



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

(21) **PI0711627-6 A2**



(22) Data de Depósito: 28/03/2007
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 67/20
C07C 67/54
C07C 69/675

(54) **Título:** MÉTODO PARA FABRICAR ÁCIDOS ALFA-HIDROXICARBOXÍLICOS

(30) **Prioridade Unionista:** 15/05/2006 DE 10 2006 022 896.0, 08/03/2007 DE 10 2007 011 706.1, 08/03/2007 US 60/893,788, 15/05/2006 DE 10 2006 022 896.0

(73) **Titular(es):** Evonik Röhm GmbH

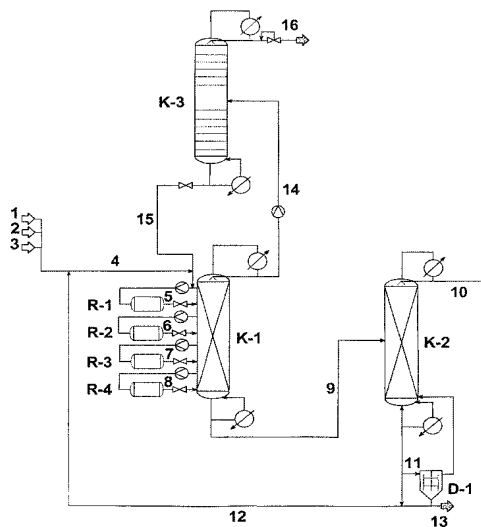
(72) **Inventor(es):** Alexander May, Bernd Vogel, Hermann Siegert, Jochen Ackermann, Sönke Bröcker

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007052951 de 28/03/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/131829de 22/11/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA FABRICAR ÁCIDOS ALFA-HIDROXICARBOXÍLICOS. A presente invenção refere-se a um método contínuo para fabricação de de ácido alfa-hidroxicarboxílico, no qual como edutos são reagidos amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico com um álcool na presença de um catalisador, sendo obtida uma mistura de produto, que apresenta ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico assim como álcool e catalisador, sendo que são introduzidas em um reator de fluido sob pressão correntes de edutos compreendendo como edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador, as correntes de edutos são reagidas entre si no restor de pressão sob uma pressão na faixa de 0,1 mPa a 10 mPa (1 bar até 100 bar), e na mistura de produto é diminuída a concentração de álcool e amoníaco, sendo que o amoníaco é removido por destilação, sob uma pressão que é mantida constantemente superior a 0,1 mPa (1 bar), sem auxílio de meios de extração adicionais. O método contínuo pode ser aplicado em escala industrial com especial vantagem.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA FABRICAR ÁCIDOS ALFA-HIDROXICARBOXÍLICOS**".

A presente invenção refere-se a um método para fabricar ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílicos em escala industrial. A presente invenção refere-se especialmente a um método contínuo para fabricar ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico de acordo com o conceito genérico da reivindicação 1.

Ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílicos são valiosos intermediários na síntese em escala industrial de ésteres de ácido acrílico e ésteres de ácido metacrílico, doravante designado como alquil(met)acrilato. Alquil(met)acrilatos por sua vez encontram seu campo de aplicação principal na fabricação de polímeros e copolímeros com outras composições polimerizáveis.

Pode-se encontrar uma visão geral dos processos correntes para fabricar ésteres de ácido (met)acrílico na literatura científica como Weiser, Arpe „Química orgânica industrial", VCH, Weinheim 1994, 4. Edição, p.305 e seguintes ou Kirk Othmer „Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª edição, Vol. 15, página 357.

Se for planejada a síntese de ésteres de ácido metacrílicos, como por exemplo metilmetacrilato, como éster de ácido alfa-hidroxicarboxílico dos metilésteres 2-hidroxiisobutírico (= HIBSM) será um intermediário central para sua fabricação.

A fabricação de éster de ácido alfa-hidroxicarboxílico pela reação de um álcool com uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico é demonstrada por exemplo no documento DE-A-24-54 497. Esse documento descreve o uso de compostos de chumbo para catalisar a reação. Neste caso, também são mencionados métodos contínuos, sem porém apresentar uma solução técnica, na qual os produtos são obtidos com uma eficácia elevada.

Além disso, o documento DE-A-25 28 524 descreve métodos para fabricar ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílicos. Neste caso, são utilizados diferentes catalisadores, que compreendem entre outros compostos de lantânio. Na verdade, é mencionado também no documento DE-A-25 28

524, que os métodos descritos podem ser continuamente realizados, porém também não é apresentada nesse documento nenhuma solução satisfatória quanto aos problemas que ocorrem neste caso.

Um método, de acordo com o gênero, é conhecido a partir do documento EP 0 945 423. Neste caso, é divulgado um método para fabricar ésteres de ácido alfa-hidroxycarboxílicos, que compreenda as etapas, em que são colocados em reação uma amida de ácido alfa-hidroxycarboxílico e um álcool na presença de um catalisador em uma fase líquida, enquanto se mantém a concentração de amoníaco na solução de reação em 0,1 % em peso ou menos, removendo-se o amoníaco produzido como gás em uma fase gasosa.

Para remover o amoníaco da solução de reação como gás na fase gasosa, este é removido da solução de reação ao ser destilado. Para tanto, a solução de reação é aquecida até a ebulição e/ou ebulido um gás de extração, ou seja, um gás inerte, ao longo da solução de reação.

As desvantagens do método publicado no documento EP 0 945 423 quanto à representação de ésteres de ácido alfa-hidroxycarboxílico por alcoolise de amidas correspondentes de ácido alfa-hidroxycarboxílico podem ser resumi-das assim:

i. a remoção simples por destilação do amoníaco de acordo com uma variante do método apresentado no documento EP 0 945 423 é pouco eficaz. Para a concretização dessa proposta é necessário uma colônia de separação extremamente eficaz e, conseqüentemente, um esforço técnico especial.

ii. Se for empregado adicionalmente ou exclusivamente um gás de extração inerte, na verdade a eficácia da remoção de amoníaco será me-lhorada, naturalmente por conta de um outro componente de processo, cuja manipulação significa um esforço adicional.

iii. Se forem utilizados amida de ácido alfa-hidroxycarboxílico e metanol como edutos, o amoníaco e metanol residual formados sob as con-dições apresentadas no documento EP 0 945 423 serão muito dificilmente separados entre si.

A aplicação quase sempre necessária de um gás inerte para a remoção de amoníaco e a manipulação adicional a ela associada de um fluxo de matérias (separação gás de extração/ amoníaco) tornam o procedimento proposto relativamente pouco interessantes em termos financeiros, o que também irá se refletir no fato de que até então não se tem uma aplicação técnica do método divulgado.

Considerando o estado da técnica, é então tarefa da presente invenção apresentar métodos para fabricar ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílicos, que possam ser realizados facilmente e a baixo custo.

Uma outra tarefa da invenção consiste em criar um método no qual os ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico possam ser obtidos de forma bastante seletiva.

Além disso, é tarefa da presente invenção apresentar um método para fabricar ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílicos no qual não são produzidos produtos secundários ou apenas pequenas quantidade de produtos secundários. Neste caso, o produto deve ser obtido com o maior rendimento possível e, no total, com pouco consumo de energia.

Essas assim como outras tarefas não explicitamente mencionadas, mas que podem ser facilmente deduzidas e concluídas a partir dos contextos aqui discutidos inicialmente, são solucionadas através de métodos com todas as características da reivindicação 1. Variações convenientes dos métodos, de acordo com a invenção, são protegidas nas reivindicações dependentes referidas à reivindicação 1.

Objeto da presente invenção são métodos contínuos para fabricar ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílicos, nos quais pode-se reagir como edutos amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico com um álcool na presença de um catalisador, obtendo-se uma mistura de produto, que apresenta ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amoníaco, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagido assim como álcool e catalisador, sendo que o método se destaca pelo fato de se aplicar correntes de edutos compreendendo como edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador em um reator de fluido de pressão; as correntes de edutos

serem reagidas entre si no reator de fluido de pressão sob uma pressão na faixa de 0,1 mPa a 10 mPa (1 bar a 100 bar); e de a mistura de produto ser pobre em álcool e amoníaco, sendo que é obtido amoníaco sob uma pressão, que se mantida constantemente superior a 0,1 mPa (1 bar), removido por destilação sem auxílio de meios de extração adicionais.

Através das medidas de acordo com a invenção, podem ser obtidas entre outras as seguintes vantagens:

- o amoníaco que resulta da reação, de acordo com a invenção, pode ser separado surpreendentemente com esforço relativamente pequeno e com facilidade do álcool, por exemplo metanol, que é utilizado para a alcoolise e metanolise da amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico. Isso é possível, embora o álcool, metanol e amoníaco só sejam separados entre si com muita dificuldade na forma dissolvida, sob condições usuais.
- Durante a separação o amoníaco já resulta em uma forma extremamente pura, podendo portanto ser reutilizado em diferentes processos sem qualquer outra etapa de purificação. O álcool também rende de uma forma que ele se apresenta com uma qualidade adequada ao processo, podendo ser reciclável por exemplo em um processo de fabricação.
- Neste caso, o método da invenção evita o uso de meios auxiliares para a separação do amoníaco, sobretudo tornando desnecessário o emprego de gases inertes como meios de extração do amoníaco. Correspondentemente no caso do método, de acordo com a invenção, não resulta uma quantidade grande de fluxo de gás inerte, que por sua vez teria que ser separado do amoníaco.
- Através do método, de acordo com a invenção, os ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico são obtidos em grandes quantidades e purezas. Isso se aplica especialmente em comparação com os métodos descritos no documento EP-A-0945423, nos quais as amidas de ácido alfa-hidroxicarboxílico são submetidas a uma alcoolise formando ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, mantendo-se uma concentração de amoníaco atual extremamente pequena na fase líquida. Surpreendentemente verificou-se que ao se aplicar pressão em combinação com uma destilação/retificação

simples tornou-se desnecessária não apenas a medida adicional da extração com gás inerte como também ser tolerável uma concentração de amoníaco maior na fase líquida, sem dispensar seletividades maiores no total.

• Neste caso, a formação de produtos secundários é incrivelmente pequena. Além disso, obtem-se conversões elevadas especialmente levando em consideração a seletividade elevada.

• O método da presente invenção apresenta além disso uma tendência extremamente pequena para formar produtos secundários.

• Além disso o método, de acordo com a invenção, pode ser realizado a baixo custo especialmente com baixo consumo de energia. Neste caso, os catalisadores empregados para a alcoolise da amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico por um longo período, sem que a seletividade ou a atividade diminui, sendo que os catalisadores apresentam uma tempo de vida útil elevado.

• Finalmente o método da presente invenção pode ser realizado de modo especialmente vantajoso em escala industrial.

No caso do método da invenção, ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico são fabricados através da reação em ter os edutos amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico e álcool na presença de um catalisador.

Fazem parte das amidas de ácido alfa-hidroxicarboxílico, utilizáveis na reação da invenção, normalmente todas as amidas de ácido carboxílico, que apresentam na posição alfa em relação ao grupo amida de ácido carboxílico um grupo hidróxi.

Por sua vez, amidas de ácido carboxílico são geralmente conhecidas no meio especializado. Normalmente compostos com grupos da fórmula - CONR'R''- onde R' e R'' representam independentemente hidrogênio ou um grupo contendo 1 a 30 átomos de carbono, que compreende especialmente 1 a 20, preferivelmente 1 a 10 e mais especialmente 1 a 5 átomos de carbono. A amida de ácido carboxílico pode conter 1,2,3,4 ou mais grupos da fórmula - CONR'R''. Fazem parte especialmente compostos da fórmula R(-CONR'R'')_n, onde o radical R representa um grupo contendo 1 a 30 átomos de carbono, que compreende especialmente 1 a 20, preferivelmente 1 a

10, mais especialmente 1 a 5 átomos de carbono e mais preferivelmente 2 a 3 átomos de carbono, R' e R" possuem o significado acima citado e um número inteiro na faixa de 1 a 10, preferivelmente 1 a 4 e mais preferivelmente 1 ou 2.

5 A expressão "grupo contendo 1 a 30 átomos de carbono" designa radicais de compostos orgânicos com 1 a 30 átomos de carbono. Ele compreende, além dos grupos aromáticos e heteroaromáticos, também grupos alifáticos e heteroalifáticos, como por exemplo grupos alquila, cicloalquila, alcóxi, cicloalcóxi, cicloalquiltio e aquenila. Neste caso, os grupos men-
10 cionados podem ser ramificados ou não-ramificados.

Grupos aromáticos, de acordo com a invenção, designam radicais de compostos aromáticos mono- ou polinucleares com preferivelmente 6 a 20, especialmente 6 a 12 átomos de carbono.

15 Grupos heteroaromáticos designam radicais arila, onde pelo menos um grupo CH é substituído com N e/ou pelo menos dois grupos CH contíguos são substituídos com S, NH ou O.

20 Grupos aromáticos ou heteroaromáticos preferidos, de acordo com a invenção, derivam de Benzol, Naftalina, Bifenila, Difenileter, Difenilmetano, Difenildimetilmetano, Bisfenona, Difenilsulfona, Tiofeno, Furano, Pirrol, Tiazol, Oxazol, Imidazol, Isotiazol, Isoxazol, Pirazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-triazol, 2,5-difenil-1,3,4-triazol, 1,2,5-trifenil-1,3,4-triazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, 1,2,3,4-tetrazol, Benzo[b]tiofeno, Benzo[b]furano, Indol, Benzo[c]tiofeno, Benzo[c]furano, Isoindol, Benzoxazol, Benzotiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisotiazol, Benzopirazol, Benzotiadiazol, Benzotriazol, 25 Dibenzofurano, Dibenzotiofeno, Carbazol, Piridina, Bipyridina, Pirazina, Pirazol, Pirimidina, Piridazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,4,5-triazina, tetrazina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazolina, cinnolina, 1,8-naftiridina, 1,5-naftiridina, 1,6-naftiridina, 1,7-naftiridina, ftalazina, piridopirimidina, purina, pteridina ou quinolizina, 4H-quinolizina, difenileter, antraceno, 30 benzopirrol, Benzooxatiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopiridina, Benzopirazina, Benzopirazidina, Benzopirimidina, Benzotriazina, Indolizina, Piridopiridi-

na, Imidazopirimidina, Pirazinopirimidina, Carbazol, Aciridina, fenazina, Benzoquinolina, fenoxazina, fenotiazina, acridizina, Benzopteridina, fenantrolina e fenantreno, que podem ser também substituídos opcionalmente.

5 Dos grupos alquila preferidos fazem parte o grupo metila, etila, propila, isopropila, 1-butila, 2-butila, 2-metilpropila, terc-butila, pentila, 2-metilbutila, 1,1-dimetilpropila, hexila, heptila, octila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, nonila, 1-decila, 2-decila, undecila, dodecila, pentadecila e eicosila.

10 Dos grupos cicloalquila preferidos fazem parte o grupo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila e ciclooctila, que também podem ser substituídos opcionalmente com grupos alquila ramificados ou não-ramificados.

Fazem parte dos grupos alquenila preferidos o grupo vinila, aliila, 2-metil-2-propeno, 2-butenila, 2-pentenila, 2-decenila e 2-eicosenila.

15 Fazem parte dos grupos heteroalifáticos preferidos os radicais alquila e cicloalquila preferidos acimamencionados, nos quais pelo menos uma unidade-carbono é substituído com O,S ou um grupo NR^8 ou NR^8R^9 e R^8 e R^9 independentemente significam um grupo alquila contendo 1 a 6 átomos de carbono, um grupo alcóxi ou arila contendo 1 a 6 átomos de carbono.

20 De acordo com a invenção, é muito especialmente preferível as amidas de ácido carboxílico apresentam grupos alquila ou alcóxi ramificados ou não-ramificados com 1 a 20 átomos de carbono, preferivelmente 1 a 12, convenientemente 1 a 6, especialmente 1 a 4 átomos de carbono e grupos cicloalquila ou cicloalquilóxi com 3 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 5 a 6 átomos de carbono.

O radical R pode apresentar substituintes. Dos substituintes preferidos fazem parte entre outros, halogenos, especialmente flúor, cloro, bromo, assim como radicais alcóxi ou hidróxi.

30 As amidas de ácido alfa-hidroxicarboxílico podem ser utilizadas no étodo da invenção isoladamente ou como mistura de duas ou três ou várias diferentes amidas de ácido alfa-hidroxicarboxílico. Das amidas de ácido alfa-hidroxicarboxílico especialmente preferidas fazem parte as amidas de

ácido alfa-hidroxiisobutírico e/ou de ácido alfa-hidroxiisopropiônico.

Além disso, podem ser utilizadas em uma variação do método, de acordo com a invenção, de especial interesse, tais amidas de ácido alfa-hidroxicarboxílico, que são acessíveis por síntese de cianidrina a partir de
5 cetonas ou aldeídos e ácido cianídrico. Em uma primeira etapa o composto de carbonila, por exemplo uma cetona, especialmente acetona, ou um aldeído, por exemplo acetaldeído, propanal, butanal, é reagido com ácido cianídrico formando a respectiva cianohidrina. De modo especialmente preferível é reagida acetona e/ou acetaldeído tipicamente sob uso de uma pequena
10 quantidade de álcali ou de uma amina como catalisador. Em uma outra etapa a cianohidrina assim obtida é reagida com água formando amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico.

Essa reação é realizada tipicamente na presença de um catalisador. Neste caso, são adequados especialmente catalisadores de óxido de
15 manganês, conforme são descritos por exemplo no documento EP-A-0945429, EP-A-0561614 assim como EP-A-0545697. Neste caso, o óxido de manganês pode ser empregado na forma de dióxido de manganês, que é obtido por tratamento de sulfato de manganês com permanganato de potássio sob condições ácidas (vide Biochem.J., 50 p. 43 (1951) e J.Chem.Soc.,
20 1953, p. 2189, 1953) ou por oxidação eletrolítica de sulfato de manganês em solução aquosa. Em geral, o catalisador é utilizado muitas vezes na forma de pó ou granulado com um tamanho de grão adequado. Além disso, o catalisador pode ser colocado em um portador. Neste caso, podem ser especialmente utilizados os assim chamados reatores Slurry ou reatores de leito
25 fixo, que também aparecem podem ser operados como leito gotejante e aparecem descritos entre outros no documento EP-A-956 898. Além disso, a reação de hidrólise pode ser catalisada por enzimas. Fazem parte das enzimas adequadas, entre outras, nitril hidratases. Essa reação é descrita a título de exemplo em "Screening, Characterization and Application of Cyanide-resistant Nitrile Hydratases" Eng. Life. Sci. 2004, 4, No. 6. Além disso, a reação de hidrólise por ácidos, especialmente ácido sulfúrico pode ser catalisada. Isso aparece demonstrado no documento JP Hei 4-193845.
30

Fazem parte dos álcoois utilizáveis com êxito em métodos da invenção todos os álcoois conhecidos do habilitado na técnica assim como compostos precursores de álcoois, que estão em condições entre as condições indicadas de pressão e temperatura, de reagir com as amidas de ácido

5 alfa-hidroxicaboxílico no sentido de uma alcoolise. Preferivelmente a reação da amida de ácido α -hidroxicaboxílico é feita através de alcoolise com um álcool, que contém preferivelmente 1 a 10 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 5 átomos de carbono. Álcoois preferidos são, entre outros, metanol, etanol, propanol, butanol, especialmente n-butanol e 2-metil-1-

10 propanol, pentanol, hexanol, heptanol, 2-etilhexanol, octanol, nonanol e decanol. Como álcool é utilizado de modo especialmente preferível metanol e/ou etanol, sendo que metanol é mais especialmente conveniente. Inclusive a aplicação de estágios preliminares de um álcool é a princípio possível. Assim, também podem ser utilizados por exemplo alquilformiatos. Especialmente adequados são metilformiato ou uma mistura de metanol e monóxido de carbono.

A reação entre amida de ácido alfa-hidroxicaboxílico e álcool é realizada no âmbito da invenção em um reator de fluido sob pressão. Subentende-se neste caso basicamente um compartimento de reação, que permite

20 manter durante a reação uma sobrepressão. Nesse contexto, sobrepressão quer dizer uma pressão maior do que a pressão atmosférica, ou seja, especialmente maior do que 0,1 mPa (1 bar). No âmbito da invenção a pressão pode situar-se em uma faixa maior do que 0,1 mPa (1 bar) até menos do que ou igual a 100 bar. Conclui-se portanto, necessariamente, que a pressão

25 tanto durante a reação/alcoolise, de acordo com a invenção, da amida de ácido alfa-hidroxicaboxílico como também durante a separação/ remoção do amoníaco da mistura de produto é maior do que a a pressão atmosférica ou maior do que 0,1 mPa (1 bar). Isso significa principalmente que o amoníaco produzido durante a reação a partir da mistura também é separado por destilação sob uma pressão maior do que 0,1 mPa (1 bar), tornando-se totalmen-

30 te desnecessária a utilização de meios auxiliares como gás de extração para a remoção destilativa do amoníaco.

A mistura de produto é pobre não somente em amoníaco, no sentido da invenção, mas também em álcool não-reagido. Exatamente quando se utiliza metanol para a alcoolise, obtém-se uma mistura de produto com os componentes basicamente quase que inseparáveis entre si amoníaco e metanol. No caso mais simples, é feita a separação dos dois componentes referidos diretamente como mistura de material a partir da mistura de produto para a diminuição da concentração da mistura de produto amoníaco e álcool. As duas substâncias são submetidas a uma operação de separação subsequente por exemplo a uma retificação. Por outro lado, também é possível no sentido da invenção, separar os dois componentes álcool (metanol) e amoníaco em um processo da mistura de produto e neste caso ao mesmo tempo separar ainda entre si os dois componentes amoníaco e álcool (metanol).

Em uma variante do método preferida da invenção também pode ser de especial interesse que se separe espacialmente entre si a etapa de reação e a remoção dos amoníacos/álcoois da mistura de produto e que sejam feitas em diferentes unidades. Para tanto, é possível prever por exemplo um ou vários reatores de fluido sob pressão e conectá-los a uma coluna de destilação sob pressão. Neste caso, trata-se de um ou vários reatores, que são alojados fora da coluna de destilação/reação em uma área separada.

No sentido mais amplo, isso implica em métodos contínuos para a fabricação de ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, nos quais como edutos é feita a reação de amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico com um álcool na presença de um catalisador obtendo-se uma mistura de produto que apresenta éster de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amoníaco, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida assim como álcool e catalisador, sendo que o método se destaca pelo fato de

a) serem introduzidas correntes de edutos compreendendo como edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador em um reator de fluido sob pressão;

b) serem reagidas entre si correntes de edutos no reator de fluido sob pressão com uma pressão na faixa superior a 0,1 mPa até 10 mPa (1

bar a 100 bar);

c) eliminar do reator a mistura de produto resultante da etapa b) apresentando ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida e catalisador; e

5 d) diminuir a concentração de álcool na mistura de produto, sendo removido amoníaco por destilação sob uma pressão que é mantida constantemente acima de 1 bar.

De acordo com o acima exposto, uma variante do método especialmente conveniente, prevê que

10 b1) os edutos sejam reagidos entre si no reator de fluido sob pressão com uma pressão na faixa de 0,5 mPa a 7 mPa (5 bar a 70 bar);

b2) seja descomprimida a mistura de produto resultante da etapa b1) em uma pressão inferior à pressão dentro do reator e superior a 1 bar;

15 c1) seja introduzida a mistura de produto descomprimida resultante da etapa b2) em uma coluna de destilação;

c2) seja removido por destilação amoníaco e álcool na coluna de destilação pelo topo, sendo que a pressão na coluna de destilação é mantida na faixa superior a 1 bar a inferior ou igual a 1 mPa (10 bar); e

20 d1) eliminar da coluna a mistura de produto, resultante da etapa c2) com concentração diminuída de álcool e amoníaco, apresentando ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida e catalisador.

De acordo com essa variante de método, a reação e separação de amoníaco/álcool são feitas em duas unidades diferentes, separadas especialmente entre si. Em outras palavras, são separados entre si reator/compartimento de reação e unidade de separação para a remoção de amoníaco/álcool da mistura de produto. Isso apresenta a vantagem de serem utilizadas diferentes áreas de pressão para a reação/conversão dos edutos e a separação subsequente de amoníaco/álcool. Através da separação do método em uma etapa de reação dentro do reator de fluido sob pressão, com pressão mais elevada do que em uma etapa de separação em coluna de destilação, sendo que as duas etapas são conduzidas sob sobre-

25

30

pressão, ou seja, sob pressão superior a 0,1 mPa (1 bar), pode-se melhorar significativamente mais ainda a ação de separação, de maneira não facilmente previsível, adicionalmente às vantagens até então apresentadas no caso das primeiras variantes do método de acordo com a invenção, e ampliar a eficácia da separação da mistura amoníaco/álcool.

As características de qualidade mencionadas podem ser ainda mais aprimoradas, repetindo-se a reação dentro do reator uma ou mais vezes com a mistura de produto com concentração diminuída de amoníaco e álcool no poço de coleta da coluna de separação (coluna de destilação sob pressão), sendo que a etapa de reação é deslocada para uma multiplicidade de reatores de fluido sob pressão, que ficam conectados em série.

Uma variante do método torna-se assim muito especialmente preferida, caracterizada pelo fato de

e) a mistura de produto eliminada na etapa d1) ser comprimida em uma pressão na faixa de 5 a 7 mPa (70 bar);

f) a mistura comprimida de acordo com a etapa e) poder ser introduzida para reagir em um outro reator, e poder ser novamente então reagida; e

g) as etapas b2), c1), c2) e d1) serem repetidas de acordo com a enumeração acima referida.

Conseqüentemente, é de especial interesse que a mistura com concentração diminuída de amoníaco e álcool seja removida de uma base acima do poço de coleta da primeira coluna de destilação, comprimida sob uma pressão maior do que na coluna de destilação e em seguida introduzida em um segundo reator, de onde esta por sua vez será descomprimida sob uma pressão menor do que no segundo reator e maior do que 0,1 mPa (1 bar), depois de ter reagido novamente, sob ação de uma pressão e temperatura elevadas e ao ser obtida uma mistura de produto reagida duas vezes, e em seguida reconduzida à primeira coluna de destilação abaixo da base, pela qual foi feita a introdução dentro do segundo reator, mas acima do poço de coleta da primeira colunda de destilação, onde sob obtenção de uma mistura com concentração diminuída por duas vezes de amoníaco e álcool são

removidos por destilação amoníaco e álcool novamente pelo topo.

Essas etapa de método pode ser repetidas quantas vezes se quiser, sendo especialmente favorável por exemplo três a quatro repetições. É preferível um método que seja caracterizado pelo fato de serem repetidos
5 várias vezes a reação no reator de fluido sob pressão, a descompressão da mistura reagida, a introdução na primeira coluna de destilação, a diminuição de concentração em amoníaco e álcool na primeira coluna de destilação, a remoção da mistura com concentração diminuída, compressão e introdução da mistura com concentração diminuída em um outro reator, sendo obtida,
10 dependendo da quantidade n dos reatores conectados em série, uma mistura de produto com concentração diminuída n -vezes de amoníaco e álcool na base da coluna de destilação. Neste caso, n pode ser um número inteiro positivo superior a zero. Preferivelmente n situa-se na faixa de 2 a 10.

Uma variante do método conveniente prevê que as etapas anteriormente citadas e definidas e a g) sejam várias vezes repetidas.
15

Variantes do método totalmente especiais consistem no fato de a reação e a diminuição de concentração sejam feitas quatro vezes mediante o uso de reatores de fluido sob pressão conectados em série, obtendo-se uma mistura de produto com concentração diminuída quatro vezes de amoníaco e álcool. Essa variante do método caracteriza-se pelo fato de serem
20 repetidas as etapas e) até g) por pelo menos ainda duas vezes, de forma que a reação seja realizada no total em pelo menos quatro reatores conectados em série entre si.

Para o versado na técnica, nesse contexto naturalmente que em cada etapa de reação existe uma quantidade suficiente de álcool. Por isso, a
25 concentração de álcool é diminuída na mistura de produto preferivelmente somente parcialmente. Por outro lado, o álcool pode ser conduzido também separadamente à respectiva reação.

Diferentes faixas de temperatura em coluna e reator se mostraram especialmente conveniente para a variante do método indicada.
30

De acordo com a variante do método anteriormente descrita, a reação, de acordo com a etapa c) pode ser feita sob uma pressão mais ele-

vada do que a destilação do amoníaco, de acordo com a etapa d). Preferivelmente, a diferença de pressão é de pelo menos 1 mPa (10 bar), especialmente preferivelmente de pelo menos 4 mPa (40 bar) e o mais preferivelmente de pelo menos 5 mPa (50 bar).

5 Assim, a coluna de destilação por pressão em geral e preferivelmente apresenta uma temperatura na faixa de cerca 50° C até cerca de 160° C. A temperatura exata é tipicamente ajustada através do sistema em ebulição em função das condições de pressão dominantes.

A temperatura no reator situa-se preferivelmente na faixa de cerca 10 ca 120° C – 240° C. Neste caso é especialmente conveniente, diminuir a temperatura de reator para reator, por exemplo em etapas na faixa de 3 – 15° C, preferivelmente de 4 – 10° C e o mais preferivelmente conveniente em etapas de 5° C. Desse modo, a seletividade da reação é positivamente influenciada.

15 Uma outra medida para aumentar a seletividade também pode consistir em reduzir o volume de reator para reator. Com volume decrescente de reator e com conversão crescente obtêm-se também uma seletividade melhorada. Preferivelmente, a diminuição do volume de reator pode se situar na faixa de 15 a 50%, mais preferivelmente de 2% a 20% e o mais 20 preferivelmente 5% a 10% com relação ao volume do respectivo reator.

As diferentes medidas para elevar a seletividade podem ser combinadas neste caso com especial vantagem. Assim, o habilitado na técnica pode otimizar de maneira simples a seletividade através da variação de pressão, temperatura e tempo de permanência. A reação pode ser feita de modo especialmente preferível por exemplo sob uma temperatura na faixa 25 de 200 a 220°C, sendo que o tempo de permanência pode ser otimizado. Através da separação de amoníaco da mistura de reação a reação pode ser repetida várias vezes, sendo que desse modo pode-se obter uma engenharia de reação especialmente conveniente, ou seja, elevada seletividade a 30 custos baixos.

Conforme já anteriormente citado, é favorável retirar em alguns pontos da coluna a mistura de produto a ser removida da coluna de destila-

ção por pressão. Neste caso, é utilizado para fins de orientação como indicação local a distância dos pontos de retirada até o poço de coleta (base da coluna) da coluna. É especialmente preferível proceder no âmbito da invenção de tal modo que a mistura de produto descomprimida de acordo com a etapa c1), após cada nova reação, seja introduzida em um reator de fluido sob pressão o mais próximo do poço de coleta da coluna de destilação, com relação ao ponto de alimentação da etapa anterior c1).

Essa variante do método pode se destacar vantajosamente pelo fato de a reação ser realizada de acordo com a etapa b) sob uma pressão de 2 mPa (20 bar) a 9 mPa (90 bar), especialmente preferivelmente de 4 mPa (40 bar) a 8 mPa (80 bar) e o mais preferivelmente de 5 mPa (50 bar) a 7 mPa (70 bar).

A destilação do amoníaco, de acordo com a etapa d) pode ser feita preferivelmente sob uma pressão na faixa de 0,12 mPa (1,2 bar) até 1 mPa (10 bar), especialmente preferivelmente de 0,15 mPa (1,5 bar) a 0,3 mPa (3 bar).

Além da variante descrita, na qual a reação da amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico com o álcool é realizada pela remoção do amoníaco então resultante, em duas unidades espacialmente separadas entre si porém conectadas, pode ser preferível em uma outra modificação do método, realizar a etapa de reação e a etapa de remoção em uma única unidade. Neste caso, o reator e a coluna de destilação por pressão são projetados em uma única unidade, quase convergindo.

De acordo com essa forma especial de concretização da invenção, isso implica métodos contínuos para a fabricação de ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, nos quais é feita a reação como edutos da amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico com um álcool na presença de um catalisador, sendo obtida uma mistura de produto que apresenta ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amoníaco, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida, assim como álcool e catalisador, sendo que o método se destaca pelo fato de

a) serem introduzidas correntes de edutos compreendendo co-

mo edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador em um reator de fluido sob pressão;

b´) serem reagidas entre si correntes de edutos no reator de fluido sob pressão com uma pressão na faixa superior a 0,1 mPa até 10 mPa (1 bar a 100 bar);

c´) a concentração de álcool e amoníaco ser diminuída na mistura de produto, sendo que amoníaco é removido por destilação sob uma pressão, que é mantida constantemente superior a 0,1 mPa (1 bar), sem auxílio de meios de redução adicionais; e

d´) eliminar do reator a mistura de produto com concentração diminuída em álcool e amoníaco, resultante da etapa c´), apresentando ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico e catalisador.

A faixa de pressão a ser mantida na variante, de acordo com a invenção, anteriormente descrita, preferivelmente em uma coluna de destilação reativa que serve como reator, é variável em amplas faixas. Uma forma preferida de concretização da invenção compreende neste caso, o fato de as etapas a´) até c´) serem feitas simultaneamente em uma coluna de destilação reativa sob uma pressão na faixa de 0,2 mPa a 5 mPa (2 bar a 50 bar), preferivelmente 0,5 mPa a 4 mPa (5 bar a 40 bar). Especialmente preferível é um método que se destaca pelo fato de as etapas a´) até c´) serem feitas em uma coluna de destilação reativa sob uma pressão na faixa de 1 mPa a 3 mPa (10 bar a 30 bar).

Em uma variante preferida do método, de acordo com a invenção, a reação dos edutos é feita em uma coluna de destilação reativa projetada como coluna de pressão e o amoníaco formado é removido or destilação durante a reação continuamente pelo topo da coluna. Desse modo, obtém-se o efeito surpreendente de que o amoníaco é separado de maneira simples sem que seja necessário diminuir a pressão e pode ser recuperado em elevada pureza. Além disso, é de especial interesse uma variante na qual o amoníaco é removido por destilação sob pressão pelo topo da coluna e o álcool pelo poço de coleta ou por uma corrente lateral sainda da coluna.

Através de uma ação de separação da coluna de destilação reativa, projetada convenientemente, pode-se conseguir também uma separação de amoníaco e álcool.

5 A temperatura de reação das reações, de acordo com a invenção, pode variar em uma ampla escala, sendo que em geral aumenta a velocidade de reação com temperatura crescente. O limite de temperatura superior resulta em geral do ponto de ebulição do álcool utilizados. Preferivelmente a temperatura de reação situa-se na faixa de 40-300°C, especialmente preferivelmente 120-124°C e o mais preferivelmente 180° a 220°C.

10 Para a invenção pode ser vantajoso se no máximo 10% em peso, preferivelmente no máximo 5% em peso e especialmente preferivelmente no máximo 1% em peso do álcool situado na fase de reação forem removidos ao longo da fase gasosa, do sistema de reação. Através dessa medida a reação pode ser realizada de forma especialmente favorável em termos de
15 custos. Neste caso, o sistema de reação se destaca vantajosamente pelo fato de este ser mantido constantemente sob uma pressão superior a 0,1 mPa (1 bar). Neste caso, o sistema de reação pode compreender especialmente as áreas do sistema, nas quais a reação é feita, e as áreas do sistema, nas quais o amoníaco é removido dos produtos e do álcool, especialmente
20 mente as colunas de destilação. Correspondentemente, a separação de amoníaco e álcool pode ser feita com uma eficácia muito alta sob uma pressão superior a 0,1 mPa (1 bar), especialmente preferivelmente superior a 0,15 mPa (1,5 bar). Neste caso, é especialmente conveniente, que no máximo 10% em peso do álcool, com relação ao álcool conduzido dentro do tempo de permanência, sejam removidos por destilação juntamente com o amoníaco, do sistema de reação.

25 Preferivelmente o tempo de permanência pode ser de 30 segundos a 2 horas, especialmente preferivelmente de 1 minuto a 30 minutos, e o mais preferivelmente de 2 minutos a 15 minutos. Esses dados referem-se
30 preferivelmente ao volume de reação. No caso de vários reatores, é estabelecida a soma dos volumes dos reatores sem que o volume dos equipamentos de destilação seja computado. No caso do uso de destilação reativa os

tempos de permanência resultam do volume das destilações reativas.

Para a presente invenção, de acordo com uma variante, pode ser empregada toda coluna de destilação resistente a pressão de múltiplos estágios, que possua preferivelmente dois ou mais estágios de separação.

- 5 Como quantidade dos estágios de separação é assinalada na presente invenção a quantidade das bases em uma coluna de fundo ou a quantidade dos estágios de separação teóricos no caso de uma coluna de empacotamento ou uma coluna com corpos de empacotamento.

- Exemplos de uma coluna de destilação de múltiplos estágios
10 incluem aquelas como fundos tipo sino, fundos perfurados, fundos tipo túnel, fundos tipo válvula, fundos fendidos, fundos perfurados-fendidos, fundos tipo perfurado-sino, fundos tipo bocal, fundos centrífugos, para uma coluna de destilação de múltiplos estágios com corpos de empacotamento tais como anéis Raschig, anéis Lessing, anéis Pall, selas de Berl, selas Intalox e para
15 coluna de destilação de múltiplos estágios com empacotamentos tais aqueles do tipo Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz) e empacotamentos com bolsas catalisadoras, como por exemplo Kata-Pak.

- Uma coluna de destilação com combinações de áreas de fundos, de áreas de corpos de enchimento ou de áreas de empacotamentos
20 também pode ser utilizada.

- A mistura de produto com concentração diminuída de amoníaco apresenta entre outras coisas, os ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico planejados. Para um maior isolamento e limpeza do éster pode ser extraída a mistura de produto com concentração diminuída de amoníaco pelo poço
25 de coleta da coluna de destilação e de uma outra segunda coluna de destilação, onde o álcool é removido por destilação pelo topo da coluna e conduzido preferivelmente a um reator, obtendo-se uma mistura com concentração diminuída tanto de amoníaco como de álcool.

- Para um maior isolamento e obtenção do éster de ácido alfa-hidroxicarboxílico da mistura com concentração diminuída de amoníaco e
30 álcool é preferível um método no qual é eliminada a mistura com concentração diminuída de amoníaco e álcool pelo poço de coleta da outra coluna de

destilação e conduzida ainda a uma outra coluna de destilação na qual é removido por destilação o ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico pelo topo e reconduzida ao reator a mistura com concentração diminuída de álcool, amoníaco e éster de ácido alfa-hidroxicarboxílico, assim obtida, opcionalmente após outras etapas de limpeza. O produto de ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico obtido pelo topo da coluna é altamente puro e pode ser conduzido de modo extremamente vantajoso a outras etapas de reação para a obtenção de alquil(met)acrilatos.

Preferivelmente o equipamento de destilação, conforme relatado, apresenta pelo menos uma área, chamada reator, na qual está previsto pelo menos um catalisador. Esse reator pode, conforme descrito, situa-se preferivelmente dentro da coluna de destilação.

No âmbito da invenção, destaca-se o fato de que o procedimento relatado pode tolerar um amplo espectro de relações quantitativas dos edutos. Assim, a alcoolise pode ser feita no caso de um excesso ou baixa quantidade de álcool relativamente altos em relação à amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico. Especialmente preferível são métodos nos quais a reação dos edutos pode ser realizada com uma relação molar inicial de álcool para amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico na faixa de 1:3 até 20:1. Muito especialmente conveniente é a relação 1:2 até 15:1 e ainda mais conveniente 1:1 até 10:1.

Além disso, são preferidos métodos que se destacam pelo fato de ser utilizado como amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico e como álcool metanol.

A reação, de acordo com a invenção, realiza-se na presença de um catalisador. A reação pode ser acelerada através de catalisadores básicos, por exemplo. Esses compreendem catalisadores homogêneos assim como catalisadores heterogêneos.

De interesse totalmente especial para a realização do método, de acordo com a invenção, como catalisadores são compostos de lantânio, sendo que compostos de lantânio resistentes à água são especialmente preferidos. A aplicação desses tipos de catalisadores homogêneos em um mé-

todo da invenção é novidade e leva a resultados surpreendentemente vantajosos. A expressão "resistente à água" significa que o catalisador na presença de água contém suas capacidades catalíticas. Correspondentemente, a reação, de acordo com a invenção, pode ser feita na presença de até 2% em peso de água sem que a capacidade catalítica do catalisador seja desse modo prejudicada. Nesse contexto, a expressão "essencialmente" significa que a velocidade de reação e/ou a seletividade diminui no máximo em 50% com relação à reação sem a presença de água.

Compostos de lantânio referem-se a La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Td, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e/ou Lu. É preferivelmente utilizado um composto de lantânio que apresenta lantânio.

Preferivelmente, o composto de lantânio apresenta uma solubilidade em água de no mínimo 1g/l, preferivelmente de no mínimo 10 g/l a 25° C.

Compostos de lantânio preferidos representam sais que estão presentes preferivelmente na fase de oxidação.

Compostos de lantânio resistentes à água especialmente preferidos são $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e/ou LaCl_3 . Esses compostos podem ser acrescentados como sais à mistura de reação ou formados *in situ*.

Fazem parte dos catalisadores homogêneos aplicáveis no caso da presente invenção de forma bem-sucedida os alcoolatos de metal alcalino e compostos organometálicos de titânio, estanho e alumínio. Preferivelmente é utilizado um alcoolato de titânio ou alcoolato de estanho, como por exemplo tetraisopropil óxido de titânio ou tetrabutyl óxido de estanho.

Uma variante especial do método implica que é utilizado como catalisador um complexo metálico solúvel, que contém titânio e/ou estanho e a amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico.

Uma outra modificação especial do método da invenção prevê que é utilizado como catalisador um trifluormetanossulfonato de metal. Preferivelmente neste caso é utilizado um trifluormetanossulfonato de metal, no qual o metal é selecionado do grupo composto dos elementos nos grupos, 1,2,3,4,11,12,13 e 14 do sistema periódico. Destes são preferivelmente util-

ziados aqueles trifluormetanosulfonatos de metal, nos quais o metal corresponde a um ou vários lantanídeos.

Além das variantes preferidas da catálise homogênea, são convenientes, sob certas condições, métodos com utilização de catalisadores heterogêneos. Fazem parte dos catalisadores heterogêneos aplicáveis com sucesso óxido de magnésio, óxido de cálcio assim como trocadores de íons e similares, entre outros.

Assim, podem ser por exemplo métodos preferíveis, nos quais o catalisador é um óxido metálico insolúvel, que contém pelo menos um elemento selecionado do grupo Sb, Sc, V, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Sn, Pb e Bi.

Alternativamente, podem ser preferíveis métodos, nos quais se utiliza como catalisador um metal insolúvel, selecionado do grupo composto de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, In, Bi e Te.

O amoníaco liberado durante a alcoolise no âmbito do método da invenção pode ser reconduzido por exemplo facilmente a um processo total para a fabricação de alquil(met)acrilatos. Por exemplo, pode ser reagido amoníaco com metanol formando ácido cianídrico. Isso é divulgado por exemplo no documento EP-A-0941984. Além disso, o ácido cianídrico pode ser obtido a partir do amoníaco e metano, de acordo com o método BMA- ou Andrussow, sendo que esses métodos aparecem descritos na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5ª edição em CD-ROM, título „Inorganic Cyano Compounds". A síntese se acrilnitrila é descrita sob o título Sohio-Prozess in Industrial Organic Chemistry de K. Weisermehl e H.-J. Arpe na página 307 e seguintes.

Seqüência geral do método de uma primeira variante do método, de acordo com a invenção, sob referência à figura 1.

De acordo com uma forma de concretização especialmente preferida, a alcoolise, preferivelmente metanólise na combinação ilustrada na figura 1, de uma coluna de retificação de pressão e vários reatores de fluido sob pressão. A amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, por exemplo hidroxii-sobutiramida, é conduzida através do conduto (1) juntamente com metanol

através do conduto (2) e com uma mistura metanol/catalisador pelo conduto (3) através do conduto (4) a um primeiro reator de fluido sob pressão (R-1). Sob as condições de reação anteriormente mencionadas forma-se no reator (R-1) uma mistura de reação a partir do ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico e amoníaco, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida e metanol, catalisador assim como vestígios de um produto secundário. Essa mistura é descomprimida, após deixar o reator (R-1) em um nível de pressão pequeno e através do conduto (5) é conduzida para uma coluna de pressão (K-1). A coluna é preferivelmente equipada com empacotamentos. Ali o amoníaco foi separado com uma parte do metanol da mistura de reação e no topo obtido como destilado. Os componentes de ponto de ebulição mais elevado, o ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico, o produto secundário e a amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida são extraídos novamente da coluna com o metanol remanescente, comprimidos sob pressão de reator e conduzidos ao 2º reator de pressão (R-2). A reação é feita preferivelmente em 4 reatores de pressão conectados consecutivamente (R-1 até R-4). A mistura de produto que deixa a coluna (K-1) sobre o poço de coleta é composta do ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico, vestígios de um produto secundário e da hidroxiisobutiramida. Ela é conduzida pelo conduto (9) na destilaria (K-2). Ali, o ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico se acumula como destilado e é extraído através do conduto (10). A mistura de amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico / catalisador deixa a coluna (K-2) pelo topo e é conduzida de volta parcialmente através dos condutos (12) e (4) ao primeiro reator (R-1). Um fluxo parcial (11) é conduzido a um gerador de vapor de camada fina (D-1). Este possibilita a eliminação de uma mistura da amida, do produto secundário de ponto de ebulição elevado e do catalisador pelo conduto (13).

A mistura amoníaco/metanol obtida na coluna (K-1) como destilado é comprimida e através do conduto (14) conduzida a uma outra coluna (K-3). Esta separa o amoníaco, que se acumula puro no topo, do amoníaco, que é reconduzido através dos condutos (15) e (4) ao primeiro reator de pressão (R1).

Condições de reação coluna + 4 reatores localizados externamente	
Temperatura [°C]	120 – 240
Pressão do reator mPa [bar]	0,5 -7 (5 – 70)
Pressão da coluna mPa [bar]	0,1-1 (1 – 10)
$n_{\text{CH}_3\text{OH}} : n_{\text{Amid}}$	1:3 – 20:1

Seqüência geral do método de uma segunda variante do método de acordo com a invenção sob referência à figura 2.

Por exemplo, a alcoolise, preferivelmente metanolise pode ser feita na instalação mostrada na figura 2. A amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, por exemplo hidroxiisobutiramida é conduzida pelo conduto (1) juntamente com metanol pelo conduto (2) e com uma mistura de metanol/catalisador pelo conduto (3) de uma coluna de destilação reativa (K-1). A coluna é projetada como coluna de pressão e equipada preferivelmente com fundos. No caso das condições de reação anteriormente citadas forma-se nos fundos da coluna uma mistura de reação composta de ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico e amoníaco, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida e metanol, catalisador assim como vestígios de um produto secundário. O amoníaco se acumula como destilado e é extraído pelo conduto (7). Os componentes de ponto de ebulição elevado, o ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico, o produto secundário e os edutos não-reagidos amida de ácido hidroxibutírico e metanol, deixam a coluna através do poço de coleta. Através do conduto (6) essa mistura é conduzida para uma outra destilaria (K-2). Nesta coluna o metanol se acumula como destilado, que pode ser conduzido de volta à coluna (K-1) através dos condutos (9) e (5). A mistura obtida do poço de coleta, do ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico, do produto secundário e da hidroxiisobutiramida é conduzida pelo conduto (8) à destilaria (K-3). Ali o ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico é extraído como destilado através do conduto (10). A mistura de amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico/catalisador deixa a coluna através do poço de coleta e é conduzida parcialmente através dos condutos (12), (4), e (5) de volta à coluna (K-1). Um fluxo parcial (11) é conduzido a um gerador de vapor de camada fina (D-1). Este possibilita a eliminação de uma mistura da amida, componentes de alta temperatura de ebulição e catalisador pelo conduto (13).

Condições de reação Coluna de destilação reativa sob pressão:	
Temperatura [°C]	120 – 240
Pressão da coluna mPa [bar]	0,2 - 4 (2 – 40), preferível 0,5 – 3 (5 – 30)
$n_{\text{CH}_3\text{OH}} : n_{\text{Amid}}$	1:3 - 20:1

Em seguida a presente invenção é mais detalhadamente esclarecida com base em exemplos.

Exemplo 1:

Em uma instalação de ensaio de laboratório composta de um dispositivo para dosagem de edutos e um reator com caldeira com agitador foram conduzidos por um período de ensaio de 48 horas 157 g/h de uma mistura de metanol/catalisador com uma porcentagem de catalisador de 0,8% em peso e 35g/h de alfa-hidroxiisobutiramida. A reação foi realizada sob utilização de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ como catalisador. A mistura de produto formada foi analisada por meio de cromatografia gasosa. A seletividade molar referente a alfa-hidroxiisobutiramida em relação ao metil ester de ácido alfa-hidroxiisobutírico foi de 98,7%, resultando uma concentração de amoníaco na mistura de produto de 0,7% em peso.

Exemplos 2-7:

A tabela 1 mostra outros exemplos, que foram realizados no equipamento de ensaio indicado com uma relação de edutos molar Me-OH:HIBA de 14:1, mas sob diferentes temperaturas de reação e períodos de permanência.

Tabela 1

Exemplo	Temperatura de reação [°C]	T-permanência [min]	Seletividade para HIBSM [%]	% em peso [NH_3]
2	200	5	95	0,356
3	220	5	98	0,588
4	180	10	92	0,154
5	200	10	94	0,285
6	200	30	89	0,611
7	220	30	89	0,791

A tabela 1 mostra claramente que a seletividade em relação a HIBSM (metil ester de ácido α -hidroxiisobutírico) depende não apenas da concentração de amoníaco na mistura de reação no reator, mas também dos parâmetros técnicos de reação tempo de permanência e temperatura e, portanto, de uma engenharia de reação exata.

Exemplo 8:

Na referida instalação de ensaio de laboratório por um período de ensaio de 48 horas foram continuamente dosados uma mistura de metanol/catalisador com uma porcentagem de catalisador de 1,0% em peso e alfa-hidroxiisobutiramida na relação molar de 7:1. A reação em relação a HIBSM e amoníaco foi feita sob uma pressão de 7,5 mPa (75 bar) e uma temperatura de reação de 200° C com um período de permanência de 5 minutos. A reação foi feita sob utilização de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ como catalisador. A mistura de produto formada foi analisada por meio de cromatografia gasosa. A seletividade molar referente a alfa-hidroxiisobutiramida em relação ao metil ester de ácido alfa-hidroxiisobutírico foi de 99%, resultando uma concentração de amoníaco na mistura de produto de 0,63% em peso.

Exemplos 9-12:

Na referida instalação de ensaio de laboratório por um período de ensaio de 48 horas foram continuamente dosados uma mistura de metanol/catalisador com uma porcentagem de catalisador de 0,9% em peso e alfa-hidroxiisobutiramida na relação molar de 10:1. A reação em relação a HIBSM e amoníaco foi feita sob uma pressão de 7,5 mPa (75 bar) e uma temperatura de reação de 200° C e 220° C com um período de permanência de 5 minutos e 10 minutos. A reação foi feita sob utilização de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ como catalisador. A mistura de produto formada foi analisada por meio de cromatografia gasosa. A seletividade molar referente a alfa-hidroxiisobutiramida em relação ao metil ester de ácido alfa-hidroxiisobutírico e a concentração de amoníaco na mistura de produto estão relacionados na tabela 2.

Tabela 2:

Exemplo	Temperatura de reação [°C]	T-permanência [min]	Seletividade para HIBSM [%]	% em peso [NH ₃]
9	200	5	97	0,429
10	220	5	98	0,73
11	200	10	98	0,544
12	220	10	96	0,889

REIVINDICAÇÕES

1. Método contínuo para a fabricação de ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, no qual como edutos são reagidos amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico com um álcool na presença de um catalisador, sendo obtida uma mistura de produto, que apresenta éster de ácido alfa-hidroxicarboxílico assim como álcool e catalisador, caracterizado pelo fato de serem introduzidas em um reator de fluido sob pressão correntes de edutos compreendendo como edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador, de as correntes de edutos serem reagidas entre si no reator de pressão sob uma pressão na faixa de 0,1 mPa até 10 mPa (1 bar a 100 bar), e de na mistura de produto ser diminuída a concentração de álcool e amoníaco, sendo que o amoníaco é removido por destilação, sob uma pressão que é mantida constantemente superior a 0,1 mPa (1 bar), sem auxílio de meios de extração adicionais.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de

a) serem introduzidas em um reator de pressão correntes de edutos compreendendo como edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador;

b) as correntes de edutos serem reagidas entre si no reator de pressão sob uma pressão na faixa de 0,1 mPa a 10 mPa (1 bar a 100 bar);

c) ser eliminada do reator de pressão a mistura de produto resultante da etapa b) que apresenta ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico não-reagida e catalisador; e

d) na mistura de produto ser diminuída a concentração de álcool e amoníaco, sendo que o amoníaco é removido por destilação sob uma pressão, que é mantida constantemente superior a 0,1 mPa (1 bar).

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de

b1) serem reagidos entre si os edutos no reator de pressão sob uma pressão na faixa de 5 bar a 7 mPa (70 bar);

b2) ser descomprimida a mistura de produto resultante da etapa

b1) em uma pressão inferior à pressão no reator de pressão e superior a 0,1 mPa (1 bar);

c1) ser introduzida em uma coluna de destilação a mistura de produto descomprimida, resultante da etapa b2);

5 c2) na coluna de destilação serem removidos por destilação a-
moníaco e álcool pelo topo, sendo que a pressão na coluna de destilação é
mantida na faixa superior a 0,1 mPa (1 bar) até menos ou igual a 1 mPa (10
bar); e

d1) ser eliminada da coluna a mistura de produto com concen-
10 tração diminuída de amoníaco e álcool, resultante da etapa c2), que apre-
senta ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amida de ácido alfa-
hidroxicarboxílico não-reagida e catalisador.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo
fato de

15 e) ser comprimida a mistura de produto eliminada na etapa d1) a
uma pressão na faixa de 5 a 7 mPa (70 bar);

f) ser introduzida em um outro reator de pressão a mistura com-
primida conforme etapa e) para fins de reação e de ser novamente reagida;
e

20 g) serem repetidas as etapas b2), c1), c2) e d1) como definido
na reivindicação 2.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo
fato de as etapas e até g) serem várias vezes repetidas.

25 6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo
fato de as etapas e) a g) serem repetidas ainda por pelo menos duas vezes,
de forma que a reação seja feita no total em pelo menos quatro reatores de
pressão conectados consecutivamente.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4
a 6, caracterizado pelo fato de a mistura de produto descomprimida de acor-
30 do com a etapa c1) ser introduzida, após cada nova reação, em um reator de
pressão o mais próximo possível do poço de coleta da coluna de destilação,
com relação ao ponto de alimentação da etapa anterior c1).

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 7, caracterizado pelo fato de a temperatura ser diminuída de reator para reator.

5 9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de a diminuição da temperatura situar-se na faixa de 3 a 15° C.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 9, caracterizada pelo fato de o volume de reação ser reduzido de reator para reator.

10 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a redução do volume de reação situar-se na faixa de 2% a 20%, com relação ao volume do reator respectivamente maior.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 11, caracterizado pelo fato de a reação ser realizada de acordo com a etapa c) sob uma pressão maior do que a destilação do amoníaco de acordo com d).

15 13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a diferença de pressão ser de pelo menos 4 mPa.

20 14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 13, caracterizado pelo fato de a destilação do amoníaco ser feita de acordo com a etapa d) sob uma pressão na faixa de 0,15 mPa (1,5 bar) a 3 bar.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 14, caracterizado pelo fato de a reação dos edutos ser realizada de acordo com a etapa b) sob uma pressão na faixa de 50 a 7 mPa (70 bar).

25 16. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de

a') serem introduzidas correntes de edutos compreendendo como edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador em um reator de fluido sob pressão;

30 b') serem reagidas entre si correntes de edutos no reator de fluido sob pressão com uma pressão na faixa superior a 0,1 mPa até 10 mPa (1 bar a 100 bar);

c') a concentração de álcool e amoníaco ser diminuída na mistu-

ra de produto, sendo que amoníaco é removido por destilação sob uma pressão, que é mantida contantemente superior a 0,1 mPa (1 bar), sem auxílio de meios de redução adicionais; e

5 d') eliminar do reator a mistura de produto com concentração diminuída em álcool e amoníaco, resultante da etapa c'), apresentando ésteres de ácido alfa-hidroxicarboxílico, amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico e catalisador.

10 17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de as etapas a') a b') serem simultaneamente realizadas em uma coluna de destilação reativa sob uma pressão na faixa de 0,5 mPa a 4 mPa (5 bar a 40 bar).

15 18. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de as etapas a') a c') serem simultaneamente realizadas em uma coluna de destilação reativa sob uma pressão na faixa de 1 mPa a 3 mPa (10 bar a 30 bar).

19. Método, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de amoníaco ser removido por destilação sob pressão pelo topo da coluna e o álcool ser removido da coluna pelo poço de coleta ou por uma corrente lateral.

20 20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de a reação dos edutos ser feita no caso de uma relação molar inicial de álcool para amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico na faixa de 1:3 a 20:1.

25 21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de ser utilizada amida de ácido α -hidroxiisobutírico e/ou amida de ácido α -hidroxiisopropiônico.

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de ser utilizado como amida ácido alfa-hidroxicarboxílico hidroxiisobutiramida e como álcool metanol.

30 23. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de a reação ser realizada sob uma temperatura na faixa de 120-240°C.

24. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de o tempo de permanência situar-se durante a reação dos edutos na faixa de 1 a 30 minutos.

5 25. Método, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de o tempo de permanência situar-se na faixa de 2 a 15 minutos.

26. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de serem removidos por destilação no máximo 10% em peso com relação ao álcool conduzido dentro do tempo de permanência, juntamente com o amoníaco, dos sistema de reação.

10 27. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de a reação ser catalisada por pelo menos um composto de lantanídeo.

15 28. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de a reação ser catalisada por pelo menos um composto delantanídeo resistente à água.

29. Método, de acordo com a reivindicação 27 ou 28, caracterizado pelo fato de o composto de lantanídeo ser um sal.

20 30. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores 27 a 29, caracterizado pelo fato de o composto de lantanídeo ser utilizado na faz e de oxidação III.

31. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores de 27 a 30, caracterizado pelo fato de o composto de lantanídeo mostrar uma solubilidade em água de pelo menos 10 g/l.

25 32. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores 27 a 31, caracterizado pelo fato de o composto de lantanídeo compreender lantânio.

33. Método, de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de o composto de lantanídeo compreender $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e/ou LaCl_3 .

30 34. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de ser utilizado como catalisador um complexo metálico solúvel, que contém titânio e/ou estanho e a amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico.

35. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de ser utilizado como catalisador um trifluorometanossulfonato de metal.

5 36. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de ser utilizado um trifluormetanossulfonato de metal, no qual o metal é selecionado do grupo compostos dos elementos nos grupos 1,2,3,4,11,12,13 e 14 do sistema periódico.

10 37. Método, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de ser utilizado um trifluormetanossulfonato de metal, no qual o metal é um ou vários lantanídeos.

15 38. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de o catalisador ser um complexo metálico insolúvel, que contém pelo menos um grupo composto de Sb, Sc, V, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Sn, Pb e Bi do elemento selecionado.

39. Método, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de ser utilizado como catalisador um metal insolúvel, selecionado do grupo composto de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, In, Bi e Te.

Fig.1

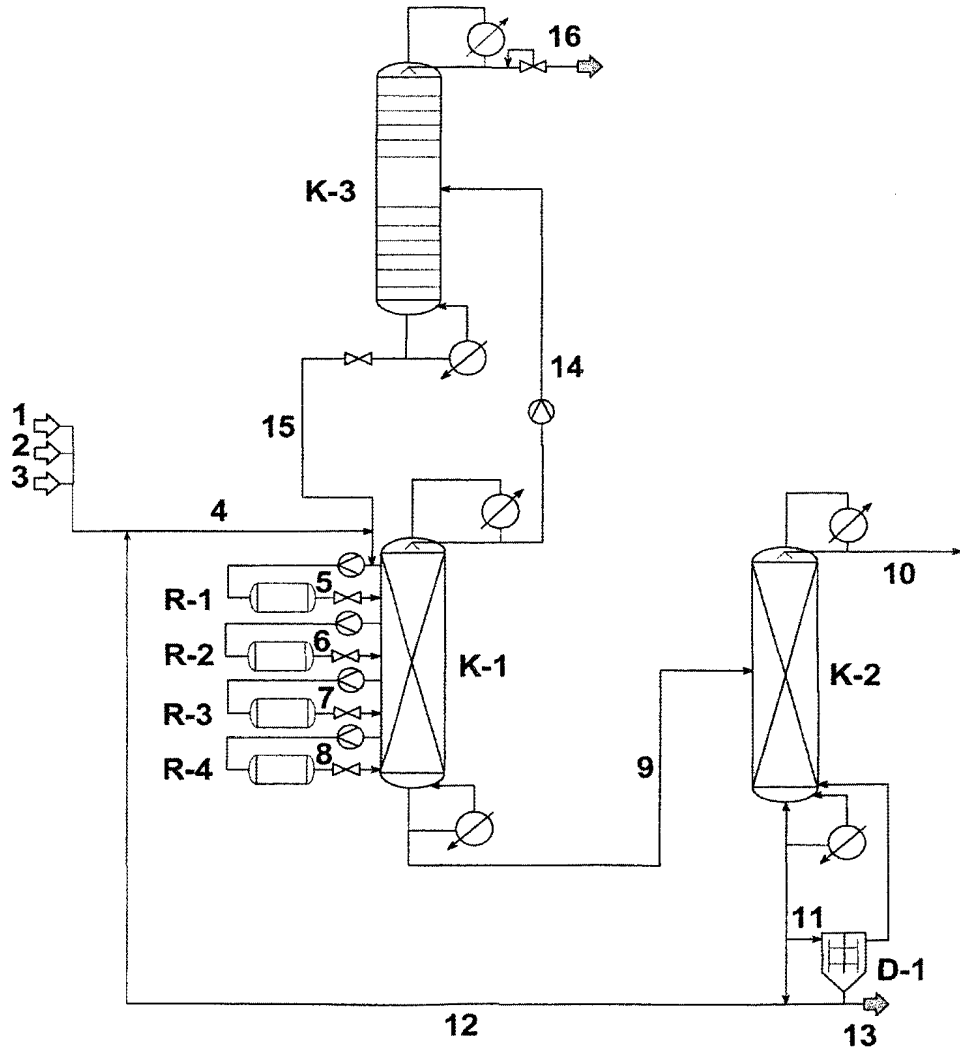
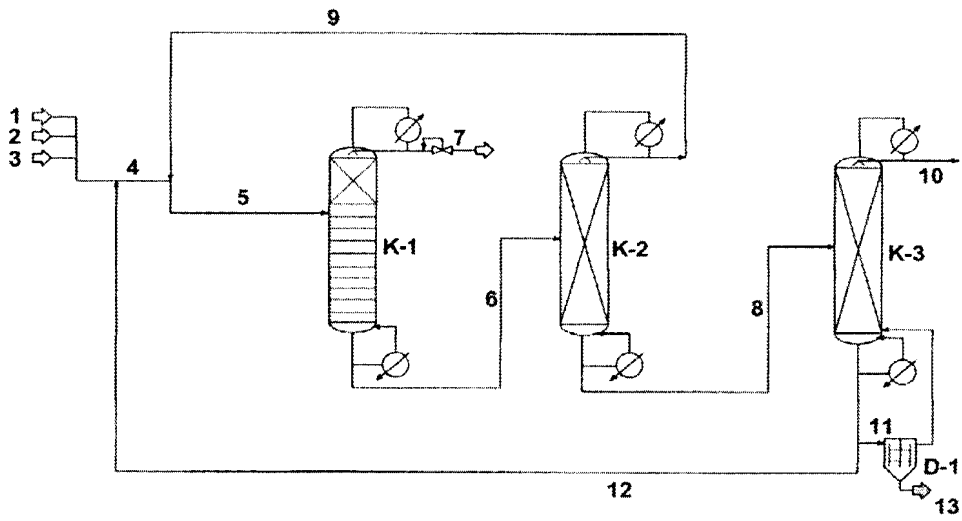


Fig.2



RESUMO

Patente de Invenção: "**MÉTODO PARA FABRICAR ÁCIDOS ALFA-HIDROXICARBOXÍLICOS**".

A presente invenção refere-se a um método contínuo para fabricação de de ácido alfa-hidroxicarboxílico, no qual como edutos são reagidos amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico com um álcool na presença de um catalisador, sendo obtida uma mistura de produto, que apresenta ester de ácido alfa-hidroxicarboxílico assim como álcool e catalisador, sendo que são introduzidas em um reator de fluido sob pressão correntes de edutos compreendendo como edutos uma amida de ácido alfa-hidroxicarboxílico, um álcool e um catalisador, as correntes de edutos são reagidas entre si no reator de pressão sob uma pressão na faixa de 0,1 mPa a 10 mPa (1 bar até 100 bar), e na mistura de produto é diminuída a concentração de álcool e amoníaco, sendo que o amoníaco é removido por destilação, sob uma pressão que é mantida constantemente superior a 0,1 mPa (1 bar), sem auxílio de meios de extração adicionais.

O método contínuo pode ser aplicado em escala industrial com especial vantagem