(11) Número de Publicação: **PT 1817274 E**

(51) Classificação Internacional:
C07C 253/22 (2007.10) ***C07C 253/34*** (2007.10)
C07C 255/53 (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2005.11.29**

(30) Prioridade(s): **2004.12.01 DE 102004058001 2005.11.15 DE 102005054362**

(43) Data de publicação do pedido: **2007.08.15**

(45) Data e BPI da concessão: **2009.03.27 100/2009**

(73) Titular(es):
ALZCHEM TROSTBERG GMBH
DR.-ALBERT-FRANK-STR. 32 83308 TROSTBERG **DE**

(72) Inventor(es):
JENS HILDEBRANDT **DE**
HANS-PETER KRIMMER **DE**
ROLAND MÖLLER **DE**
MARIO GOMEZ **DE**
KLAUS EINMAYR **DE**

(74) Mandatário:
ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE AMINO- OU HIDROXI-BENZONITRILOS**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

"Processo para a produção de amino- ou hidroxi-benzonitrilos"

Objecto do presente invento é um novo processo para a produção de amino- ou hidroxibenzonitrilos no qual é combinado uma etapa de síntese 1) com uma etapa de purificação 2).

Os amino- e hidroxibenzonitrilos são produtos pelos quais se observa um interesse cada vez maior, sendo especialmente os hidroxibenzonitrilos utilizados como produtos intermédios na produção de substâncias activas com efeito sobre as plantas.

Na produção de nitrilos aromáticos existem numerosas variantes diferentes, sendo que em relação aos amino- ou hidroxibenzonitrilos se salientava, até à data, a amonoxidação de metilarenos. A título de exemplo mencionemos aqui a publicação de patente alemã DE 2020866 e a patente francesa FR 2332261.

Usualmente, a produção de hidroxibenzonitrilos é realizada através de aminação de um alquil-hidroxibenzoato, seguida por uma reacção de desidratação. Da publicação de patente alemã DE 2020866 A1 consta um processo para a produção de 4-hidroxibenzonitrilo, no qual a reacção de amoníaco e 4-hidroxibenzoato de metilo é realizada em fase gasosa e na presença de um catalisador de ácido fosfórico aplicado num suporte, isto é, sob a forma de uma amonólise típica.

Uma reacção semelhante é descrita na patente FR 2332261, onde se utiliza no entanto, ao contrário do processo que acaba de ser mencionado, um catalisador que consiste em fosfato de boro dopado com um metal de transição. Um problema essencial neste tipo reaccional deve ser visto no facto de que o produto daí obtido, isto é, os compostos de hidroxibenzonitrilo, se solidificam durante a condensação, sendo desta maneira dificultada a separação do produto. Neste tipo de reacção são, além disso, formados subprodutos que se devem, por exemplo, da trimerização dos produtos obtidos,

dando s-triazina, o que ocorre especialmente a temperaturas mais altas. Uma outra reacção secundária dá-se sob a forma de hidrólise do 2-hidroxibenzonitrilo obtido, fornecendo a 2-hidroxibenzamida, o que é acelerado especialmente por quantidades de água que são libertadas no decurso da síntese do nitrilo. Esta hidrólise é reforçada pela presença de amoníaco.

Em comparação com os processos em leito fixo frequentemente utilizados, as reacções em leito fluidizado possuem a vantagem de que os catalisadores aí utilizados são, de longe, mais resistentes, uma vez que tendem menos para formar agregações e para a formação de canais. Estes inconvenientes em relação aos catalisadores podem também ser deduzidos da publicação de patente alemã citada e da patente francesa, dado que se servem de catalisadores que apresentam precisamente as propriedades negativas descritas.

Por esta razão foi, por exemplo, proposto na publicação de patente alemã DE 19520491 A1, um processo para a produção de amino- ou hidroxibenzonitrilos que se serve de catalisadores que apresentam uma elevada resistência à abrasão, podendo, por isso, ser utilizados especialmente no processo de leito fluidizado. Os catalisadores aí descritos apresentam uma elevada carga, o que torna possível um elevado rendimento de espaço/tempo e uma produção altamente económica dos nitrilos mencionados. Além disso, os catalisadores descritos nessa publicação de patente alemã distinguem-se por uma elevada selectividade.

Nos catalisadores de acordo com DE 19520491 A1 trata-se de catalisadores suportados em fosfato de boro tendo sido dopados com compostos de metais de transição dos grupos 5, 6, 12 ou 14 da tabela periódica dos elementos ou com combinações dos mesmos, e cuja superfície específica é, pelo menos, de 400 m^2/g.

É certo que foi possível obter, por meio destes catalisadores suportados, rendimentos e selectividades até 100% e que os catalisadores resistiam, além disso, a uma carga até 5 mol de produto de partida por kg de catalisador e hora. Contudo, a separação dos produtos desejados continua a criar problemas.

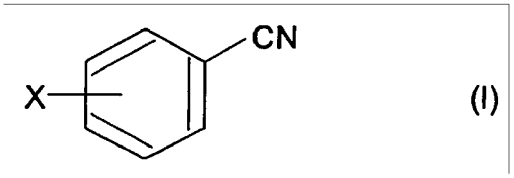
Desta maneira, estão a ser reforçadas as tentativas de melhorar o processo, sobretudo no sentido de simplificar a separação dos hidroxibenzonitrilos.

Neste contexto mencionemos, em especial, o pedido de patente internacional WO 01/96284, que descreve um processo para a separação de um composto do tipo dos hidroxibenzonitrilos, no qual os produtos finais são obtidos por meio de um processo de amidação/desidratação. Nas considerações aí realizadas, salienta-se sobretudo o 2-hidroxibenzonitrilo (2-cianofenol).

A separação descrita neste pedido de patente parte de um produto bruto que é obtido sob a forma de um sal de amónio a partir de uma corrente reaccional gasosa. Por esta razão, a etapa de purificação principal consiste em deslocar iões de amónio, o que é realizado sobretudo mediante um tratamento físico da corrente reaccional gasosa. No entanto é também possível o tratamento físico do sólido obtido anteriormente da corrente reaccional gasosa, através de liquidificação, ou o tratamento do sólido dissolvido. Proposto é também um tratamento químico do sólido, realizado na corrente reaccional gasosa liquidificada.

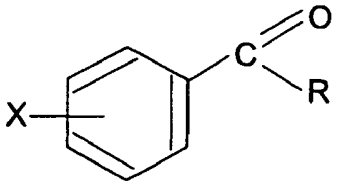
O que chama a atenção em todos os processos para a produção de amino- ou hidroxibenzonitrilos realizados até à data com fins comerciais, é o facto de que estes partem de ésteres ou que, caso se trate de ácidos, estes ácidos são primeiro convertidos em amidas de ácido, antes de se realizar a reacção que fornece os nitrilos. Uma vez que os ácidos, como materiais de partida, tendem para se decompor, sobretudo às temperaturas que na maioria dos casos são elevadas na fase gasosa, passou-se a utilizar os seus ésteres, o que, por sua vez, é inconveniente no que se refere à pureza dos produtos, devido aos álcoois e aos subprodutos aromáticos relacionados, então formados.

Partindo do estado da técnica e dos inconvenientes que este implica, o presente invento propôs-se resolver o problema de disponibilizar um processo para a produção de amino- ou hidroxibenzonitrilos de fórmula geral (I)



(I)

em que X representa, pelo menos, um grupo amino ou hidroxilo, no qual se realiza a reacção de um composto de ácido amino- ou hidroxibenzóico de fórmula geral (II)



(II)

em que R é igual a -OH ou $-NH_2$ e X possui o significado acima mencionado, com amoníaco na presença de um catalisador suportado contendo fósforo, a temperaturas entre os 250 e 500°C. Através da escolha de etapas de síntese ou do processo adequadas pretendia-se obter um produto bruto cuja forma assegurasse a purificação subsequente de forma rentável, devendo o produto final isolado apresentar um elevado grau de pureza. Pretendia-se, em particular, que fossem reduzidos, ou até mesmo eliminados, os subprodutos geralmente obtidos e que, não apenas o processo de síntese como também o processo de purificação, cumprissem requisitos do ponto de vista da protecção do ambiente, que os tornassem adicionalmente atraentes sob os pontos de vista económicos.

Este problema foi resolvido com um processo no qual a etapa de síntese 1) é realizada num(a mistura de um) gás reaccional e sem presença de um solvente orgânico e à qual se segue uma etapa de purificação 2) de, pelo menos, duas etapas, na qual se transforma 2.1) a mistura gasosa ou o produto reaccional sólido obtidos na etapa de síntese 1), numa suspensão aquosa contendo amónio e se realiza 2.2)a) a libertação do produto presente no sólido sob a forma de um sal de amónio, por meio de uma filtração sob adição de um ácido ou através de remoção de amoníaco e introdução subsequente do componente ácido, ou se realiza b) a libertação do produto presente no sólido sob a forma de um sal de amónio, através de uma destilação reactiva, ou se

realiza c) a libertação do produto presente no sólido sob a forma de um sal de amónio, através de uma separação a temperaturas de 0 a 100°C e na presença de um solvente orgânico.

O problema que o invento se tinha colocado foi resolvido, em especial, por o processo de acordo com o invento poder ser realizado, de longe, de maneira mais rentável e com custos mais baixos do que, por exemplo, outros processos semelhantes nos quais se transforma, primeiro, a amida de ácido obtida do respectivo ácido aminado ou hidroxílico com fosgénio, ao nitrilo. As concentrações de sal resultantes deste processo em maiores quantidades, são completamente evitadas ou fortemente reduzidas, sendo que os ácidos utilizados e não convertidos podem ser reciclados. Além disso, com o processo de acordo com o invento pode ser obtido um produto extremamente puro, que apresenta teores drasticamente reduzidos de fenol e álcoois, como subprodutos normalmente típicos.

Inesperadamente verificou-se, além de ser resolvido o problema que se tinha colocado, que, com o processo de acordo com o invento, se conseguia pela primeira vez ultrapassar o preconceito que se conhecia até à data do estado da técnica, isto é, a opinião de que os nitrilos aromáticos poderiam exclusivamente ser produzidos de maneira económica a partir dos seus ésteres de ácido correspondentes. Verificou-se, pois, que não só podem ser utilizados os ésteres que se utilizavam até à data devido à sua estabilidade térmica e melhor manuseabilidade. Como o presente invento demonstra, é também possível utilizar os ácidos aromáticos sob a forma aminada e hidroxilada, como compostos de partida também muitíssimo adequados. Como extremamente vantajoso mostrou-se ser, além da sua vantagem económica que se manifesta no seu preço nitidamente mais baixo, também o facto de que os álcoois usualmente contidos nos ésteres agora já não contaminam os produtos intermédios e finais e também já não necessitam de ser removidos. Sobretudo podem ser evitados outros subprodutos, originados, por exemplo, por uma indesejada cloração ou alquilação devido a vestígios de álcoois existentes.

Estas vantagens do novo processo, mas sobretudo o facto de se ter ultrapassado o preconceito de não se poder utilizar ácidos sob condições amonolíticas, como compostos de partida directos para a produção de amino- ou hidroxibenzonitrilos, não eram de esperar.

Como consta das informações dadas em relação à etapa de síntese 1), trata-se no processo de acordo com o invento, a este respeito, de uma típica amonólise. Esta, como etapa de síntese 1), como também a etapa de purificação 2), não ficam limitadas a determinados intervalos de temperatura, mas verificou-se ser favorável realizar a etapa de síntese 1) a temperaturas entre os 340 e 450°C, de particular preferência entre os 380 e 420°C.

Um factor essencial para que o processo combinado reivindicado tenha êxito, deve ser visto na utilização de catalisadores adequados. A este respeito chamamos em especial a atenção à publicação de patente alemã 19520491, na qual são descritos mais pormenorizadamente os catalisadores suportados em fosfato de boro dopados, também utilizados preferencialmente no presente processo de acordo com o invento.

Desta maneira, utiliza-se para o presente invento de um modo geral um catalisador suportado contendo fosfato, dopado com compostos de metais de transição dos grupos 5, 6, 12 e 14 da tabela periódica dos elementos ou com combinações dos mesmos e que apresenta uma superfície específica de, pelo menos, 300 m^2/g. De preferência pode também ser utilizado um catalisador suportado que tenha sido dopado adicionalmente com boro. Neste caso convém que a percentagem de fosfato de boro se encontre entre 0,01 e 15% em peso, devendo considerar-se percentagens entre 0,5 e 5% em peso, em cada um dos casos em relação ao peso do material de suporte, como particularmente adequadas.

No que se refere à produção de um catalisador suportado em fosfato de boro deste género, o presente invento não está sujeito a nenhuma restrição. Revelaram-se no entanto particularmente adequados catalisadores suportados produzidos através de um tratamento do material de suporte com soluções

aquosas com 0,01 a 15% em peso de ácido fosfórico, 0,01 a 15% em peso de ácido bórico e 0,01 a 5 % em peso de sais de metais de transição dos grupos 5, 6, 12 ou 14 da tabela periódica dos elementos ou com combinações de sais deste género. Estes sais dos metais de transição são dissolvidos superficialmente na solução previamente preparada e, a seguir, agitados durante cerca de 1 hora à temperatura ambiente. Para este efeito utilizam-se, de preferência, sais que consistem em catiões dos respectivos elementos e no anião borato, cloreto, fosfato ou sulfato. No entanto é também possível formar os sais com base nos aniões dos respectivos elementos e em amónio, como catião.

Como catiões preferidos para o catalisador suportado devem ser considerados catiões de vanádio, nióbio, tântalo, crómio, molibdénio, volfrâmio, cádmio, mercúrio, germânio, estanho, chumbo ou zinco, sendo mais uma vez evidente que também podem ser utilizadas combinações dos respectivos sais.

Às soluções desta maneira preparadas, com os respectivos catiões e aniões, são usualmente adicionados 20 a 80% em peso de um material de suporte, seleccionado do grupo que consiste em dióxido de silício, sílica gel, óxido de alumínio, óxido de titânio ou óxido de zircónio ou suas misturas. Convém que este material de suporte apresente uma superfície específica de, pelo menos, 400 m^2/g. A seguir, a água é removida por vaporização, o que também pode ser realizado sob vácuo, e o catalisador bruto obtido é seco, no máximo durante 3 horas a temperaturas entre os 100°C e 500°C, tendo-se revelado favorável fazer passar uma suave corrente de ar por cima. Como temperatura de secagem particularmente adequada revelou-se o intervalo entre os 140°C e 160°C. De acordo com o invento, o catalisador suportado desta maneira fabricável apresenta uma superfície específica superior a 400 m^2/g. Como particularmente convenientes devem ser consideradas superfícies específicas >500 m^2/g, >600 m^2/g e, em particular, 750 m^2/g. Convém que o diâmetro dos poros do catalisador suportado se encontre, de preferência, entre os 0,4 nm e 25 nm e, especialmente, entre os 0,5 nm e 15 nm.

No âmbito do presente invento deveria ser utilizada, em relação à etapa de síntese 1) propriamente dita dos amino- ou

hidroxibenzonitrilos, um(a mistura de) gás reaccional isento/a de oxigénio e/ou contendo preponderantemente amoníaco. Este/(esta mistura de) gás reaccional tem uma importância especial para o processo de acordo com o invento, uma vez que pode ser utilizado/a como inerte e/ou também assumir a função de um gás transportador.

Além disso, para a etapa de síntese 1), que é realizada exclusivamente em fase gasosa, pode ser uma vantagem se o composto de ácido amino- ou hidroxibenzóico for introduzido no/(na mistura de) gás reaccional e/ou no leito do catalisador, o que também pode ser realizado introduzindo-o para dentro ou aplicando-o em cima do catalisador por pulverização, o que o presente invento também considera. Os respectivos compostos de partida podem ser aplicados no catalisador, de preferência, sob a forma do ácido ou amida do ácido (solução aquosa de um sal de amónio), como massa fundida ou sob a forma de um sólido.

Como já foi mencionado expressamente, consegue-se realizar a etapa de síntese 1) do processo combinado de acordo com o invento, sem que haja, em fase gasosa, uma decomposição dos compostos de ácido utilizados, o que se deve possivelmente a um efeito estabilizador do gás de amoníaco utilizado, através do qual as tendências para a descarboxilação que se observam normalmente em caso de utilização de um ácido, são reprimidas ou até mesmo completamente evitadas. Não nos devemos esquecer que no processo de acordo com o presente invento, o produto se encontra apenas em fase gasosa quando sai do reactor, evitando-se desta maneira efeitos inconvenientes, como por exemplo reacções de trimerização. Deve também ser constatado que o produto obtenível na etapa de síntese 1) se apresenta normalmente sob a forma de um produto em flocos, escamoso de cor branca a castanha claro, que é fácil de obter e a sujeitar à etapa de purificação 2) de duas fases, que se segue.

Como temperaturas adequadas para a etapa de purificação 2) do processo de acordo com o invento revelou-se conveniente um intervalo entre os -20°C e 100°C, sendo que os intervalos entre 0°C e 60°C e, especialmente, entre 2°C e 7°C se

revelaram como sendo particularmente recomendáveis para determinadas variantes do processo.

Como já se sublinhou, convém certamente que o/(a mistura de) gás reaccional seja essencialmente isento/a de oxigénio, podendo no entanto ser necessário realizar a etapa de purificação 2), adicionalmente, numa atmosfera de um gás inerte, neste caso de preferência numa atmosfera de azoto, para evitar eventuais perturbações.

No que se refere à etapa de purificação 2), deve-se ter sempre presente que é essencial para o invento que a mistura gasosa obtida primeiro na etapa de síntese 1), seja transformada numa suspensão aquosa contendo amónio. Para este efeito, o presente invento recomenda a aplicação de um arrefecimento brusco (*quenching*), que se realiza de preferência com água ou com água amoniacal. A água amoniacal, que é evidentemente de natureza básica, aplica-se quando se pretende sujeitar um produto ao arrefecimento que está presente sob a forma de um sólido.

Para se obter para a etapa de purificação 2.2 realmente uma suspensão, é recomendável arrefecer primeiro os produtos obtidos na etapa de síntese 1) e, a seguir, retomar o sólido obtido em água amoniacal.

Independentemente da questão de se obter, ou não, a suspensão aquosa básica por meio de um arrefecimento brusco ou através de arrefecimento e o retomar subsequente em água amoniacal, a qualidade do produto no âmbito do processo reivindicado pode requerer que seja preparada uma suspensão aquosa básica de elevada concentração, na qual os subprodutos estão presentes sob a forma dissolvida.

Pois a partir destas suspensões podem ser separados o produto final e os subprodutos de maneira particularmente eficiente e pouco complicada, dado que os respectivos grupos de produtos já estão presentes em diferentes estados de agregação.

O último passo parcial da etapa de purificação 2) consiste em libertar da suspensão aquosa básica obtida na

etapa de síntese 2.1), o produto existente no sólido. Para esta libertação, o processo de acordo com o invento prevê condições ácidas, obtendo-se desta maneira o produto existente de preferência no sólido sob a forma de um sal de amónio, sob a forma pura.

De acordo com o invento são possíveis três variantes em relação a esta libertação, as quais, se necessário, podem também ser combinadas.

A variante 1 consiste em realizar a libertação por meio de uma filtração e sob adição de um ácido ou então, alternativamente, através de remoção de amoníaco e introdução subsequente do componente ácido. Para assegurar as condições ácidas é recomendável a adição de um ácido, tendo-se revelado ácidos minerais e, especialmente, ácido clorídrico, como particularmente adequados para este fim. No entanto é também possível a introdução de um gás ácido, como por exemplo CO_2. Em função do produto ou de sua pureza desejados podem seguir-se ainda, finalmente, pelo menos uma etapa de lavagem assim como, pelo menos, uma etapa de secagem.

A segunda variante para a libertação do produto sob condições ácidas consiste na realização de uma destilação reactiva. Neste caso é usualmente, primeiro, libertado e separado o amónio ligado, sob a forma de amoníaco, obtendo-se desta maneira, finalmente, o produto sob a forma pura.

Como terceira alternativa para a libertação do produto existente de preferência no sólido sob a forma de um sal de amónio, propõe-se a separação num intervalo de temperaturas relativamente largo entre os 0 e 100°C. Neste tipo de tratamento da suspensão contendo o produto recomenda-se, em especial, um intervalo de temperaturas que se encontra entre os 20°C e 80°C, também podendo ser adequadas, neste caso, condições de vácuo. Intervalos de pressão entre 0,1 mbar e 1 bar e, especialmente, entre 500 mbar e 800 mbar, devem ser considerados como sendo particularmente preferidos. Esta separação essencialmente térmica pode também ser realizada na presença de um solvente orgânico, como por exemplo DMF. Esta última alternativa mencionada é a única excepção na qual se utiliza um solvente orgânico no processo reivindicado.

Como força motriz para esta separação pode ser considerada a pressão de solvatação, que ocorre de um modo geral em tratamentos térmicos de soluções orgânicas. Nestes casos são recomendáveis intervalos de temperatura entre os 20 e 80°C e pressões entre 1 mbar e 1 bar.

Sob estas condições é obtida uma solução transparente, como fracção leve que é separada, e uma segunda fracção que contém o nitrilo procurado, dissolvido no solvente.

Com o processo de acordo com o invento, consistindo na etapa de síntese 1) e na etapa de purificação 2), podem ser obtidos especialmente benzonitrilos com substituintes desprotonáveis, dos quais são representantes, por exemplo, os grupos hidroxi, salientando-se sobretudo o 2-hidroxi-benzonitrilo e o 4-hidroxibenzonitrilo, mas também o 2,4-di-hidroxibenzonitrilo. Estes produtos distinguem-se por uma qualidade singular do produto, uma vez que praticamente não apresentam nenhumas contaminações através de solventes orgânicos e subprodutos alquilados, o que se deve particularmente ao facto de serem obteníveis através de uma amonólise directa a partir dos seus ácidos. Os produtos são, desta maneira, tipicamente amino- e hidroxibenzonitrilos isentos de solventes. Outras vantagens do processo de acordo com o invento devem ser vistas no facto de que se utilizam em cada um dos casos as matérias-primas mais económicas e que os elevados rendimentos já mencionados são geralmente obtidos devido às perdas muito baixas provocadas pela descarboxilação. O amoníaco aplicado é aproveitado de forma eficiente devido a taxas de segregação relativamente baixas, juntamente com uma formação reduzida de CO_2. Uma vez que se evita uma cisão ácida dos sais, através da gestão especial do processo, a aplicação do processo proposto, à escala industrial, não requer materiais especiais, sendo de um modo geral possível utilizar materiais pouco dispendiosos. Acresce que são evitadas águas residuais contendo cloreto e que a quantidade total de águas residuais pode nitidamente ser reduzida devido à gestão especial do processo.

Os exemplos que se seguem evidenciam as vantagens do processo de acordo com o invento.

Exemplos

Síntese e purificação de 2-hidroxibenzonitrilo

1) Etapa de síntese

Para a síntese a seguir descrita utilizou-se um catalisador suportado em fosfato de boro, obtido com o processo seguinte:

5,88 g de ácido ortofosfórico a 85% e 3,33 g de ácido bórico a 99,8% foram dissolvidos em 500 g de água destilada. A seguir à dissolução adicional de 3,6 g de sulfato de zinco, esta solução foi agitada durante uma hora à temperatura ambiente e foram adicionados , a seguir, 500 g de sílica gel cuja superfície era >400 m^2/g; o diâmetro dos poros do sílica gel era entre os 0,4 nm e 25 nm. A seguir, a mistura foi concentrada até à secura a 60°C e sob uma pressão reduzida e, finalmente, aquecida durante três horas a 150°C, fazendo passar uma suave corrente de ar por cima. Após o arrefecimento, o catalisador suportado desta maneira obtido pôde ser utilizado de maneira descrita a seguir.

No reactor foram colocados 50 ml do catalisador suportado em fosfato de boro, dopado com zinco. A seguir foram introduzidos no espaço de topo isento de oxigénio, a temperaturas de 340°C, 2,1 mol/h de gás de amoníaco e 350 mmol de ácido 2-hidroxibenzóico com uma velocidade de 70 mmol/h. A corrente de gás que saía foi arrefecida num condensador, separando-se desta maneira o produto reaccional sob a forma de um sólido branco em flocos.

2) Etapa de purificação

Num recipiente foram colocados 500 g de um produto bruto obtido de acordo com a etapa de síntese 1) e misturados com 1500 ml de amoníaco aquoso (sob a forma de uma solução a 32%) e, a seguir, agitou-se durante 60 minutos à temperatura ambiente.

A suspensão básica obtida através deste processo de arrefecimento brusco foi passada por um filtro de sucção e o bolo de filtração foi duas vezes lavado, cada uma das vezes

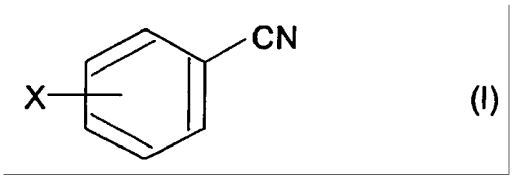
com 187,5 ml de água amoniacal a 32%. A seguir, o bolo de filtração foi seco por aspiração durante 20 minutos e foram-lhe adicionados 1250 ml de HCl a 15%. A suspensão foi agitada, sob estas condições ácidas, durante 45 minutos à temperatura ambiente, o sólido foi separado através de um filtro de sucção e duas vezes lavado, cada uma das vezes com 187,5 ml de HCl a 15%. A seguir, o sólido foi seco e foram-lhe adicionados 360 ml de água desmineralizada, foi agitado durante 15 minutos e separado por aspiração. O sólido desta maneira obtido foi seco durante a noite a 50°C sob vácuo.

Através do processo de síntese e da etapa de purificação subsequente foi obtido 2-hidroxibenzonitrilo em rendimentos de 75% do valor teórico, com uma pureza de 98,9%.

Lisboa, 2009-05-18

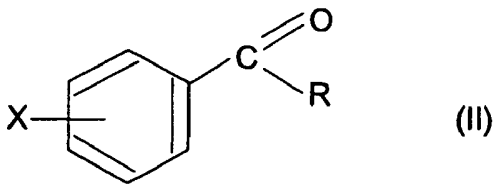
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de amino- e hidroxi-benzonitrilos de fórmula geral (I)



(I)

em que X representa pelo menos um grupo amino ou hidroxilo, através de reacção de um ácido amino- ou hidroxi-benzóico de fórmula geral (II)



(II)

em que R = OH ou NH_2 e X possui o significado acima mencionado, com amoníaco na presença de um catalisador suportado contendo fósforo, a temperaturas entre 250 e 500°C, caracterizado por a etapa de síntese 1) ser realizada num(a mistura de um) gás reaccional e sem participação de um solvente orgânico e se seguir uma etapa de purificação 2) de pelo menos duas etapas, na qual 2.1) a mistura gasosa ou o produto reaccional sólido obtidos na etapa de síntese 1) é convertida numa suspensão aquosa contendo amónio e 2.2)

a) se realiza a libertação do produto presente no sólido sob a forma de um sal de amónio, por meio de uma filtração sob adição de um ácido ou através de remoção de amoníaco e introdução subsequente do componente ácido, ou

b) se realiza a libertação do produto presente no sólido sob a forma de um sal de amónio, através de uma destilação reactiva, ou

c) se realiza a libertação do produto presente no sólido sob a forma de um sal de amónio, através de uma separação a temperaturas de 0 a 100°C e na presença de um solvente orgânico.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o processo ser realizado a temperaturas entre 340 e 450°C.

3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o catalisador ter sido dopado com compostos de metais de transição dos grupos 5, 6, 12 e 14 da tabela periódica dos elementos ou com combinações dos mesmos, e a sua superfície específica ser pelo menos de 300 m^2/g.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser utilizado um catalisador suportado que tenha sido dopado adicionalmente com boro.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ser utilizado um catalisador suportado em fosfato de boro, produzido através de um tratamento do material de suporte com soluções aquosas com 0,01 a 15% em peso de ácido fosfórico, 0,01 a 15% em peso de ácido bórico e 0,01 a 5% em peso de sais de metais de transição dos grupos 5, 6, 12 ou 14 da tabela periódica dos elementos ou com combinações de tais sais.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por o material de suporte consistir em dióxido de silício, sílica gel, óxido de alumínio, óxido de titânio ou óxido de zircónio ou suas misturas.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por terem sido aplicados sais dos elementos vanádio, nióbio, tântalo, crómio, molibdénio, volfrâmio, cádmio, mercúrio, germânio, estanho, chumbo ou zinco, ou combinações destes sais.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por os sais consistirem em catiões dos respectivos elementos e no anião borato, cloreto, fosfato ou sulfato.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por os sais consistirem em aniões dos respectivos elementos e em amónio como catião.

10. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por a superfície específica do catalisador suportado dopado ser >400 m^2/g.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por o catalisador suportado dopado com base em fosfato de boro possuir um diâmetro dos poros entre 0,4 e 25 nm.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado por o catalisador suportado dopado ter sido seco até 3 horas a temperaturas entre 100 e 500°C.

13. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado por o (mistura de) gás reaccional ser isento de oxigénio e conter amoníaco.

14. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado por o ácido amino- ou hidroxi-benzóico ser introduzido no (mistura de) gás reaccional e/ou no leito do catalisador, o que é realizado preferivelmente sob a forma de uma massa fundida, de um sólido ou de uma solução aquosa do sal de amónio.

15. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado por a etapa de purificação 2) ser realizada a temperaturas entre -20°C e 100°C.

16. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado por a etapa de purificação 2) ser realizada sob a atmosfera de um gás inerte.

17. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado por se obter a suspensão aquosa contendo amónio, na etapa de purificação 2), por meio de um arrefecimento brusco realizado com água ou com água amoniacal.

18. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado por se obter a suspensão aquosa contendo amónio, na etapa de purificação 2), através de arrefecimento do produto obtido na etapa de síntese 1) e uma retoma subsequente em água amoniacal.

19. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado por a suspensão aquosa contendo amónio estar presente sob uma forma de elevada concentração e conter os subprodutos sob a forma dissolvida.

20. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado por as condições ácidas serem ajustadas através da adição de um ácido ou pela introdução de um gás ácido.

21. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado por serem realizadas finalmente pelo menos uma etapa de lavagem e pelo menos uma etapa de secagem.

Lisboa, 2009-05-18

RESUMO

"Processo para a produção de amino- ou hidroxi-benzonitrilos"

É reivindicado um processo para a produção de amino- ou hidroxibenzonitrilos no qual, no âmbito de uma amonólise, os respectivos compostos de ácido amino- ou hidroxibenzóico são reagidos com amoníaco na presença de um catalisador suportado contendo fosfato, a temperaturas entre os 250°C e 500°C. A etapa de síntese propriamente dita é realizada num(a mistura de) gás reaccional, sem presença de um solvente orgânico, seguindo-se uma etapa de purificação de, pelo menos, 2 fases. Neste caso transforma-se em primeiro lugar a mistura gasosa obtida na etapa de síntese, numa suspensão básica aquosa e, a seguir, é libertado desta suspensão o produto contido no sólido. A vantagem principal deste processo combinado deve ser vista no facto de não se partir de ésteres, pelo que os produtos obtidos são isentos dos subprodutos habituais, ao contrário dos processos que se usam tradicionalmente, o que conduz a uma elevada pureza dos produtos. Além disso, o processo reivindicado pode ser realizado de uma maneira extremamente económica, uma vez que o produto final e os subprodutos estão presentes em estados de agregação diferentes na suspensão utilizada, podendo por isso ser facilmente separados um dos outros. Desta maneira são obtidos benzonitrilos contendo grupos amino ou hidroxilo, isentos de solvente, com elevado rendimento e uma qualidade nitidamente melhor do produto.