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

(11) **PI 0202826-3 B1**

BRPI0202826B1

(22) Data de Depósito: 10/7/2002
(45) Data da Concessão: 2/10/2012
(RPI 2178)

(51) Int.Cl.:
C07C 23/10

(54) Título: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE METACRILAMIDA SULFÚRICA, DISPOSITIVO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO E USO DA METACRILAMIDA SULFÚRICA OBTIDA.**

(30) Prioridade Unionista: 13/7/2001 FR 01 09 367

(73) Titular(es): Arkema, Arkema France, Atofina

(72) Inventor(es): Jean François Croisy, Michel Tosi

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE METACRILAMIDA SULFÚRICA, DISPOSITIVO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO E USO DA METACRILAMIDA SULFÚRICA OBTIDA".

A presente invenção se refere ao processo para a preparação de metacrilamida sulfúrica a partir de acetona cianidrina, e também a um dispositivo para a execução desse processo.

A metacrilamida sulfúrica ou sulfato de metacrilamida [CH_2=C(CH_3)-$CONH_2$, H_2SO_4] é um produto intermediário que resulta em metacrilato de metila através da reação com metanol e água.

É prática conhecida a preparação da metacrilamida sulfúrica a partir de acetona cianidrina e ácido sulfúrico concentrado.

Essa preparação compreende geralmente a reação de acetona cianidrina com ácido sulfúrico concentrado para se obter α-hidróxi isobutiramida e sulfato de α-hidróxi isobutiramida. Esses dois compostos são então aquecidos, para se obter a metacrilamida sulfúrica.

Essa preparação é o objeto da patente francesa número FR1 529 440, na qual é descrito um processo com estágios da introdução de acetona cianidrina, o qual compreende uma etapa na qual a acetona cianidrina é misturada com ácido sulfúrico ao se empregar uma razão molar de ácido sulfúrico/acetona cianidrina pelo menos igual a 1,5, uma etapa na qual a mistura obtida acima é submetida a uma desidratação através de aquecimento, a acetona cianidrina é adicionada então ao meio de reação para se obter outra vez uma razão molar de ácido sulfúrico/acetona cianidrina (superior a 1) e, finalmente, a mistura de reação é submetida outra vez a uma desidratação através de aquecimento.

O pedido de patente europeu número 226 724 se refere a um processo para a preparação de metacrilamida a partir de acetona cianidrina e ácido sulfúrico concentrado, no qual uma mistura líquida de duas fases que

consiste em um hidrocarboneto saturado linear inerte que contém de cinco a sete átomos de carbono e acetona cianidrina são introduzidas em ácido sulfúrico.

O pedido de patente europeu número 999 200 se refere a um aparelho e um processo para a produção de alto rendimento de metacrilato de metila ou de ácido metacrílico, no qual um reator de craqueamento do tipo pistão é utilizado para a conversão térmica.

Na tradução no artigo publicado no jornal russo Zhurnal Prikladnoi Khimii, Volume 47, Número 6, páginas 1347-1351, junho de 1974, intitulado "Várias reações que ocorrem na síntese de metacrilato de metila a partir de acetona cianidrina e ácido pirosulfúrico ("oleum")" de autoria de A. A. Michurin, E. A. Sivenkov, E. N. Zil'berman e T. I. Tret'yakova, é demonstrado que a reação de acetona cianoidrina com ácido sulfúrico para resultar em sulfato de α-hidróxi isobutiramida proporciona resultados melhores quando é executada com uma razão molar de 1/2 de cianoidrina/ácido pirosulfúrico na presença de ácido pirosulfúrico "oleum" contendo 5 a 10 por cento de trióxido de enxofre. Entretanto, para limitar o aparecimento de reações colaterais durante a etapa subseqüente no forno, recomenda-se trabalhar com um ácido pirosulfúrico "oleum" que contém 0 a 3 por cento de trióxido de enxofre.

O objetivo da invenção consiste na proposta de um processo para a preparação de metacrilamida sulfúrica que tem um rendimento elevado mesmo quando um pequeno excesso do ácido sulfúrico é utilizado, isto é, quando a razão molar total de ácido sulfúrico/acetona cianidrina é baixa.

O processo de acordo com a invenção compreende as seguintes etapas:

a) uma etapa de misturação, na qual a acetona cianidrina é misturada com ácido sulfúrico que é livre de trióxido de enxofre;

b) uma etapa de cozimento, na qual a mistura obtida acima é submetida a uma desidratação por aquecimento;

c) uma etapa de adição de mais acetona cianidrina, na qual mais acetona cianidrina é adicionada ao meio da reação, sem a adição de mais ácido sulfúrico, e com misturação;

d) uma outra etapa de cozimento, na qual a mistura é submetida a uma desidratação adicional por aquecimento;

e) opcionalmente, uma ou mais etapa(s) adicionais de mais adição de acetona cianidrina seguida por uma etapa adicional de cozimento;

f) opcionalmente, uma etapa de cozimento final;

e é caracterizado pelo fato de que trióxido de enxofre também é introduzido na etapa c) e/ou imediatamente depois dessa etapa c) e/ou, onde apropriado, em uma ou em mais das etapas adicionais de mais adição e) e/ou imediatamente depois dessa ou dessas etapa(s) e).

Desse modo, esse processo tem a vantagem de reduzir o número e a extensão das reações colaterais. Além disso, ele permite o uso de reagentes de partida que não são necessariamente anidros.

Um objetivo da invenção também consiste em um dispositivo para executar o processo de acordo com a invenção.

Outras características e vantagens da invenção tornar-se-ão aparentes com a leitura da descrição a seguir e que é fornecida com referência aos desenhos, nos quais:

A Figura 1 é um esquema que representa o conjunto utilizado para executar o processo de acordo com a invenção;

A Figura 2 é um gráfico que representa a mudança no rendimento como uma função da razão molar de ácido sulfúrico/acetona cianidrina para o processo de acordo com a invenção e um processo da técnica anterior.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção é baseada na descoberta de que, ao se introduzir

trióxido de enxofre em pontos do processo que já são ricos em metacrilamida, é possível converter quimicamente e quase que instantaneamente a α-hidróxi isobutiramida em sulfato de α-hidróxi isobutiramida, e que este último é convertido rapidamente em metacrilamida durante um cozimento subseqüente.

Desse modo, a introdução de trióxido de enxofre pode ser realizada na etapa c), isto é, depois da etapa de pré-cozimento, quando então a razão molar de ácido sulfúrico/acetona cianidrina MR é elevada ou, alternativamente, imediatamente depois da etapa c), isto é, no final da introdução de acetona cianidrina, isto é, quando a dita razão molar MR é baixa.

Preferivelmente, o trióxido de enxofre é introduzido somente na etapa c).

De acordo com a invenção, não é necessário trabalhar com reagentes anidros. É possível utilizar um ácido sulfúrico com um título próximo de 100% sem visar um título específico. Além disso, uma acetona cianidrina de qualidade medíocre pode ser satisfatória. É possível, por exemplo, utilizar uma acetona cianidrina que contém de 500 a várias centenas de ppm de água.

O trióxido de enxofre pode estar na forma de ácido pirosulfúrico "oleum", o que facilita a sua introdução.

O ácido pirosulfúrico "oleum" contém geralmente mais de 10%, e preferivelmente mais de 15% em peso de trióxido de enxofre.

Ele pode corresponder vantajosamente a um ácido pirosulfúrico "oleum" industrial, por exemplo, com um título de 104,5% (equivalente a H_2SO_4 – contendo aproximadamente 20% em peso de trióxido de enxofre livre), obtido em uma unidade de regeneração de ácido padrão de um processo de fabricação de metacrilato de metila. Isto é surpreendendo, uma vez que na técnica anterior, especialmente na publicação russa acima mencionada, o uso de um ácido pirosulfúrico "oleum" acarreta reações colaterais que interferem.

A quantidade de ácido pirosulfúrico "oleum" adicionada é

menor do que 10% em peso em relação à carga total de acetona cianidrina e ácido sulfúrico. Ela fica preferivelmente entre 3% e 5% em relação a essa carga total.

Desse modo, esses teores de ácido pirosulfúrico "oleum" injetado permanecem compatíveis com as razões molares MR baixas e não implicam em nenhum problema de viscosidade ou cristalização, precisamente porque o ácido pirosulfúrico "oleum" é injetado depois de uma etapa de pré-cozimento, isto é, em um ponto no qual já existe uma porção de sulfato de α-hidróxi isobutiramida que foi convertida em metacrilamida.

Além disso, nenhuma exotermicidade particular é produzida no ponto de injeção de ácido pirosulfúrico "oleum", ao contrário do caso na técnica anterior em que o ácido pirosulfúrico "oleum" é adicionado diretamente à acetona cianidrina.

Nenhuma cristalização é observada tampouco, a qual seria devido ao aumento no teor de sulfato de α-hidróxi isobutiramida, o que ocorre convencionalmente quando o ácido pirosulfúrico "oleum" é injetado antes do pré-cozimento.

De acordo com a invenção, o trióxido de enxofre é injetado geralmente em um pequeno déficit em relação à α-hidróxi isobutiramida a ser convertida em sulfato de α-hidróxi isobutiramida. Esse déficit pode corresponder a uma razão molar de trióxido de enxofre/α-hidróxi isobutiramida de menos de 1 e da ordem de 0,8 a 0,9.

Em conseqüência disso, nunca há qualquer trióxido de enxofre livre no meio da reação (saída da etapa c). Isto tem a vantagem de limitar as reações colaterais associadas com o trióxido de enxofre, especialmente a formação de dimetil acrilamida, sulfona e polímeros.

De acordo com a invenção, a razão molar MR na etapa c) é geralmente menor do que 1,7, e preferivelmente fica entre 1,15 e 1,35.

No que diz respeito ao conjunto a ser utilizado para executar o processo de acordo com a invenção, ele compreende geralmente, em sucessão:

- um primeiro reator de misturação Ra,
- um primeiro reator de cozimento Rb,
- um segundo reator de misturação Rc que compreende um dispositivo para introduzir a acetona cianidrina,
- um segundo reator de cozimento Rd,
- opcionalmente, um ou mais reator(es) de misturação adicionais seguidos por um reator de cozimento adicional, e
- opcionalmente, um reator de cozimento final Re,

e se distingue de um conjunto convencional uma vez que também compreende um dispositivo para introduzir o trióxido de enxofre no reator Rc e/ou na saída desse reator e/ou, onde apropriado, em um ou mais dos reatores de misturação adicionais e/ou na saída desse ou desses reator(es) adicionais.

Quando o conjunto compreende reatores de misturação adicionais, cada um desses reatores é seguido por um reator de cozimento adicional.

A Figura 1 é um diagrama que ilustra um conjunto simplificado que possa ser utilizado para executar o processo de acordo com a invenção.

O processo de acordo com a invenção é executado geralmente no modo contínuo, o qual pode ser descrito tal como segue.

O ácido sulfúrico é introduzido através da tubulação 1, e a acetona cianidrina através das tubulações 2 e 6. A etapa a) é levada a efeito no reator Ra.

A mistura obtida no reator Ra é introduzida através da tubulação 4 no reator Rb, onde tem lugar a etapa de pré-cozimento b).

O produto intermediário obtido na etapa b) é introduzido então através da tubulação 5 no reator Rc, onde é misturado com a acetona cianidrina

fresca que chega através da tubulação 6 e, onde apropriado, o ácido pirosulfúrico "oleum" chega através da tubulação 7.

A mistura obtida no reator Rc é introduzida então através da tubulação 9 no reator Rb.

Onde apropriado, o ácido pirosulfúrico "oleum" é adicionado através da tubulação 8 na mistura que sai do reator Rc.

O cozimento da etapa d) ocorre no reator Rd.

Onde apropriado, o reator Rd pode ser opcionalmente ligado a um reator de cozimento final Re.

Depois do cozimento, o sulfato do metacrilamida é retirado do reator Rd ou, onde apropriado, do reator Re, e é utilizado para fabricar metacrilato de metila ou ácido metacrílico.

Os reatores de misturação operam geralmente em uma temperatura entre 85°C e 105°C e preferivelmente entre 90°C e 95°C.

Os reatores de cozimento operam geralmente em uma temperatura entre 120°C e 145°C, e preferivelmente entre 120°C e 140°C.

De acordo com uma realização preferida da invenção, pelo menos um dos reatores Rb, Rd e opcionalmente Re é um reator de pistão.

Exemplos

Os exemplos a seguir ilustram a invenção sem, entretanto, limitar o seu âmbito.

Todos os testes foram realizados em um conjunto tal como ilustrado na Figura 1.

O reator Ra era um reator com camisa agitado (com um volume de aproximadamente 270 ml).

O reator Rb era um reator de pistão eletricamente aquecido (com um volume de aproximadamente 60 ml).

O reator Rc era um reator com camisa agitado (com um

volume de aproximadamente 300 ml).

O reator Rd era um reator de pistão eletricamente aquecido (com um volume de aproximadamente 36 ml).

Um reator de pistão com camisa Re (não mostrado) (com um volume de aproximadamente 240 ml) foi conectado à saída do reator Rd.

As características principais dos testes foram tal como segue:

- a reação ocorreu continuamente por dois estágios, mais o cozimento final;
- a acetona cianidrina foi distribuída sobre os dois estágios (com estágio de alimentação com acetona cianidrina);
- a razão molar MR foi ajustada ao se variar a quantidade de acetona cianidrina introduzida no reator Rc;
- a vazão de ácido sulfúrico de 100% foi mantida constante na entrada de Ra (aproximadamente 570 g/h) e era a vazão da acetona cianidrina que foi ajustada de acordo com a MR final visada na saída do reator de pistão Re;
- os títulos do ácido sulfúrico foram medidos por meio de potenciometria (ensaio com hidróxido de sódio);
- os teores dos produtos formados foram medidos por meio de HPLV.

Teste 1 (Comparativo)

Neste teste, a razão MR no reator Rc era de 1,60; a acetona cianidrina foi distribuída da seguinte maneira: 70% no reator Ra e 30% no reator Rc.

As outras condições são ordenadas na seguinte tabela.

	REATOR				
	Ra	Rb	Rc	Rd	Re
MR	2,27		1,6	1,6	
Temperatura em °C	90	120	90	135	
Tempo de residência em minutos	38	5	30	2,5	24

Teste 2 (invenção)

Neste teste, a razão MR no reator Rc era de 1,50; a acetona cianidrina foi distribuída da seguinte maneira; 70% no reator Ra e 30% no reator Rc.

O ácido pirosulfúrico "oleum" com um título de 104,5% foi introduzido a uma razão de 45 g/h através da tubulação 7 no reator Rc.

As outras condições são ordenadas na seguinte tabela.

	REATOR				
	Ra	Rb	Rc	Rd	Re
MR	2,13		1,5	1,5	
Temperatura em °C	90	120	90	135	
Tempo de residência em minutos	38	5	30	2,5	24

Testes 3 (comparativo), 3a (invenção) e 3b (invenção)

Nestes testes, a razão MR no reator Rc era de 1,30; a acetona cianidrina foi distribuída da seguinte maneira: 70% no reator Ra e 30% no reator Rc.

No teste 3a, o ácido pirosulfúrico "oleum" com um título de 104,5% também foi introduzido a uma razão de 45 g/h através da tubulação 8 na saída do reator Rc.

No teste 3b, o ácido pirosulfúrico "oleum" com um título de 104,5% foi introduzido a uma razão de 45 g/h somente através da tubulação 7 no reator Rc.

As outras condições são ordenadas na seguinte tabela.

	REATOR				
	Ra	Rb	Rc	Rd	Re
MR	1,84		1,30	1,30	
Temperatura em °C	90	120	90	135-140	

Tempo de residência em minutos	38	5	30	2,5	24

Testes 4 (comparativo) e 4a (invenção)

Nestes testes, a razão MR no reator Rc era de 1,20; a acetona cianidrina foi distribuída da seguinte maneira: 60% no reator Ra e 40% no reator Rc.

No teste 4a, o ácido pirosulfúrico "oleum" com um título de 104,5% também foi introduzido a uma razão de 45 g/h através da tubulação 7 no reator Rc.

As outras condições são ordenadas na seguinte tabela.

	REATOR				
	Ra	Rb	Rc	Rd	Re
MR	1,99		1,20	1,20	
Temperatura em °C	90	120	95	140	
Tempo de residência em minutos	38	5	30	2,5	24

Testes 5 (comparativo) e 5a (invenção)

Nestes testes, a razão MR no reator Rc era de 1,10; a acetona cianidrina foi distribuída da seguinte maneira: 60% no reator Ra e 40% no reator Rc.

No teste 5a, o ácido pirosulfúrico "oleum" com um título de 104,5% também foi introduzido a uma razão de 49 g/h através da tubulação 7 no reator Rc.

As outras condições são ordenadas na seguinte tabela.

	REATOR				
	Ra	Rb	Rc	Rd	Re
MR	1,83		1,10	1,10	
Temperatura em °C	90	120	95	140	

Tempo de residência em minutos	38	5	30	2,5	24

Resultados

Os rendimentos de metacrilamida obtidos em todos os testes realizados foram calculados.

Os resultados são fornecidos na seguinte tabela.

TESTES	MR	ÁCIDO PIROSULFÚRICO "OLEUM"	% DE RENDIMENTO
1	1,60	Não	91,50
2	1,50	Sim	92,24
3	1,30	Não	91,04
3ª	1,30	Sim	91,45
3b	1,30	Sim	91,59
4	1,20	Não	90,05
4ª	1,20	Sim	90,34
5	1,10	Não	87,31
5a	1,10	Sim	87,34

A curva na Figura 2 mostra a mudança no rendimento como uma função da razão molar MR no reator Rc.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de metacrilamida sulfúrica, o qual compreende:

a) uma etapa de misturação, na qual acetona cianidrina é misturada com ácido sulfúrico que é livre de trióxido de enxofre;

b) uma etapa de cozimento, na qual a mistura obtida acima é submetida a uma desidratação por aquecimento;

c) uma etapa de adição de mais acetona cianidrina, na qual mais acetona cianidrina é adicionada ao meio de reação, sem a adição de mais ácido sulfúrico, e com misturação;

d) uma outra etapa de cozimento, na qual a mistura é submetida a uma desidratação adicional por aquecimento;

e) opcionalmente, uma ou mais etapa(s) adicionais de mais adição de acetona cianidrina seguida por uma etapa adicional de cozimento;

f) opcionalmente, uma etapa de cozimento final;

caracterizado pelo fato de que trióxido de enxofre também é introduzido na etapa c) e/ou imediatamente depois dessa etapa c) e/ou, onde apropriado, em uma ou mais das etapas adicionais de mais adição e) e/ou imediatamente depois dessa ou dessas etapa(s) e).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o trióxido de enxofre é introduzido na forma de ácido pirossulfúrico "oleum".

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o ácido pirossulfúrico "oleum" contém mais de 10%, e preferivelmente mais de 15% em peso de trióxido de enxofre.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a quantidade de ácido pirossulfúrico "oleum" adicionada é menor que 10% em peso em relação à carga total de acetona

cianidrina e de ácido sulfúrico.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a quantidade de ácido pirossulfúrico "oleum" adicionada fica entre 3% e 5% em relação à carga total de acetona cianidrina e de ácido sulfúrico.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o trióxido de enxofre é introduzido somente na etapa c).

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a razão molar de ácido sulfúrico / acetona cianidrina na etapa c) é inferior a 1,7.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a razão molar de ácido sulfúrico / acetona cianidrina na etapa c) fica entre 1,15 e 1,35.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a etapa b) e/ou a etapa d) é/são executadas em um reator de pistão.

10. Uso da metacrilamida sulfúrica obtenível pelo processo definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 caracterizado pelo fato de se prestar à fabricação de metacrilato de metila ou ácido metacrílico.

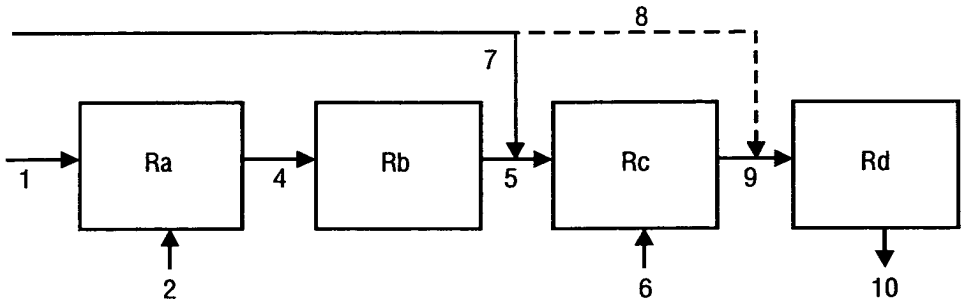
8
7
Ra
Rb
Rc
Rd
1
4
5
9
2
6
10

FIG. 1

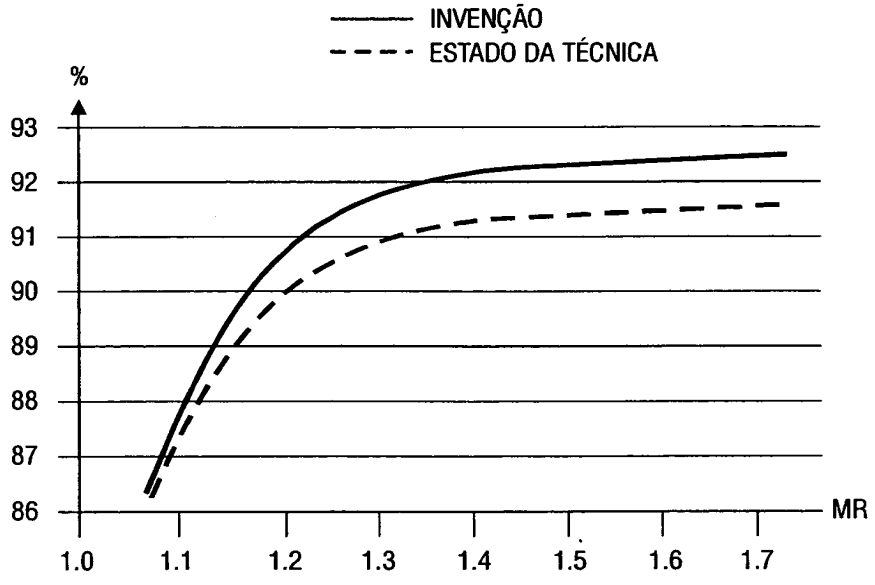
INVENÇÃO
ESTADO DA TÉCNICA
%
93
92
91
90
89
88
87
86
MR
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7

FIG. 2

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE METACRILAMIDA SULFÚRICA, DISPOSITIVO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO E USO DA METACRILAMIDA SULFÚRICA OBTIDA", onde a invenção se refere a um processo para a preparação de metacrilamida sulfúrica a partir de acetona cianidrina. Este processo para a preparação de metacrilamida sulfúrica compreende: a) uma etapa de misturação, na qual a acetona cianidrina é misturada com ácido sulfúrico; b) uma etapa de cozimento; c) uma etapa de adição de mais acetona cianidrina; d) uma outra etapa de cozimento; e) opcionalmente, uma ou mais etapa(s) adicionais de mais adição de acetona cianidrina seguida por uma etapa de cozimento adicional; e f) opcionalmente, uma etapa de cozimento final. Ele é caracterizado pelo fato de que trióxido de enxofre também é introduzido na etapa c) e/ou imediatamente depois dessa etapa c) e/ou, onde apropriado, em uma ou mais das etapas adicionais de mais adição e) e/ou imediatamente depois dessa ou dessas etapa(s) e). A invenção também se refere a um dispositivo para executar esse processo.