



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112019005028-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 15/09/2017

**(45) Data de Concessão:** 13/12/2022

**(54) Título:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLICÓLICO OU UM DERIVADO DO MESMO

**(51) Int.Cl.:** C07C 51/09; C07C 51/12; C07C 59/06; C07C 67/08; C07C 67/54; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 16/09/2016 GB 1615762.0.

**(73) Titular(es):** JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES LIMITED.

**(72) Inventor(es):** DENA ROBERTS; DAVID JOHN WATSON; JOHN SWINNEY.

**(86) Pedido PCT:** PCT GB2017052740 de 15/09/2017

**(87) Publicação PCT:** WO 2018/051115 de 22/03/2018

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 14/03/2019

**(57) Resumo:** Um processo para a produção de ácido glicólico ou um derivado do mesmo compreende: reagir formaldeído com monóxido de carbono e água em um reator de carbonilação na presença de um catalisador de enxofre, o dito reator operando sob condições adequadas, de modo que ácido glicólico é formado; recuperar uma primeira corrente de produto compreendendo ácido glicólico, impurezas e uma espécie de enxofre no reator de carbonilação; passar a primeira corrente de produto para um reator de esterificação onde ela é submetida a esterificação para formar um glicolato de alquila e em que a esterificação é catalisada pela espécie de enxofre recuperada na primeira corrente de produto; recuperar uma segunda corrente de produto que compreende o glicolato de alquila, a espécie de enxofre e as impurezas do reator de esterificação; separar a espécie de enxofre da segunda corrente de produto e reciclá-la para o reator de carbonilação na etapa (a) para formar uma segunda corrente de produto com enxofre empobrecido; separar o glicolato de alquila a partir da segunda corrente de produto com enxofre empobrecido em uma zona de destilação; e recuperar o glicolato de alquila e converter o glicolato de alquila em ácido glicólico.

## PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLICÓLICO OU UM DERIVADO DO MESMO

[001] A presente invenção se refere a um processo para a produção de um hidroxiácido, mais particularmente ácido glicólico ou derivados dos mesmos. Mais particularmente, a presente invenção se refere a um processo para a produção de um hidroxiácido, tal como ácido glicólico ou derivados dos mesmos tendo uma pureza que é de pelo menos cerca de 70%.

[002] A reação para formar ácido glicólico através da carbonilação de formaldeído com monóxido de carbono usando catalisadores ácidos fortes é bem conhecida. O processo básico foi primeiramente descrito pela DuPont no US2152852. O processo foi para a preparação de ácido glicólico na fase líquida através da reação de formaldeído, água e monóxido de carbono na presença de um catalisador ácido homogêneo em temperaturas entre 50 e 350 °C e em uma pressão entre 5 e 1500 atma. Ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, fluoreto de boro, ácido fórmico e ácido glicólico são descritos como catalisadores adequados.

[003] A DuPont continuou a obter outras patentes para a produção de ácido glicólico tal como a US2285444 que descreve um processo contínuo para a hidrogenação de ácido glicólico a etileno glicol e a US 2443482 que descreve um processo contínuo para a carbonilação de formaldeído.

[004] O processo para a produção de etileno glicol foi comercializado e operado pela DuPont até o final dos anos de 1960 quando esta rota para etileno glicol tornou-se não competitiva. A usina foi então operada para a produção de ácido glicólico no qual ácido sulfúrico foi usado como catalisador em uma temperatura de 200 °C e em uma pressão de 40 a 70 MPa (400 a 700 bar).

[005] Os processos descritos nestes casos iniciais sofreram de numerosos problemas. Estes problemas incluem aqueles atribuíveis à necessidade de trabalho em pressão muito alta. Além disso, a seletividade foi

pobre. Também foi necessário lidar com a mistura de reação altamente corrosiva e a dificuldade de remoção do catalisador ácido homogêneo tal como ácido sulfúrico do produto de reação.

[006] Várias propostas foram feitas para solucionar alguns ou todos estes problemas. Por exemplo, no US3859349 há uma proposta para solucionar os problemas associados com a separação do catalisador de ácido sulfúrico e sugere o uso de resinas de troca iônica como alternativa à neutralização com carbonato de cálcio, que tinha sido a abordagem anterior. Entretanto, as resinas de troca iônica têm estabilidade térmica limitada em ambientes aquosos levando à perda de grupos ácidos.

[007] Uma outra proposta foi a descrita em US4431486 na qual a destilação azeotrópica de ácido glicólico bruto foi proposta como um meio de redução do teor de água no reciclo para os reatores de carbonilação, minimizando assim a formação do coproduto e aumentando o rendimento da alimentação de formaldeído.

[008] Outra abordagem tem sido considerar sistemas catalisadores alternativos como um meio de redução da pressão de operação do reator. O fluoreto de hidrogênio foi sugerido como sendo um catalisador adequado em US3911003, US4016208, US4087470, US4136112 e US4188494. Processos que usam fluoreto de hidrogênio no lugar de ácido sulfúrico como catalisador são sugeridos para permitir pressões de operação de 0,1 a 27,5 MPa (1 a 275 bar).

[009] Um processo alternativo adicional é descrito em US4052452 no qual Cu(1) ou Sais de Ag em ácido sulfúrico concentrado são sugeridos como um meio de aumentar a solubilidade do monóxido de carbono e é sugerido que isto permita que a pressão operacional seja reduzida para entre 0,1 e 30 atma. Enquanto isto pode solucionar as questões de pressão de operação, tais sistemas são extremamente sensíveis ao envenenamento por água e a separação e reciclo do catalisador metálico são difíceis.

[0010] O GB1595231 descreve um processo para a reação de formaldeído ou um dos seus polímeros lineares ou cíclicos com monóxido de carbono na presença de um álcool para obter-se um ácido glicólico usando um catalisador de ácido sulfônico. Entretanto, um problema com a esterificação *in situ* é que o sistema é ineficiente uma vez que há uma formação excessiva de coprodutos. Por exemplo, onde o álcool é metanol, ácido metoxiacético é formado.

[0011] Um processo *in situ* adicional é descrito em US2013/261328 no qual monóxido de carbono, formaldeído aquoso, um catalisador ácido homogêneo e um ácido carboxílico compreendendo de 3 a 6 átomos de carbono são usados. Novamente, a presença do ácido carboxílico pode levar a problemas com a formação do coproduto.

[0012] No US6376723 propõe-se que a reação deve ser conduzida com um catalisador ácido tendo um valor de pKa menor que 1 na presença de uma sulfona como um meio de moderar as condições de reação. Existe também uma sugestão de que podem ser usados catalisadores heterogêneos.

[0013] O US4140866 considera os problemas associados com a remoção do catalisador de ácido sulfúrico do ácido glicólico produzido através da carbonilação de formaldeído. A solução proposta é primeiramente tratar a mistura de reação com um hidróxido de metal alcalino para formar o sal de sulfato dissolvido e isto é então precipitado na esterificação do ácido glicólico com dióxido de etileno e remoção de água.

[0014] Uma estratégia amplamente adotada para superar os problemas associados com a separação de catalisadores homogêneos a partir de misturas de reação é substituir os catalisadores homogêneos com catalisadores heterogêneos que podem ser facilmente separados mecanicamente. Vários materiais de ácido sólido foram sugeridos como catalisadores adequados para uso em reações de carbonilação de formaldeído. Estas incluem resinas de troca iônica de ácido sulfônico, zeólitos de aluminossilicato, sais de

polioxometalato e polissiloxanos de ácido alquil-sulfônico.

[0015] O uso de catalisadores ácidos particulados insolúveis em sólido tendo uma capacidade de troca iônica de hidrogênio em excesso de 0,1 miliequivalente por grama foi descrito primeiro em GB1499245. Resinas de troca iônica à base de ácido sulfônico, argilas ácidas e zeólitos são listados como catalisadores adequados para carbonilação de formaldeído. Estes incluem resinas de troca iônica de ácido sulfônico, zeólitos de aluminossilicato, sais de polioxometalato e polissiloxanos de ácido alquil-sulfônico.

[0016] O uso de catalisadores ácidos particulados insolúveis em sólido tendo uma capacidade de troca iônica de hidrogênio em excesso de 0,1 miliequivalente por grama foi descrito primeiro em GB1499245. Resinas de troca iônica à base de ácido sulfônico, argilas ácidas e zeólitos são listados como catalisadores adequados. Resinas de troca catiônica fortemente ácidas em um solvente de reação tal como ácido acético são sugeridas em JP56073042A2 e o uso de zeólitos tipo FZ-1 e ZSM na EP0114657.

[0017] Um processo alternativo para a preparação de ácido glicólico ou seus ésteres é descrito em DE3133353C2. Neste processo, formaldeído é reagido com monóxido de carbono e água ou um álcool em um diluente inerte em duas etapas de reação. Na primeira etapa, formaldeído é reagido com monóxido de carbono usando um catalisador ácido, sólido, insolúvel, finamente distribuído a uma razão da capacidade de troca iônica de hidrogênio do catalisador para a quantidade molar de formaldeído de 1:1 a 5:1, uma temperatura de 30 °C a 200 °C e uma pressão de 1 a 32,5 MPa (10 a 325 bar). Na segunda etapa, água ou um álcool tendo 1 a 20 átomos de carbono é adicionado em uma temperatura de 20 °C a 200 °C e uma pressão de 1 a 32,5 MPa (10 a 325 bar). O catalisador é subsequentemente separado mecanicamente do meio de reação.

[0018] O KR19950013078B1 refere-se a um processo para a

produção de ácido glicólico no qual formaldeído e monóxido de carbono são reagidos na presença de água ou mistura de água-metanol usando um catalisador sólido heterogêneo, que é um catalisador de ácido forte polimérico trocado ionicamente por 5-40% em peso com metal monovalente do Grupo IB em um solvente inerte solúvel em água. Dioxano é usado como um solvente inerte solúvel em água.

[0019] Um processo similar é descrito em KR19950013079B1 no qual formaldeído e monóxido de carbono são reagidos na presença de água ou mistura de água-metanol usando um catalisador de ácido forte polimérico em um solvente inerte solúvel em água.

[0020] Um processo para a produção contínua de glicolato de metila a partir de formaldeído, óxido de carbono e metanol é descrito em KR19950009480B1 no qual um reator de fluxo preenchido com um catalisador de ácido forte polimérico é usado. Mistura reagente de formaldeído, água e solvente inerte e monóxido de carbono é fornecida à parte superior do reator, e metanol é fornecido à parte inferior. Na parte superior do reator, ácido glicólico é produzido via catálise ácida. Na parte inferior do reator, glicolato de metila é preparado a partir de metanol e ácido glicólico formado. A pressão de monóxido de carbono é de 500 a 6.000 psig e a temperatura é de 80 a 200 °C. A seletividade sugerida para este procedimento de uma etapa é relativamente alta.

[0021] O KR0124821B1 refere-se à separação de metilglicolato a partir de uma solução ácida. Neste caso, a solução de reação formada por uma reação de carbonilação e uma reação de esterificação contém glicolato de metila, dioxano, água, metanol e íon de hidrogênio. Esta solução de reação é enviada a um reator de neutralização e neutralizada pela adição de álcali para dar um sal. A solução de reação contendo sal é destilada para separar metanol, água e dioxano a partir de glicolato de metila, sal e dioxano. O metanol separado a partir de dioxano é recirculado para o reator de carbonilação. A

solução que é separada da parte inferior da torre de destilação contém glicolato de metila, sal e dioxano. Este é enviado a um separador sólido-líquido para separar o glicolato de metila do solvente.

[0022] Um processo adicional para a produção de glicolato de metila é descrito em KR19950011114B1. Neste processo, formaldeído é reagido com monóxido de carbono para produzir um ácido glicólico. O ácido glicólico é então reagido com metanol para produzir um glicolato de metila. Formaldeído residual é então reagido com metanol para produzir metilal. O glicolato de metila e o metilal são então separados por destilação. O metilal é reagido com um catalisador Fe-Mo para retornar o mesmo para formaldeído que é então recuperado e concentrado antes de ser submetida ao reciclo.

[0023] Um catalisador de ácido heterogêneo alternativo para a reação de carbonilação de formaldeído é descrito em US6376723. Resinas de troca iônica à base de ácido sulfônico tais como Amberlyst 38W e Nafion SAC13 são mencionadas como catalisadores disponíveis comercialmente adequados. Deloxan ASP 1/9, um polissiloxano de ácido alquil-sulfônico, é também listado como um catalisador adequado. Este material é formado pela copolicondensação de propil(ácido 3-sulfônico)siloxano e SiO<sub>2</sub>.

[0024] He *et al.*, Catalysis Today, 51 (1999), 127-134, descreve o uso de heteropoliácidos como catalisadores homogêneos para a condensação de formaldeído e formato de metila.

[0025] Um processo adicional é descrito em JP2503178. Neste processo, ácido glicólico é formado por hidrólise de poliglicolida produzido a partir de formaldeído e monóxido de carbono na presença de um heteropoliácido sólido.

[0026] WO2009/140787, WO2009/140788 e WO2009/140850 referem-se a processos que usam compostos de polioxometalato insolúveis. Estes compostos têm propriedades ácidas específicas ou são encapsulados dentro de gaiolas de zeólito, como catalisadores de ácido sólido, para produzir

ácido glicólico a partir de monóxido de carbono e formaldeído. Entretanto, os sais metálicos são propensos à lixiviação do componente metálico, o que reduzirá o número de sítios ácidos ativos. No caso de zeólito impregnado com sais de polioxometalato, a lixiviação ácida impactará tanto o substrato de zeólito quanto os próprios sais.

[0027] Há também um número de casos relacionados a vários compostos organopolissiloxano substituídos e seus usos. Estes casos podem ser agrupados em cinco famílias que cobrem diferentes classes de compostos de polissiloxano. Os cinco agrupamentos podem ser tipificados por: EP1360222, EP1786850, WO2006/013080, WO2007/090676 e US2010/0290962, que descrevem várias famílias de compostos. Estes documentos sugerem que os compostos podem ser úteis para reações de carbonilação, mas não há ensinamento detalhado quanto a como estes compostos podem ser usados em reações de carbonilação em geral, nem como eles podem ser usados na carbonilação de formaldeído.

[0028] Foi sugerido que o uso de catalisadores heterogêneos reduzirá a corrosão do sistema de reação. Nenhum dos catalisadores heterogêneos propostos na técnica anterior foi adotado comercialmente.

[0029] Embora tenham havido em numerosas patentes e publicações referentes à produção de etileno glicol a partir de ácido glicólico que é formado por carbonilação de formaldeído, permanece uma necessidade por um processo melhorado que possa competir economicamente com a rota de produção industrial estabelecida.

[0030] As várias abordagens para a tentativa de solucionar os problemas associados com a reação podem ser resumidas em duas categorias. A primeira refere-se à investigação de sistemas de catalisadores homogêneos que operam em pressão mais baixa e concentração mais baixa de ácido do que foi alcançável anteriormente.

[0031] A segunda refere-se à investigação de catalisadores de ácido



sólido heterogêneo uma vez que estes se beneficiam da separação mais fácil do catalisador e da reduzida corrosão do reator. Entretanto, os catalisadores sólidos propostos até o presente também provaram ter um número de deficiências e não foram adotados comercialmente. Estes catalisadores geralmente carecem da estabilidade térmica e química necessária para suportar as severas condições de reação.

[0032] Por exemplo, os zeólitos de aluminossilicato não são estáveis sob condições altamente ácidas, uma vez que o alumínio é lixiviado da estrutura, fazendo com que a mesma colapse. Isto resulta em perda de atividade e finalmente completa desintegração do catalisador (Pan *et al.*, 1994, *Studies in Surface Science and Catalysis*). Com uma vista para evitar este problema, é proposto em EP0114657 que a reação deve ser operada de modo que a quantidade de ácido formada seja limitada, mas isto reduz a eficiência do reator e exacerba problemas de separação.

[0033] É bem conhecido que as resinas de troca iônica à base de ácido sulfônico têm estabilidade térmica limitada em ambientes aquosos levando a uma perda de grupos ácidos. Além disso, verificou-se que o formaldeído ataca os anéis aromáticos dentro de resinas à base de estireno/divinilbenzeno, causando o intumescimento e a perda adicional de grupos ácidos.

[0034] Foi mostrado que compostos organopolissiloxano substituídos, tais como Deloxan ASP 1/9, QuadraSil-SA e Silicycle (SCX-2), e polissiloxanos de ácido alquil-sulfônico podem ser usados, mas foi verificado que estes perdem rapidamente o desempenho catalítico em condições de processo efetivas. Isto foi atribuído à perda dos grupos ácidos orgânicos amarrados devido à hidrólise.

[0035] Portanto, permanece uma necessidade de prover um processo para a produção de ácido glicólico que seja economicamente viável.

[0036] Ao investigar o problema da estabilidade do catalisador de ácido sólido no ambiente de carbonilação do formaldeído, um grande número

de materiais tem sido testado. No curso deste teste, observou-se que a atividade inicial de um material de sílica catalítica funcionalizada reduziu com o tempo. Por “funcionalizado”, significa que o material de sílica tem grupos ácidos, por exemplo, grupos de ácido alquil-sulfônico, amarrados ao suporte de sílica. Verificou-se que a redução na atividade é uma função da remoção dos grupos funcionalizados amarrados.

[0037] Um catalisador alternativo e um processo para a carbonilação de um aldeído para formar um ácido carboxílico ou derivado do mesmo é descrito em WO2016/162663. O catalisador descrito aqui compreende um componente catalisador de ácido homogêneo e um componente sólido poroso.

[0038] Um processo melhorado alternativo para a produção de ácido glicólico é descrito em WO 2016/162662. Este processo refere-se à verificação de que, quando a reação é executada na presença de uma pequena quantidade de um ácido alquil-silil-sulfônico homogêneo, que a redução na atividade do material de sílica pode ser recuperada ou evitada. Em algumas situações, uma atividade aprimorada pode ser alcançada. Assim, o WO 2016/162662 refere-se a um processo para a produção de ácido glicólico ou derivados do mesmo a partir de formaldeído compreendendo reagir formaldeído com monóxido de carbono e água na presença de um catalisador de sílica, em que de cerca de 200 a cerca de 1000 ppm de um ácido alquil-silil-sulfônico é fornecido à reação.

[0039] Qualquer processo é usado para a produção de ácidos tais como ácido glicólico, impurezas são introduzidas no produto final. Por exemplo, o ácido glicólico obtido pela carbonilação de formaldeído em água, na presença de um catalisador ácido, contém dímeros e/ou oligômeros de ácido glicólico formados por desidrocondensação formadora de ésteres de ácido glicólico. O ácido diglicólico também pode estar presente. Em adição, os resíduos catalisadores estarão geralmente presentes.

[0040] A separação do ácido glicólico desejado a partir destas

impurezas é difícil uma vez que o ácido é não-volátil e não pode ser facilmente destilado, mesmo sob pressão reduzida. Também é indesejável aquecer o ácido glicólico, uma vez que em temperaturas mais altas, uma reação de auto-esterificação pode ocorrer, resultando na formação de poliglicolida e água.

[0041] Convencionalmente, quaisquer poliácidos formados podem ser removidos por hidrólise alcançada por diluição de 70% de ácido glicólico com água a cerca de 20% ou menos e refluxo. Esta taxa de hidrólise pode ser melhorada pela adição de álcali. Enquanto este procedimento de diluição possa ser usado para converter o dímero de ácido glicólico ao monômero, haverá ainda outras impurezas presentes.

[0042] Portanto, permanece uma necessidade de prover um processo para a produção de ácido glicólico ou derivados do mesmo com pureza melhorada que seja economicamente viável e que, preferencialmente, possa ser usado em um ambiente comercial em uma grande escala. O processo também será adequado para a produção de outros ácidos através de reações de carbonilação ou derivados do mesmo e solucionará problemas correspondentes associados a estas reações.

[0043] Como discutido em WO2016/162662, algumas classes de polissiloxanos ácidos usados como catalisadores para a reação de hidroxycarbonilação são instáveis em direção da perda de grupo funcional. A espécie liberada a partir da superfície do catalisador é um ácido sulfônico com o grupo trihidroxisilila ligado à cadeia de carbono. Acredita-se que esta desativação pode ser catalisada com água.

[0044] Descobriu-se agora que esta perda de uma espécie de enxofre na reação de carbonilação pode oferecer vantagens em catálise de uma reação de esterificação subsequente. A espécie de enxofre pode ser recuperada a partir do reator de esterificação e submetida ao reciclo para o reator de carbonilação. A formação de um éster provê um produto que pode ser mais

prontamente separado de impurezas, uma vez que os problemas associados com a separação do ácido não se aplicam ao éster e assim a separação das impurezas pode ser mais prontamente alcançada. Onde os produtos desejados podem ser ésteres, o produto desejado pode ser prontamente alcançado. Entretanto, em circunstâncias onde o produto desejado é o ácido, que pode ser ácido glicólico, o éster separado e logo purificado pode ser prontamente hidrolisado no ácido para prover um ácido tendo o nível desejado de pureza.

[0045] Assim, de acordo com a presente invenção, é provido um processo para a produção de ácido glicólico ou um derivado do mesmo compreendendo:

(a) reagir formaldeído com monóxido de carbono e água em um reator de carbonilação na presença de um catalisador de enxofre, o dito reator operando sob condições adequadas, de modo que ácido glicólico é formado;

(b) recuperar uma primeira corrente de produto compreendendo ácido glicólico, impurezas e uma espécie de enxofre no reator de carbonilação;

(c) passar a primeira corrente de produto para um reator de esterificação onde ela é submetida a esterificação para formar um glicolato de alquila e em que a esterificação é catalisada pela espécie de enxofre recuperada na primeira corrente de produto;

(d) recuperar uma segunda corrente de produto que compreende o glicolato de alquila, a espécie de enxofre e as impurezas do reator de esterificação;

(e) separar a espécie de enxofre a partir da segunda corrente de produto e reciclá-la para o reator de carbonilação na etapa (a) para formar uma segunda corrente de produto com enxofre empobrecido;

(f) separar o glicolato de alquila da segunda corrente de produto com enxofre empobrecido em uma zona de destilação; e

(g) recuperar o glicolato de alquila e converter o glicolato de alquila em ácido glicólico.

[0046] A conversão do glicolato de alquila em ácido glicólico é executada preferencialmente em um reator de hidrólise.

[0047] A formação do éster de glicolato de alquila a partir do ácido glicólico na presente invenção permite que a destilação seja executada para separar o éster das impurezas, de modo que uma separação eficaz possa ser obtida sem as desvantagens associadas com a separação do ácido glicólico das impurezas. Em particular, como o grupo hidroxila do ácido glicólico é protegido através da esterificação, a habilidade de formar dímeros ou oligômeros durante a destilação é removida.

[0048] Uma vez que a reação de esterificação é catalisada pela espécie de enxofre a partir da reação de carbonilação na etapa (a), não há exigência de adicionar catalisador adicional e assim os custos associados aos mesmos são evitados.

[0049] Uma vez que a reação de esterificação tenha sido executada, a espécie de enxofre pode ser prontamente separada do éster e retornada para o reator de carbonilação e enquanto o uso da espécie de enxofre na esterificação não representa uma perda para o sistema. O retorno da espécie de enxofre para o primeiro reator de carbonilação permite que a atividade do catalisador usado no mesmo seja mantida ou mesmo aprimorada.

[0050] Uma vez que os álcoois e os ácidos carboxílicos não estão presentes na etapa (a), os problemas associados com a formação de coproduto durante a etapa de carbonilação são evitados.

[0051] A reação do formaldeído com monóxido de carbono e água na etapa (a) pode ser executada por qualquer meio adequado.

[0052] A água pode estar presente em qualquer quantidade adequada. Por exemplo, a água pode ser usada em uma quantidade a partir da exigência estequiométrica para uma razão molar de cerca de 4:1 água:formaldeído.

[0053] A água pode agir adicionalmente como um solvente para a reação de carbonilação. Onde água é usada como um solvente, ela será geralmente usada em uma quantidade em excesso da razão detalhada acima. A água pode ser provida à zona de reação de carbonilação separadamente ou alternativamente ela pode ser fornecida na alimentação de formaldeído e/ou com um outro solvente.

[0054] Alternativamente, a água pode estar presente na quantidade que é suficiente para a reação e um solvente separado pode ser usado.

[0055] Onde um solvente é para ser usado, ele pode ser o ácido glicólico formado na reação ou ele pode ser um solvente separado. Solventes separados adequados incluem ácidos carboxílicos ou sulfonas. Solventes adequados incluem ácido propiônico ou uma sulfona. 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido pode ser uma sulfona adequada.

[0056] O formaldeído pode ser fornecido como uma solução em água ou ele pode ser gerado in situ dentro da zona de reação de carbonilação. Por exemplo, em um arranjo, o paraformaldeído pode ser usado como um reagente. O paraformaldeído é um polímero de formaldeído, que reverte para formaldeído monomérico na presença de moléculas polares, tais como solventes água ou álcool.

[0057] O monóxido de carbono pode ser uma fonte pura de monóxido de carbono, opcionalmente compreendendo pequenas quantidades de impurezas tais como um ou mais de alcanos leves, dióxido de carbono ou hidrogênio. Alternativamente, a fonte de monóxido de carbono pode ser um componente de uma mistura gasosa, por exemplo gás de síntese (syngas), que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

[0058] Qualquer catalisador de enxofre adequado pode ser usado. O catalisador pode ser homogêneo ou heterogêneo. Onde o catalisador é um catalisador heterogêneo, a espécie de enxofre presente na primeira corrente de produto pode ser uma espécie de enxofre formada pela decomposição do

catalisador.

[0059] Em um exemplo, o catalisador de enxofre pode ser ácido sulfúrico.

[0060] Em um arranjo alternativo, um catalisador de polissiloxano ácido pode ser usado. Catalisadores adequados incluem aqueles detalhados em EP1360222, EP1786850, WO2006/013080, WO2007/090676 e US2010/0290962, os conteúdos dos quais são aqui incorporados por referência. Compostos organopolissiloxano substituídos, tais como Deloxan ASP 1/9, QuadraSil-SA e Silicycle (SCX-2), e polissiloxanos de ácido alquil-sulfônico, podem ser usados.

[0061] O catalisador de polissiloxano pode ser usado sozinho ou em combinação com outros compostos que podem, eles próprios, servir como catalisadores para a reação de carbonilação ou que podem estar presentes para auxiliar na estabilização do catalisador de polissiloxano. Em um arranjo, ácido sulfúrico pode adicionalmente ser usado como um co-catalisador.

[0062] Em um arranjo adicional, o catalisador pode ser o sistema de catalisador descrito em WO2016/162663, os conteúdos do qual são aqui incorporados por referência. Em particular, o sistema de catalisador pode compreender um componente de catalisador de ácido homogêneo e um componente sólido poroso.

[0063] Qualquer catalisador ácido homogêneo adequado pode ser usado neste sistema como um componente do sistema de catalisador. Exemplos incluem ácido sulfúrico, ácido triflúico, ácidos sulfônicos tais como ácido metilsulfônico, ácido etanossulfônico, ácido p-toluenossulfônico, e ácido perfluoroctanosulfônico e ácidos baseados em fósforo, tal como ácido fosfônico e ácido etilfosfônico. Em adição, composições modificadas com grupos para aprimorar a interação com o componente sólido podem ser usadas. Exemplos incluem ácido trihidroxisililpropano sulfônico, ácido alquil-fosfônico, e ácido trihidroxisililetilsulfônico. Em uma outra disposição, ácido

fórmico pode ser usado.

[0064] Qualquer componente sólido adequado pode ser usado no sistema de catalisador, contanto que ele seja poroso e estável ao ambiente de reação. Qualquer tamanho de poro adequado pode ser usado. Em um arranjo ele pode ter uma área superficial de cerca de 250 a cerca de 900 m<sup>2</sup>/g. Uma área superficial de cerca de 400 a cerca de 750 m<sup>2</sup>/g ou de cerca de 500 a cerca de 600 m<sup>2</sup>/g pode ser usada. O sistema de catalisador pode ter um volume de poros de cerca de 0,2 a 1,2 cm<sup>3</sup>/g. Em um arranjo, um volume de poros de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 cm<sup>3</sup>/g pode ser usado.

[0065] Embora o componente sólido possa ser selecionado para ter alguma atividade catalítica na ausência do componente homogêneo, o efeito catalítico combinado do componente sólido e do catalisador homogêneo surpreendentemente será maior do que aquele esperado a partir dos componentes individualmente.

[0066] Em um arranjo deste sistema, o componente sólido pode ser não funcionalizado. Por “não funcionalizado” significa que a superfície não foi modificada especificamente para adicionar frações catalíticas ativas à superfície. Em um arranjo, o componente sólido não funcionalizado pode ter grupos hidroxila localizados sobre a superfície do mesmo.

[0067] Em um arranjo alternativo deste sistema, o componente sólido pode ser um material funcionalizado. Por “funcionalizado” significa que o material foi modificado para ter atividade aprimorada. Em um arranjo, a funcionalização pode ser para adicionar grupos de ácido alquil-sulfônico, grupos hidroxila ou ambos os grupos de ácido alquil-sulfônico e grupos hidroxila sobre a superfície do material, nos poros do componente sólido ou sobre a superfície e nos poros.

[0068] Exemplos de componentes sólidos adequados incluem sílicas, carbonos ativados, carbono mesoporoso ordenado, carbonos nanoporosos, algumas titânias e zircônias. As sílicas podem ser aquelas da faixa Johnson



Matthey QuadraSil incluindo SA, TA, AP ou MP ou QuadraSil PHI disponível da Sigma Aldrich. Outros suportes adequados incluem carbonos mesoporosos (ou nanoporosos) ordenados tendo estruturas de sílica ordenadas tais como MCM-41, MCM-48, SBA-51, KIT-6 e IITM-56 como gabaritos.

[0069] Qualquer quantidade adequada de componente de catalisador ácido homogêneo pode estar presente no sistema de catalisador. Em um arranjo ele pode ser de: cerca de 10 ppm a cerca de 25% em peso; de cerca de 50 ppm a cerca de 20% em peso; de cerca de 1% em peso a cerca de 15% em peso; ou de cerca de 2% em peso a cerca de 10% em peso. A ppm na solução é peso em ppm de ácido.

[0070] Um sistema de catalisador alternativo que pode ser usado é o catalisador descrito em WO2016/162662, o conteúdo do qual é aqui incorporado por referência. Neste arranjo, a reação é executada na presença de um catalisador de sílica, e de cerca de 200 a cerca de 5.000 ppm de um ácido alquil-silil-sulfônico.

[0071] Qualquer catalisador de sílica adequado pode ser usado neste sistema de catalisador. Ele pode ser não-poroso ou poroso. Em um arranjo onde o catalisador é poroso, ele pode ter uma área superficial de cerca de 250 a cerca de 500 m<sup>2</sup>/g e um volume de poros de cerca de 0,2 a 1,2 cm<sup>3</sup>/g. Um volume de poros de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 cm<sup>3</sup>/g pode ser usado. Conforme fornecido ao reator, ele pode ser funcionalizado ou não funcionalizado. Exemplos de sílicas adequadas incluem aquelas da faixa de Johnson Matthey QuadraSil incluindo SA, TA, AP ou MP ou QuadraSil PHI disponível da Sigma Aldrich.

[0072] Em um arranjo deste sistema, o componente sólido pode ser não funcionalizado. Por “não funcionalizado” significa que a superfície não foi modificada especificamente para adicionar frações catalíticas ativas à superfície.

[0073] Em um segundo arranjo deste sistema, o componente sólido

pode ser um material funcionalizado. Por “funcionalizado” significa que o material foi modificado para ter uma atividade aprimorada. Em um arranjo, a funcionalização pode ser para adicionar grupos de ácido alquil-silil-sulfônico, grupos hidroxila ou ambos grupos de ácido alquil-silil-sulfônico e grupos hidroxila sobre a superfície do material.

[0074] Qualquer ácido alquil-silil-sulfônico adequado pode ser usado neste sistema catalisador. Os ácidos adequados incluem o ácido tri-hidroxisililalquil sulfônico, tal como o ácido tri-hidroxisililpropil sulfônico, ou o ácido tri-hidroxisililetil sulfônico.

[0075] O ácido alquil-silil-sulfônico pode ser ácido alquil-silil-sulfônico fresco ou sua adição pode ser alcançada através de reciclo de uma porção da corrente de produto recuperada a partir do reator que incluirá ácido alquil-silil-sulfônico.

[0076] O reator de carbonilação tipicamente será operado em uma temperatura na faixa de cerca de 50 °C a cerca de 400 °C, por exemplo, na faixa de cerca de 100 °C a cerca de 250 °C. O reator será tipicamente operado em uma pressão na faixa de cerca de 1 a cerca de 1000 kPa (cerca de 0,1 a cerca de 100 MPa), tal como na faixa de 10 a 200 kPa (cerca de 0,1 a cerca de 20 MPa).

[0077] A reação de carbonilação pode ser realizada de qualquer maneira adequada. Em um arranjo esta pode ser conduzida em uma configuração de fluxo contínuo em que monóxido de carbono, água, formaldeído e solvente opcional, tanto pré-misturados quanto separadamente, são introduzidos no reator de carbonilação para um leito fixo ou reator de pasta fluida contendo o catalisador de polissiloxano ácido, de modo que o ácido glicólico produzido possa ser retirado continuamente do reator. A reação pode ocorrer em reatores simples ou múltiplos que podem ser de tipos diferentes. Os reatores podem ser arranjados em série ou em paralelo. Uma ou mais cargas de alimentação podem ser adicionadas em um único ponto ou

sequencialmente à medida que a reação progride.

[0078] Em um arranjo alternativo, a reação pode ser conduzida em batelada. Isto envolve a suspensão e a agitação do catalisador em uma composição de reação líquida compreendendo solvente e formaldeído, com monóxido de carbono sendo alimentado no reator sob pressão. A composição de produto resultante pode então ser removida periodicamente do reator como a primeira corrente de produto.

[0079] Por sua vez, o ácido glicólico formado será removido do reator de carbonilação na primeira corrente de produto. Esta primeira corrente de produto pode então ser tratada para separar uma ou mais dos assim denominados “leves”. Os “leves” são compostos que têm um ponto de ebulição menor do que o do ácido glicólico. Estas luzes podem incluir um ou mais de solvente, formaldeído não reagido e monóxido de carbono não reagido. Assim, em um arranjo, a primeira corrente de produto pode ser passada para uma zona de separação de leves. Outras impurezas tais como formato de alquila, por exemplo formato de metila, e dialcoximetano, tal como dimetoximetano que é também conhecido como metilal, podem ser removidas por esta separação.

[0080] A primeira corrente de produto também compreenderá, adicionalmente, a espécie de enxofre junto com um ou mais, assim chamados “pesados”. Estes são compostos que têm um ponto de ebulição maior do que o do ácido glicólico. Quaisquer dímeros e oligômeros de ácido glicólico que podem se formar no reator de carbonilação serão incluídos nestes pesados.

[0081] Como discutido em mais detalhes abaixo, uma corrente recuperada após esterificação pode ser submetida ao reciclo para o reator de carbonilação. Enquanto este reciclo geralmente compreenderá substancialmente as espécies de enxofre, pode também incluir uma pequena quantidade do éster de ácido glicólico e/ou pesados formados no reator de carbonilação e seus produtos de reação, se houver, que podem ser formados

no reator de esterificação. O éster e quaisquer produtos de reação de esterificação serão então removidos do reator de carbonilação na primeira corrente de produto e formam parte dos pesados.

[0082] A separação de leves pode ser executada por qualquer meio adequado, mas a zona de separação de leves será geralmente uma coluna de vaporização rápida. Uma vez que é somente os componentes leves que estão sendo separados, as temperaturas da zona de separação de leves podem ser mantidas suficientemente baixas que as desvantagens associadas com o ácido glicólico de destilação discutido acima não ocorram.

[0083] A zona de separação de leves será operada a qualquer temperatura adequada que alcance o resultado. Em um arranjo, a zona de separação de leves pode ser operada em uma temperatura de refeedor de cerca de 140 °C a cerca de 160 °C ou de cerca de 150 °C e uma temperatura de produto de topo de cerca de 75 °C a cerca de 85 °C ou de cerca de 80 °C e uma pressão de cerca de 0,18 MPa (1,8 bara) a cerca de 0,22 MPa (2,2 bara) ou de cerca de 0,2 MPa (2 bara). Nessas condições, uma perda significativa de água nos produtos de topo pode ser evitada.

[0084] A primeira corrente de produto pode ser alimentada a qualquer posição adequada na zona de separação de leves. Onde a zona de separação de leves compreende uma coluna de vaporização rápida, a primeira corrente de produto pode ser alimentada à seção de topo da coluna de vaporização rápida.

[0085] Um alanol de baixo ponto de ebulição, tal como metanol, pode ser fornecido à zona de separação de leves para facilitar a separação. O alanol pode ser usado a partir do limite de bateria. Isto pode ser alimentado a qualquer posição adequada na zona de separação de leves. Onde a zona de separação de leves compreende uma coluna de vaporização rápida, o alanol será geralmente alimentado à seção de fundo da coluna.

[0086] A função principal desta coluna é separar formaldeído não reagido e coproduto ácido fórmico da primeira corrente de produto. O alanol,

tal como metanol, reage com o formaldeído para formar dialcoximetano, tal como dimetoximetano, e ácido fórmico reage com o alanol, tal como metanol, para formar formato de alquila, tal como formato de metila.

[0087] Os leves são removidos no topo a partir da zona de separação de leves e podem compreender formato de alquila, alanol e dialquioximetano. Assim, onde o alanol é metanol, o produto de topo da zona de separação de leves pode compreender principalmente formato de metila, metanol e dialquioximetano. Enquanto a zona de separação de leves é operada para impedir perda significativa de água nos produtos de topo, alguma água pode ainda estar presente no vapor de produtos de topo. Esta corrente de produtos de topo pode, portanto, ser passada para uma zona de separação de água, que é geralmente uma coluna de separação de água na qual a água presente é separada como um produto de fundo.

[0088] Produtos de topo a partir da coluna de separação de água compreenderão em geral formato de alquila, alanol e dialcoximetano. Assim, onde o alanol é metanol, o produto de topo compreenderá formato de metila, metanol e dimetoximetano. Os produtos de topo da coluna de separação de água podem ser alimentados a uma coluna de separação de formaldeído. Nesta coluna, o formato de alquila, o alanol e o dialcoximetano são separados no topo enquanto o alanol é recuperado no fundo. A corrente de produtos de topo geralmente será alimentada como uma corrente de alimentação para uma instalação de formaldeído na qual o formaldeído é produzido enquanto a corrente de alanol de fundo pode ser usada como a alimentação de alanol para o reator de esterificação onde alanol é usado para a esterificação.

[0089] Em um arranjo alternativo, a corrente de produtos de topo pode ser tratada de modo que um ou mais do formato de alquila e o dialcoximetano podem ser separados e recuperados.

[0090] É possível que parte do ácido glicólico na zona de separação

de leves possa reagir com o alanol para formar o éster de alquila, por exemplo glicolato de metila. A zona de separação de leves, portanto, geralmente conterá estágios suficientes para impedir a perda de produtos de topo de glicolato de metila.

[0091] Onde uma zona de separação de leves está presente, uma primeira corrente de produto com leves empobrecidos é recuperada a partir da zona de separação de leves. Esta recuperação pode ocorrer em qualquer posição adequada na zona de separação de leves, mas ela será geralmente tomada em ou próxima ao fundo, particularmente onde a zona de separação de leves é uma coluna de vaporização rápida.

[0092] A primeira corrente de produto, ou onde a primeira corrente de produto é passada através da zona de separação de leves, a primeira corrente de produto com leves empobrecido, é passada para um reator de esterificação onde ela é reagida de modo que um éster de ácido glicólico é formado.

[0093] Geralmente, a corrente alimentada ao reator de esterificação será contatada com um alanol para efetuar a esterificação. Qualquer alanol adequado pode ser usado para a esterificação. Os alcanóis adequados incluem metanol, etanol, propanol ou butanol. Entretanto, geralmente metanol será usado.

[0094] Em um arranjo alternativo, a corrente alimentada ao reator de esterificação será contatada com um diol. Qualquer diol adequado pode ser usado para a esterificação. Um diol adequado é etileno glicol.

[0095] O alanol ou diol provido ao reator de esterificação geralmente será provido em quantidade suficiente, em termos molares, para esterificar substancialmente completamente o ácido glicólico para formar glicolato de alquila. Em adição, alanol ou diol suficiente pode ser provido para esterificar adicionalmente qualquer ácido fórmico que possa estar presente na primeira corrente de produto e que não seja removido na zona de separação de leves. Alanol ou diol adicional suficiente será geralmente provido para reagir com

qualquer formaldeído residual que possa estar presente na alimentação para o reator de esterificação para formar dialcoximetano.

[0096] A esterificação pode ser executada em qualquer reator adequado. Entretanto, geralmente um reator de fluxo de tampão é usado, embora um reator de tanque agitado ou uma coluna de reação possa ser usada. Esta esterificação é catalisada pela espécie de enxofre recuperada na primeira corrente de produto. Será entendido que água é também produzida na reação de esterificação.

[0097] A esterificação pode ser executada em qualquer temperatura e pressão adequadas. Em um arranjo, a reação irá ocorrer em uma temperatura de cerca de 90 °C a cerca de 150 °C, de cerca de 100 °C a cerca de 140 °C, de cerca de 115 °C a cerca de 130 °C ou de cerca de 120 °C a cerca de 125 °C. O reator de esterificação pode ser operado em uma pressão de cerca de 0,3 MPa (3 bara) a cerca de 0,7 MPa (7 bara), ou de cerca de 0,4 MPa (4 bara) a cerca de 0,6 MPa (6 bara) e pode ser de cerca de 0,5 MPa (5 bara).

[0098] Em adição à esterificação desejada para formar glicolato de alquila, reações de esterificação e trans-esterificação adicionais também podem ocorrer para produzir ésteres mais pesados.

[0099] Uma vez que as reações que ocorrem no reator de esterificação são reações de equilíbrio, a segunda corrente de produto compreenderá geralmente o glicolato de alquila, outros ésteres, ácido glicólico e água em adição à espécie de enxofre e outras impurezas. A segunda corrente de produto também incluirá qualquer agente de esterificação não reagido. Assim, onde a esterificação é executada com um alanol, a segunda corrente de produto incluirá alanol. Similarmente, onde a esterificação é executada com um diol, a segunda corrente de produto incluirá diol.

[00100] A segunda corrente de produto será então tratada para remover a espécie de enxofre. Em um arranjo, a espécie de enxofre pode ser separada ao mesmo tempo que o glicolato de alquila é separado. Em um arranjo

alternativo, a espécie de enxofre pode ser removida antes que a segunda corrente de produto com espécie de enxofre empobrecido seja tratada para recuperar o glicolato de alquila.

[00101] Onde a espécie de enxofre está para ser separada antes da recuperação do glicolato de alquila, qualquer meio de separação adequado pode ser usado. Em um arranjo, o meio de separação de espécie de enxofre é um tambor de vaporização rápida (*flash drum*) de esterificação. O tambor de vaporização rápida de esterificação pode ser operado em quaisquer condições adequadas. Em um arranjo, o tambor de vaporização rápida será operado exatamente acima da pressão atmosférica. Por exemplo, ele pode ser operado em uma temperatura de cerca de 140 °C a cerca de 160 °C, ou de cerca de 145 °C a cerca de 155 °C ou de cerca de 150 °C e em uma pressão de cerca de 1,5 a cerca de 0,2 MPa (2,0 bara) ou a cerca de 0,17 MPa (1,7 bara) a cerca de 0,18 MPa (1,8 bara).

[00102] A espécie de enxofre será geralmente recuperada a partir de, ou próxima, a base do tambor de vaporização rápida de esterificação e submetida ao reciclo para o reator de carbonilação. A corrente recuperada a partir da base do tambor de vaporização rápida de esterificação pode compreender alguma espécie de glicolato pesada.

[00103] Esta corrente de espécie de enxofre pode ser passada para uma coluna de reciclo. A finalidade da coluna de reciclo é impedir que o álcool, tal como metanol, como glicolato de alquila ser submetido ao reciclo para o reator de carbonilação. Onde a coluna de reciclo está presente, água pode ser adicionada próxima ao fundo da coluna de reciclo. A finalidade da água é hidrolisar qualquer glicolato de alquila em álcool e ácido glicólico e para impedir que o ácido glicólico se oligomerize e torne-se viscoso ou sólido. Qualquer ácido glicólico separado na coluna de reciclo pode ser recuperado. Uma corrente de produtos de topo a partir da coluna de reciclo, que irá compreender principalmente álcool, tal como metanol, pode ser retornada à



coluna de separação de água, onde presente. Uma corrente de produtos de fundo a partir da coluna de reciclo, que compreenderá algum ácido glicólico, água e a espécie de enxofre pode ser submetida ao reciclo para o reator no qual ocorre a carbonilação.

[00104] A segunda corrente de produto, ou onde a espécie de enxofre foi removida a segunda corrente de produto com enxofre empobrecido, é passada para a coluna de destilação de éster. A destilação pode ser executada em qualquer temperatura e pressão adequadas. Entretanto, será entendido que temperaturas que são maiores do que aquelas que podem ser usadas para a destilação de ácido glicólico podem ser usadas. Em um arranjo, uma destilação a vácuo reativa de cerca de 0,02 MPa (0,2 bara) a cerca de 0,04 MPa (0,4 bara), ou a cerca de 0,03 MPa (0,3 bara) pode ser usada. Neste arranjo, a temperatura dos produtos de topo pode ser de cerca de 60 °C a cerca de 65 °C ou cerca de 62 °C e a temperatura dos produtos de fundo pode ser de cerca de 130 °C a cerca de 140 °C ou cerca de 134 °C a cerca de 135 °C. Na coluna de destilação de éster, a segunda corrente de produto é separada. O glicolato de alquila desejado, tal como glicolato de metila, pode ser recuperado como uma extração lateral em ou próximo do fundo da coluna de destilação de éster. Impurezas pesadas, que têm um ponto de ebulição mais elevado do que o glicolato de alquila, tal como diglicolato de dialquila, serão geralmente removidas no ou próximas do fundo das colunas de destilação de éster, contanto que esteja abaixo da posição da extração lateral para remover o glicolato de alquila. Impurezas leves, que têm um ponto de ebulição mais baixo do que o glicolato de alquila tal como água, alanol e outros coprodutos leves, serão geralmente removidas no ou próximas do topo da coluna de destilação de éster.

[00105] Enquanto o glicolato de alquila pode ser recuperado como produto para uso ou para conversão subsequente a ácido glicólico, ele pode ser convertido para ácido glicólico ao ser passado para um reator de hidrólise.

Qualquer reator de hidrólise adequado pode ser usado. Geralmente, o glicolato de alquila será contatado com água para afetar a hidrólise. A água será geralmente alimentada como uma corrente separada. Uma vez que a hidrólise tenha sido executada, o ácido glicólico será geralmente separado da água e do alanol que será formado.

[00106] Em um arranjo o reator de hidrólise pode ser uma coluna de destilação reativa. Neste arranjo, o ácido glicólico pode ser recuperado como um produto de fundo e água e alanol pode ser removido como uma corrente de produto de topo leve. A corrente de produto de topo leve pode ser submetida ao reciclo para processamento a montante.

[00107] Onde uma coluna de destilação reativa é usada para a hidrólise, esta pode ser operada em quaisquer condições adequadas. Em um arranjo, a coluna será operada em uma pressão de cerca de 0,1 MPa (1,0 bar) a cerca de 0,15 MPa (1,5 bar), ou a cerca de 0,12 MPa (1,2 bar). Neste arranjo, a temperatura do produto de topo pode ser de cerca de 75 °C a cerca de 85 °C ou de cerca de 79 °C a cerca de 80 °C e a temperatura do produto de fundo pode ser de cerca de 130 °C a cerca de 140 °C ou de cerca de 134 °C a cerca de 135 °C.

[00108] Um catalisador pode ser requerido onde a hidrólise é realizada em uma coluna de destilação reativa. Em um arranjo, o ácido glicólico pode agir como catalisador. Entretanto, um catalisador adicional pode ser usado. Quando um catalisador é usado, este pode ser um catalisador homogêneo tal como ácido sulfúrico ou pode ser um catalisador sólido adequado que estará localizado nas bandejas dentro da coluna. Se for usado um catalisador homogêneo, ele precisará ser removido do produto de ácido glicólico.

[00109] Em um arranjo alternativo, o reator de hidrólise pode ser realizado pelo reator de troca iônica. Qualquer aparelho adequado ou material de troca iônica pode ser usado.

[00110] O ácido glicólico pode ter o nível desejado de pureza de cerca

de 70% em peso. Opcionalmente, o ácido glicólico recuperado a partir do reator de hidrólise pode ser adicionalmente purificado, por exemplo, sendo passado através de um sistema de purificação de troca iônica para remover qualquer ácido sulfúrico residual. Onde a hidrólise é realizada por troca iônica, esta etapa de purificação adicional pode não ser necessária.

[00111] A presente invenção será agora descrita a título de exemplo com referência aos desenhos anexos, nos quais:

a Figura 1 é uma ilustração esquemática do processo da presente invenção; e

a Figura 2 é uma ilustração esquemática de um arranjo alternativo da presente invenção.

[00112] Será entendido por aqueles versados na técnica que as figuras são diagramáticas e que itens adicionais de equipamento tais como tambores de matéria-prima, bombas, bombas de vácuo, compressores, compressores de reciclo de gás, sensores de temperatura, sensores de pressão, válvulas de alívio de pressão, válvulas de controle, controladores de fluxo, controladores de nível, tanques de retenção, tanques de armazenagem e similares podem ser requeridos em uma instalação comercial. A provisão de tal equipamento auxiliar não forma parte da presente invenção e é de acordo com a prática de engenharia química convencional.

[00113] A presente invenção será descrita com referência particular à formação de um glicolato de metila. Entretanto, deve-se entender que outros ésteres de alquila podem ser usados.

[00114] Como ilustrado na Figura 1, formaldeído, tal como 55% em peso de formaldeído aquoso, é passado na linha 1 para um tanque de mistura 2 onde ele é misturado com o catalisador de enxofre adicionado na linha 3. O formaldeído misturado é passado na linha 4 para o reator de carbonilação 5 onde é reagido com monóxido de carbono que é suprido ao reator na linha 6.

[00115] A primeira corrente de produto é recuperada na linha 7. Esta

corrente compreende ácido glicólico, espécies de enxofre e impurezas que podem ser selecionadas a partir de formiato de metila, ácido fórmico, metilal, metanol e formaldeído. Ela é passada para uma zona de separação de leves 8 onde os leves que podem incluir formiato de metila, metilal, metanol e formaldeído serão removidos na linha 9. Metanol pode ser adicionado na linha 10 para facilitar a separação.

[00116] Uma corrente que inclui o ácido glicólico é tomada em ou próximo ao fundo na linha 11. Isto será geralmente removido abaixo da posição da alimentação de metanol. A corrente é então passada para o reator de esterificação 12 onde esta é submetida ao contato com metanol adicionado na linha 13. O reator de esterificação pode ser um reator de fluxo de tampão. Uma segunda corrente de produto compreendendo o glicolato de metila, espécies de enxofre e impurezas é recuperada a partir do reator na linha 14 e passada para o tambor de vaporização rápida de esterificação 15, onde as espécies de enxofre são separadas.

[00117] As espécies de enxofre são recuperadas na linha 16. A bomba 17 facilita o retorno das espécies de enxofre e qualquer reciclo pesado pode ser retornado para o reator de carbonilação 5. O reciclo pesado pode ser alimentado diretamente ao reator ou este pode ser alimentado na linha 4.

[00118] O glicolato de metila é recuperado na segunda corrente de produto na linha 18. Esta corrente também incluirá água e impurezas. Esta corrente é alimentada à coluna de separação de ésteres 19, onde impurezas leves tais como água, metanol e coprodutos leves são removidas como produtos de topo da coluna 20 e impurezas pesadas tais como diglicolato de dimetila são recuperadas na linha 21.

[00119] O glicolato de metila pode ser recuperado como uma extração lateral na linha 22. Este será geralmente tomado abaixo do ponto no qual a alimentação é adicionada. Onde o produto desejado é ácido glicólico, o glicolato de metila recuperado pode ser passado para o reator de hidrólise 23.

O glicolato de metila pode, opcionalmente, ser tomado como um escoamento na linha 24. Água é suprida no reator de hidrólise 23 na linha 25. Pode também ser necessário adicionar catalisador ao reator de hidrólise 23. Onde este é um catalisador heterogêneo, ele será provido em bandejas dentro do reator 23. Onde é um catalisador homogêneo, ele pode ser adicionado à linha 22 antes que o glicolato de metila seja suprido no reator de hidrólise. O ácido glicólico é removido do reator de hidrólise 23 na linha 26 onde ele pode opcionalmente ser passado através de um purificador de troca iônica 27 antes de ser recuperado na linha 28. Metanol e água são recuperados a partir do reator de hidrólise como um produto de topo na linha 29. Em uma alternativa, o reator de hidrólise é substituído por um sistema de troca iônica.

[00120] Um arranjo alternativo é ilustrado na Figura 2. Muito deste arranjo é o mesmo que na Figura 1. Neste arranjo, a corrente recuperada do fundo do tambor vaporização rápida de esterificação 15 é passada na linha 30 para uma coluna de reciclo 31. Água pode ser adicionada à coluna de reciclo na linha 38. A corrente de produtos de fundo da coluna de reciclo 31 é alimentada na linha 16 para o reator de carbonilação 5.

[00121] Os produtos de topo da coluna de reciclo 31 são passados na linha 32 para a coluna de separação de água 33. A corrente de topo 9 da zona de separação de luz 8 pode também ser passada para a coluna de separação de água 33. Esta pode ser suprida separadamente ou pode ser combinada com a corrente 32 antes de ser passada para a coluna de separação de água 33. Água é removida do fundo da coluna de separação de água na linha 34.

[00122] Os produtos de topo da coluna de separação de água são passados na linha 35 para a coluna de separação de formaldeído 36. Metanol é recuperado na linha 38. O produto de topo geralmente será recuperado na linha 37 e enviado para a instalação de formaldeído.

[00123] A presente invenção será agora descrita com referência ao exemplo a seguir.

**Exemplo 1**

[00124] A plataforma de simulação Aspen Plus V8.8 foi usada para simular as colunas de esterificação e hidrólise. As propriedades físicas usadas na simulação foram obtidas usando-se uma combinação de Aspen mais bancos de dados e métodos de estimativa de propriedades.

[00125] As condições do processo para a separação de éster e colunas de hidrólise as quais são colunas de destilação reativas, usaram as seguintes condições:

	Coluna de Separação de Éster	Coluna de Hidrólise
Topo da Coluna P (bara)		
1 bara =	0,3	1,2
0,1 MPa		
Topo da Coluna T ( °C)	61,9	79,2
Base da Coluna T ( °C)	133,8	134,0

[00126] As reações incluídas na simulação são principalmente a esterificação de ácido glicólico (GA), ácido metoxiacético (MAA), ácido diglicólico (DGA) com metanol, mais hidrólise dos ésteres resultantes, a saber glicolato de metila (MG), metilmetoxiacetato (MMA), diglicolato metila (M-DG) e diglicolato de dimetila (M-DG-M). A reação de esterificação foi catalisada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[00127] As composições de corrente derivadas na simulação são apresentadas na Tabela abaixo. Os números de corrente correspondem às correntes indicadas na Figura 1.

Composição em peso %	18	20	21	22	Catalisador suprido para a coluna 22	25	29	26	28
Leves	0,271	0,492	0	0	0	0	0	0	0
Água	25,415	46,626	0	0	7,0	100,0	15,508	25,005	25,161
GA	0,926	0	13,25	0,507	0	0	0	73,999	74,46
MeOH	25,056	46,013	0	0	0	0	84,387	0,007	0,007
DGA	0	0	0	0	0	0	0	0,208	0,21
MG	43,921	0,1	76,852	99,077	0	0	0,104	0,052	0,052
MAA	0,165	0	2,276	0,095	0	0	0	0,109	0,11
MMA	3,703	6,77	0,001	0,034	0	0	0,001	0	0
M-DG	0,006	0	0,083	0,003	0	0	0	0	0
M-DG-M	0,535	0	7,509	0,283	0	0	0	0	0
Ácido Sulfúrico	0,002	0	0,028	0,001	93,0	0	0	0,618	0
Fluxo de Massa (kg/h)	6501	3542	365	2594	20	1419	1086	2947	2928

[00128] Os leves constituem-se de formaldeído, ácido fórmico, formiato de metila e metilal.

[00129] No exemplo apresentado aqui, a taxa de hidrólise de glicolato de metila é intensificada pela adição de um catalisador homogêneo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na alimentação para o reator de hidrólise. Isto também pode ser obtido através de catálise heterogênea e/ou pela operação da coluna em uma pressão mais elevada.

[00130] Será entendido que o catalisador é requerido em inúmeras partes no fluxograma. Quando um catalisador homogêneo, tal como ácido sulfúrico, é usado, o catalisador transpassará o fluxograma e assim o mesmo catalisador pode ser usado. Entretanto, um catalisador separado será geralmente necessário para a hidrólise final do produto.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de ácido glicólico ou um derivado do mesmo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) reagir formaldeído com monóxido de carbono e água em um reator de carbonilação na presença de um catalisador de enxofre, o dito reator operando sob condições adequadas, de modo que ácido glicólico é formado;

(b) recuperar uma primeira corrente de produto compreendendo ácido glicólico, impurezas e uma espécie de enxofre no reator de carbonilação;

(c) passar a primeira corrente de produto para um reator de esterificação onde ela é submetida a esterificação para formar um glicolato de alquila e em que a esterificação é catalisada pela espécie de enxofre recuperada na primeira corrente de produto;

(d) recuperar uma segunda corrente de produto que compreende o glicolato de alquila, a espécie de enxofre e as impurezas do reator de esterificação;

(e) separar a espécie de enxofre e o glicolato de alquila da segunda corrente de produto, reciclando a espécie de enxofre para o reator de carbonilação na etapa (a) e convertendo o glicolato de alquila em ácido glicólico.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar de água:formaldeído é 4:1.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que um solvente é usado no reator de carbonilação.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o solvente é ácido propiônico ou uma sulfona.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o solvente é 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o reator de carbonilação é operado em uma temperatura na faixa de 50°C a 400°C, ou de 100°C a 250°C e em uma pressão na faixa de 1 a 1000 bara (de 0,1 a 100 MPa), ou na faixa de 10 a 200 bara (de 0,1 a



20 MPa).

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a primeira corrente de produto é passada para uma zona de separação de leves.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a zona de separação de leves é operada em uma temperatura de refeedor de 140°C a 160°C ou a 150°C e uma temperatura de produto de topo de 75°C a 85°C ou a 80°C e uma pressão de 0,18 MPa (1,8 bara) a 0,22 MPa (2,2 bara) ou a 0,2 MPa (2 bara).

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que um alanol de baixo ponto de ebulição é fornecido à zona de separação de leves.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de que um produto de topo recuperado a partir da zona de separação de leves é passado para uma zona de separação de água.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que um produto de topo da zona de separação de água é alimentado a uma coluna de separação de formaldeído.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a esterificação é executada em uma temperatura na faixa de 90°C a 150°C, de 110°C a 140°C, de 115°C a 130°C, ou de 120°C a 125°C.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o reator de esterificação é operado em uma pressão na faixa de 0,3 MPa (3 bara) a 0,7 MPa (7 bara), ou de 0,4 MPa (4 bara) a 0,6 MPa (6 bara) e pode ser de 0,5 MPa (5 bara).

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a espécie de enxofre é removida antes do glicolato de alquila.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a espécie de enxofre é separada em um tambor de vaporização rápida de esterificação e recuperada em uma corrente de espécie de enxofre.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o tambor de vaporização rápida de esterificação é operado em uma temperatura na faixa de 140°C a 160°C, de 145°C a 155°C ou em 150°C e em uma pressão de 0,15 MPa (1,5 bara) a 0,2 MPa (2,0 bara) ou em 0,17 MPa (1,7 bara) a 0,18 MPa (1,8 bara).

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que a espécie de enxofre é submetida ao reciclo para o reator de carbonilação.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizado pelo fato de que a corrente de espécie de enxofre é passada para uma coluna de reciclo.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que água é adicionada ao fundo da coluna de reciclo.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que o glicolato de alquila é removido em uma coluna de destilação de éster.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação de éster é executada em uma pressão na faixa de 0,02 MPa (0,2 bara) a 0,04 MPa (0,4 bara), ou em 0,03 MPa (0,3 bara).

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 ou 21, caracterizado pelo fato de que uma temperatura de produto de topo na coluna de destilação de éster é de 60°C a 65°C ou de 62°C e uma temperatura de fundo é de 130°C a 140°C ou de 134°C a 135°C.

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de que o glicolato de alquila é convertido em ácido

glicólico em um reator de hidrólise.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o reator de hidrólise é uma coluna de destilação reativa.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 23 ou 24, caracterizado pelo fato de que um catalisador é adicionado à coluna de destilação reativa.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que o glicolato de alquila é convertido em ácido glicólico por troca iônica.

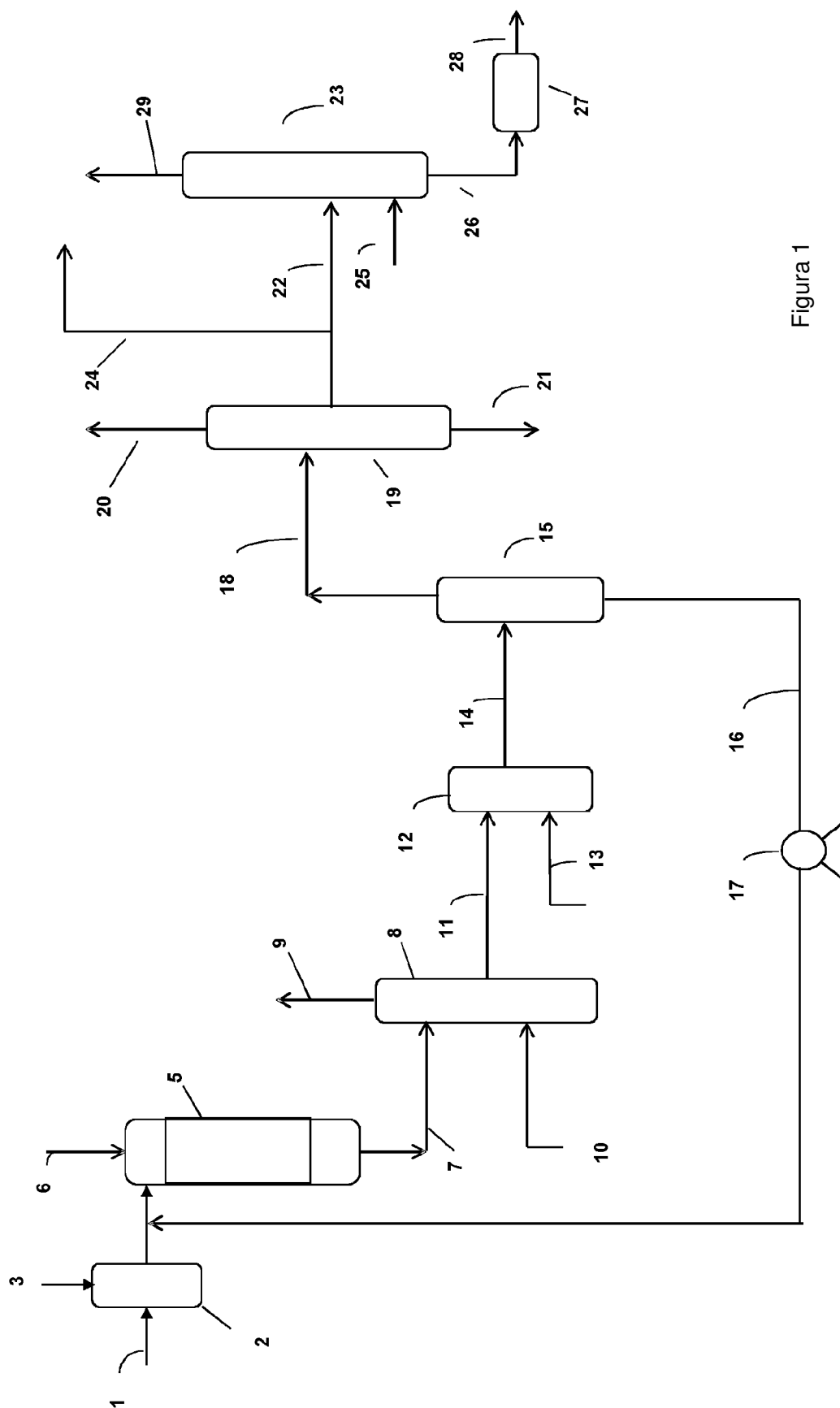


Figura 1

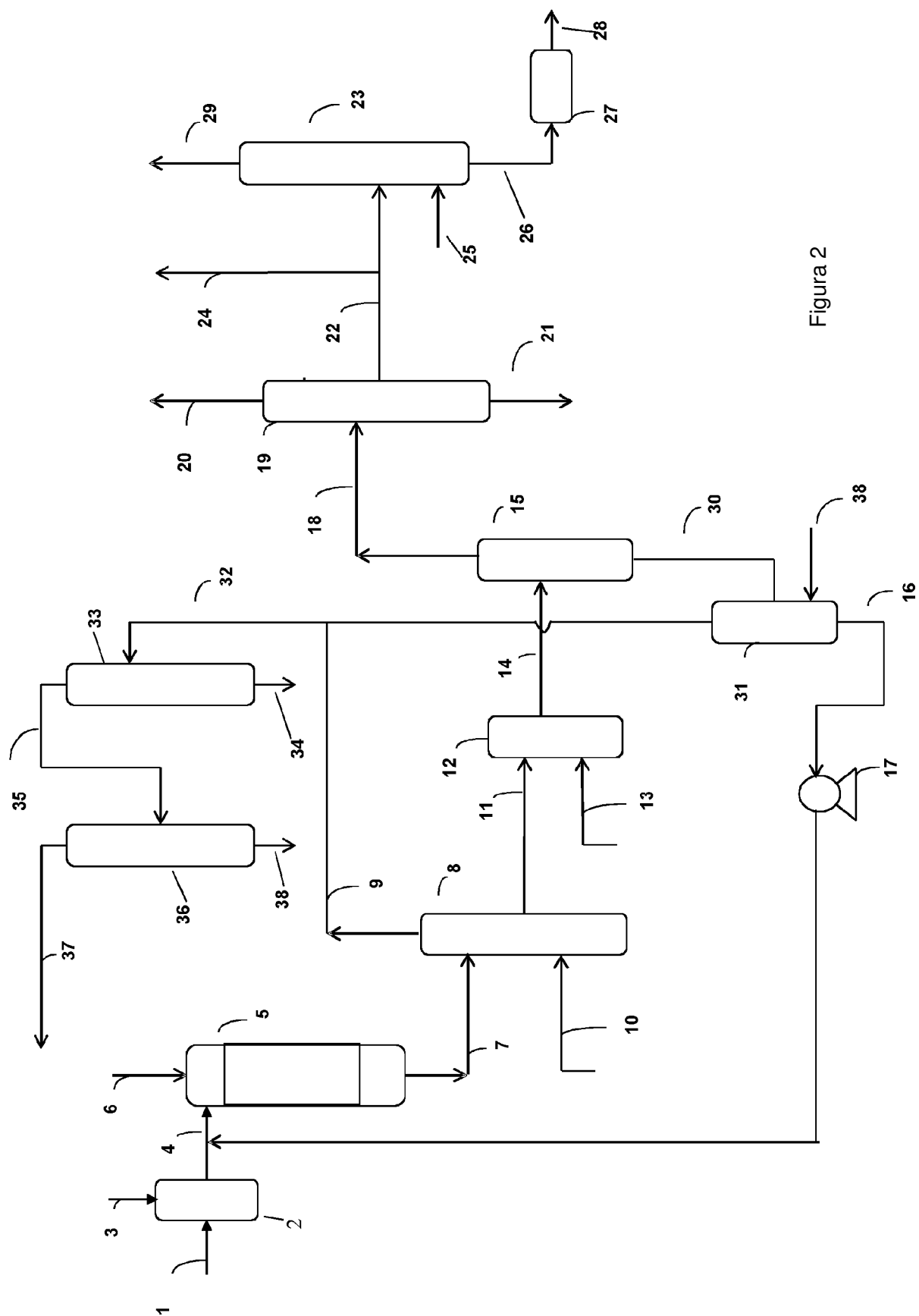


Figura 2