornecer o calor necessário na planta de etanol ou a planta de ácido acético, por exemplo para o revedor de destilação ou pré-aquecimento. Outra vantagem de combinar a planta de ácido acético com uma célula de combustível é que a alimentação de ar é comum para o processo de desidrogenação assim como para a célula combustível. Em ambos os processos, o ar é preferivelmente alimentado em uma pressão levemente acima da pressão atmosférica, por exemplo 1-5 bar. Ao empregar o soprador de ar para a alimentação de ar para ambas as unidades, uma redução dos equipamentos é alcançada. Assim, em uma forma de realização preferida da invenção, o produto rico em hidrogênio do processo de desidrogenação é passado para uma célula de combustível para a geração de eletricidade e calor, a célula de combustível sendo alimentada com ar para a oxidação do combustível a partir de um soprador de ar que fornecer adicionalmente ar para o processo de ácido acético.

Catalisador(es) sendo utilizável (eis) no processo de acordo com a invenção são qualquer um sendo ativos na conversão de etanol em ácido acético através da via oxidativa e via não oxidativa. O grupo de catalisadores

utilizáveis incluem os que catalisam a conversão de etanol com ácido acético para obter acetato de etila. Exemplos de catalisadores ativos na desidrogenação de etanol com água em ácido acético são a base de Cu, opcionalmente em combinação com óxido de zinco, óxido de cromo, óxido de manganês, óxido de zircônio e/ou óxido de alumínio, ou um catalisador compreendendo os acima suportados em um veículo inerte.

A invenção provê ainda mais um reator para a produção termoneutra de ácido acético como aqui descrito acima.

O reator de acordo com a invenção compreende um primeiro e pelo menos um segundo leito de catalisador fixo com um ou mais catalisadores sendo ativos em conversão não oxidativa e oxidativa simultâneas de etanol em ácido acético;

meio de entrada para a corrente de alimentação compreendendo etanol, água e uma primeira porção de uma atmosfera contendo oxigênio para o primeiro leito de catalisador;

entre o primeiro e pelo menos segundo leito do catalisador, meio de entrada para uma segunda porção da atmosfera contendo oxigênio e meio para distribuir e misturar a segunda porção da atmosfera contendo oxigênio em um efluente de corrente de alimentação parcialmente convertida a partir do primeiro leito do catalisador; e

meio para passar uma corrente de alimentação parcialmente convertida e misturada com a atmosfera contendo oxigênio dentro de pelo menos um segundo leito do catalisador.

A invenção acima será descrita em maiores detalhes nos Exemplos 1 e 2 abaixo.

No Exemplo 1, a corrente de produto rico em ácido acético é preparada por passagem de uma composição de alimentação tendo uma estequiometria correspondendo a uma desidrogenação termoneutra de etanol

em ácido acético sobre um leito de catalisador sendo ativo tanto na desidrogenação oxidativa como na não oxidativa de etanol e água para a preparação do produto de ácido acético.

Exemplo 1

5 Em um conjunto experimental, uma corrente de alimentação de 52,7% etanol, 47,3% água foi alimentada a uma taxa de 21,4 g/h por uma bomba HPLC. A corrente de alimentação foi evaporada, misturada com O₂ a uma taxa de 0,77 NI/h e passada sobre um catalisador CuAl₂O₄ a 320°C e pressão atmosférica em uma fase de gás junto com uma corrente de gás
10 veículo nitrogênio a uma taxa de alimentação de 11,5 NI/h. O produto obtido a partir da conversão foi fracionado em um condensado e uma fração de gás. O condensado produzido foi formado a uma taxa de 16,9 g/h e tinha uma composição de 55,95% H₂O, 14,66% ácido acético, 20,12% acetaldeído, 8,39% etanol, 0,62% acetato de etila e menos do que 0,3% de subprodutos de
15 copulação. A fração de gás foi formada a uma taxa de 21,2 NI/h tendo uma composição de 54,19% N₂, 0,73% CO₂, 11,11% acetaldeído e 33,96% hidrogênio.

Como pode ser calculado a partir das figuras acima, a seletividade de etanol para ácido acético ou derivados reativos é de 98,8%.

Exemplo 2

20 A experiência no exemplo 1 foi repetida, no entanto oxigênio foi adicionado em duas porções. Em um conjunto experimental, uma corrente de alimentação de 52,7% etanol, 47,3% água foi alimentada a uma taxa de 21,4 g/h por uma bomba HPLC, misturada com O₂ a uma taxa de 0,385 NI/h e
25 passada sobre 5 g do catalisador a 320°C e pressão atmosférica na fase de gás junto com uma corrente de gás veículo de nitrogênio a uma taxa de alimentação de 11,4 NI/h. O produto obtido a partir da primeira conversão foi misturado com uma segunda porção de O₂ a uma taxa de 0,385 NI/h e passado

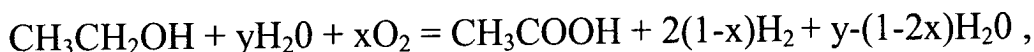
sobre um segundo leito do catalisador mantido a 320°C. O produto obtido da segunda conversão foi resfriado e fracionado em um condensado e uma fração de gás. Uma taxa de condensado de 17,1 g/h com uma composição de 56,33% H₂O, 14,55% ácido acético, 19,98% acetaldeído, 8,27% etanol, 0,61% acetato de etila e menos do que 0,3% de subprodutos de copulação foi obtida. A taxa de gás produto de 20,9 NI/h foi medida com uma composição de 55,1% N₂, 0,25% CO₂, 11,4% acetaldeído e 33,3% hidrogênio.

Como pode ser calculado das cifras acima, a seletividade de etanol para dióxido de carbono de 0,4% é encontrada, o que é somente um terço da seletividade encontrada com uma adição de oxigênio.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de ácido acético caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

5 (a) passar uma corrente de alimentação contendo etanol e água junto com uma taxa de alimentação pré-determinada de uma atmosfera contendo oxigênio na presença de um ou mais catalisadores sendo ativos em conversão não oxidativa e oxidativa simultâneas de etanol para uma corrente de produto com ácido acético de acordo com a seguinte reação:



10 em que

x é a relação molar de oxigênio para etanol,

y é a molar relação de água para etanol e em que y é pelo menos (1-2x);

(b) recuperar da corrente de produto uma corrente de ácido acético;

15 (c) opcionalmente recuperar os derivados reativos de ácido acético e reciclar os mesmos para etapa (a).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a taxa de alimentação da atmosfera contendo oxigênio corresponde a uma relação molar de oxigênio para etanol entre 0,0045 e 0,25.

20 3. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a atmosfera contendo oxigênio é ar.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação de água e etanol é uma corrente lateral proveniente de uma planta de etanol.

25 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que a corrente lateral é retirada de uma seção de destilação da planta de etanol.

6. Reator para a conversão termoneutra de etanol em ácido acético caracterizado pelo fato de compreender um primeiro e pelo menos um

segundo leito de catalisador fixo com um catalisador sendo ativo na conversão não oxidativa e oxidativa simultânea de etanol em ácido acético;

meio de entrada para uma corrente alimentada compreendendo etanol, água e uma primeira porção de uma atmosfera contendo oxigênio para o primeiro leito de catalisador;

entre o primeiro e pelo menos segundo leito do catalisador, meio de entrada para uma segunda porção da atmosfera contendo oxigênio e meio para distribuir e misturar a segunda porção da atmosfera contendo oxigênio em um efluente da corrente de alimentação parcialmente convertida do primeiro leito de catalisador; e

meio para passar uma corrente de alimentação parcialmente convertida e misturada com a atmosfera contendo oxigênio em pelo menos o segundo leito do catalisador.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO, E, REATOR PARA A CONVERSÃO TERMONEUTRA DE ETANOL EM ÁCIDO ACÉTICO"

5 Processo para produção de ácido acético compreendendo as etapas:

 (a) passar uma corrente de alimentação contendo etanol e água junto com uma taxa de alimentação pré-determinada de uma atmosfera contendo oxigênio na presença de um ou mais catalisadores sendo ativos em
10 conversão não oxidativa e oxidativa simultâneas de etanol para uma corrente de produto com ácido acético;

 (b) recuperar da corrente de produto uma corrente de ácido acético; (c) opcionalmente recuperar os derivados reativos de ácido acético e reciclar os mesmos para etapa (a).

15 Um reator para uso no processo compreende um primeiro e pelo menos um segundo leito de catalisador fixo com um catalisador sendo ativo em conversão não oxidativa e oxidativa simultâneas de etanol em ácido acético; meio de entrada para uma corrente alimentada compreendendo etanol, água e uma primeira porção de uma atmosfera contendo oxigênio para
20 o primeiro leito de catalisador;

 entre o primeiro e pelo menos o segundo leito do catalisador, meio de entrada para uma segunda porção da atmosfera contendo oxigênio e meio para distribuir e misturar a segunda porção da atmosfera contendo oxigênio em um efluente de corrente de alimentação parcialmente convertida
25 a partir do primeiro leito do catalisador; e

 meio para passar uma corrente de alimentação parcialmente convertida e misturada com a atmosfera contendo oxigênio em pelo menos um segundo leito do catalisador.