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

(11) **PI 0713339-1 B1**

(22) Data do Depósito: 14/03/2007

(45) Data de Concessão: 12/07/2016

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE ANIDRIDOS CARBOXÍLICOS INSATURADOS

(51) Int.Cl.: C07C 57/04

(30) Prioridade Unionista: 23/06/2006 DE 102006029320.7

(73) Titular(es): EVONIK RÖHM GMBH

(72) Inventor(es): DIRK BRÖLL, HERMANN SIEGERT

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE ANIDRIDOS CARBOXÍLICOS INSATURADOS".**

A presente invenção refere-se a um processo de preparação contínua de anidridos carboxílicos insaturados, em particular a reação de um ácido carboxílico insaturado com um anidrido carboxílico alifático de baixo peso molecular.

O documento DE-A-3510035 descreve um processo de preparação contínua de anidridos carboxílicos insaturados através da reação de transanidridização de anidrido acético com um ácido carboxílico insaturado na parte central de uma coluna de destilação. Para obter completa conversão, o anidrido acético é usado em um excesso de 0,1 a 0,5 mol por mol de ácido acético e o anidrido acético é obtido no topo da coluna, ou seja, não é obtido ácido acético puro.

Em adição, o produto é formado contaminado pelo catalisador, que tem então que ser removido em uma etapa de processo posterior.

O documento US-A-4.857.239 descreve um processo de preparação de anidrido metacrílico, no qual a razão molar de ácido metacrílico para anidrido acético é de 2,1 a 3 e é adicionado um inibidor de polimerização na coluna de destilação. De acordo com os exemplos, o processo é em batelada. Uma desvantagem adicional é que o reagente usado em excesso é obtido sem uso.

O documento US-A-2003/001827 descreve um processo em batelada para preparação de anidrido metacrílico, no qual a razão molar inicial de ácido metacrílico para anidrido acético é preferencialmente de 9 para 11. O ácido acético formado é imediatamente removido e o conteúdo do reator liberado é diluído com anidrido acético. Para evitar a polimerização, são adicionados inibidores no reator e na coluna. Um grande número de subprodutos é formado, e não pode ser completamente removido.

É desse modo um objeto da invenção fornecer um processo aperfeiçoado de preparação contínua de anidridos carboxílicos insaturados, no qual é evitado um excesso estequiométrico de um dos reagentes, mas é,

no entanto, obtida completa conversão dos reagentes e, ao mesmo tempo, o anidrido insaturado e o ácido carboxílico formados são obtidos com alta pureza. Em adição, a polimerização deveria ser largamente evitada em todas as regiões e o rendimento espaço-tempo da reação deveria ser aumentado.

A invenção fornece um processo de preparação contínua de anidridos carboxílicos insaturados de fórmula geral I

R-C(O)-O-C(O)-R (I)

na qual R é um radical orgânico insaturado tendo 2 a 12 átomos de carbono através de transanidridização de um anidrido carboxílico insaturado de fórmula geral (II)

R-COOH (II)

na qual R é conforme definido acima

em uma coluna de retificação tendo região superior, central e inferior, caracterizada pelo fato

a) de ser inicialmente carregado um óleo de fervura inerte no fundo da coluna,

b) dos reagentes serem alimentados em uma região de reação em razões estequiométricas,

c) do ácido carboxílico formado como subproduto ser removido no topo da coluna,

d) dos reagentes não convertidos serem reciclados na região de reação e

e) do produto de fórmula I ser obtido via uma retirada lateral, preferencialmente entre a região central e inferior da coluna.

Essas características técnicas faz com que se obtenha completa conversão dos reagentes e simultaneamente uma alta pureza dos produtos, e substancial prevenção de polimerização em todas as regiões, uma vez que, dentre outras razões, são excluídos os longos tempos de residência do anidrido insaturado formado no fundo da coluna.

Ácidos carboxílicos adequados para o processo de acordo com a invenção têm um radical orgânico insaturado tendo 2 a 12, preferencialmente 2 a 6, mais preferencialmente 2 a 4 átomos de carbono. Grupos al-

quenila adequados são o grupo vinila, alila, 2-metil-2-propenila, 2-butenila, 2-pentenila, 2-decenila, 1-undecila e 9,12-octadecadienila. É dada preferência particular ao grupo vinila e ao grupo alila.

Ácidos carboxílicos particularmente preferidos incluem os ácido (met)acrílicos. O termo ácidos (met)acrílicos é conhecido no campo técnico, e é entendido referir-se não apenas ao ácido acrílico e ao ácido metacrílico, mas também aos derivados desses ácidos. Esses derivados incluem ácido β-metilacrílico (ácido butenóico, ácido crotônico), ácido α,β-dimetilacrílico, ácido β-etilacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido 1-(trifluormetil)acrílico e ácido β,β-dimetilacrílico.

É dada preferência ao ácido acrílico (ácido propenóico) e ao ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenóico).

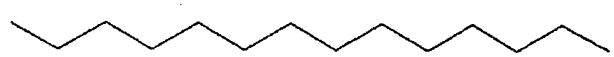
Anidridos carboxílicos adequados para o processo de acordo com a invenção são igualmente conhecidos no campo técnico. Os compostos preferidos têm a fórmula geral III R'-C(O)-O-C(O)-R' (III) na qual R' é um radical C_1- a C_4-alquila. É dada preferência ao uso do anidrido acético.

Para o processo de acordo com a invenção, o óleo de ebulição usado é uma substância inerte de alto ponto de ebulição que é termicamente estável por um longo período e tem um ponto de ebulição mais alto dos que os pontos de ebulição dos componentes envolvidos na reação, a fim de assegurar a remoção por destilação do anidrido de ácido formado sem polimerização. O ponto de ebulição do óleo em ebulição não deveria ser, no entanto, também muito alto, a fim de reduzir a tensão térmica sobre o anidrido de ácido formado.

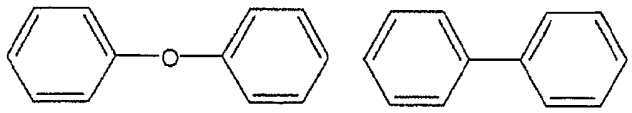
Em geral, a temperatura de ebulição do óleo de ebulição a pressão padrão (101,3 Pa (1013 mbar)) é de 200 a 400°C, especialmente de 240 a 290°C.

Óleos de ebulição adequados incluem parafinas de cadeia longa não ramificadas tendo 12 a 20 átomos de carbono, compostos aromáticos tais como Difila (mistura eutética de 75% de óxido de bifenila e 25% de bifenila), fenóis substituídos por alquila ou compostos de naftaleno, sulfolano (1,1-dióxido de hidrotiofeno) ou misturas dos mesmos.

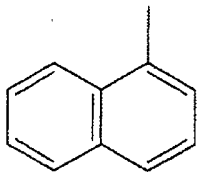
Exemplos adequados são os óleos de ebulição mostrados abaixo:



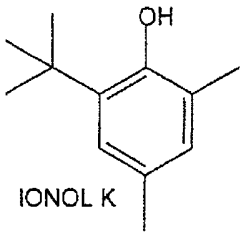
n-parafina C14



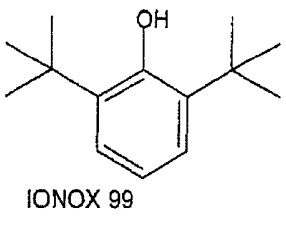
75% Óxido de bifenila + 25% Bifenila = Difenila



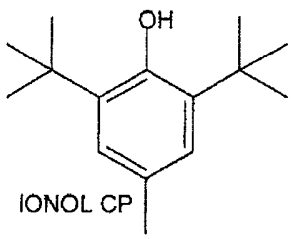
1-metilnaftaleno



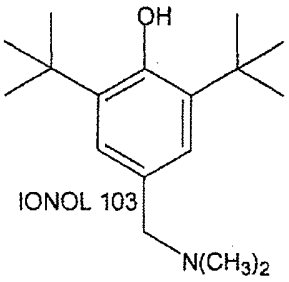
IONOL K



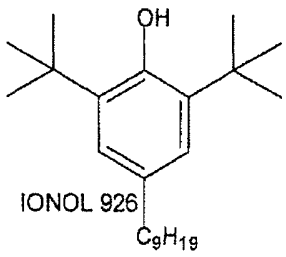
IONOX 99



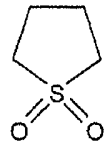
IONOL CP



IONOL 103



IONOL 926



sulfolano

É dada preferência particular ao uso de 2,6-di-terc-butil-para-cresol, 2,6-di-terc-butilfenol, sulfolano, Difila ou misturas dos mesmos, preferência muito particular para o sulfolano.

De acordo com a invenção, entende-se que a razão estequiométrica significa uma razão molar de 1,9 a 2,1:1 de ácido carboxílico para anidrido carboxílico.

Para a reação de transanidridização de acordo com a presente invenção, pode ser usada qualquer coluna de retificação que tenha 5 a 15 estágios de separação cada, na região superior, central e inferior. O número de estágios de separação é preferencialmente de 10 a 15 na região superior e de 8 a 13 na região central e inferior. Na presente invenção, o número de estágios de separação refere-se ao número de bandejas em uma coluna de bandejas multiplicado pela eficiência da bandeja, ou o número de pratos teóricos no caso de uma coluna de recheio estruturado ou em uma coluna com

recheio randômico.

Exemplos de colunas de retificação com bandejas incluem bandejas com borbulhadores, bandejas com peneiras, bandejas de túnel coberto, bandejas valvuladas, bandejas ranhuradas, bandejas com peneiras ranhuradas, bandejas com borbulhadores e peneiras, bandejas a jato, bandejas centrífugas; e, para uma coluna de retificação com recheio randômicos, aqueles tais como anéis de Raschig, anéis de Lessing, Anéis de Pall, celas de Berl, celas de Intalox; e, para uma coluna de retificação com recheios estruturados; aqueles tais como Mellapak (Sulzer), Rombopak e (Kühni), Montz-Pak (Montz) e recheios estruturados com bolsas de catalisador, por exemplo, Katapak (Sulzer).

Uma coluna de retificação com combinações de regiões de bandejas, de regiões de recheios randômicos e/ou de regiões de recheios estruturados pode igualmente ser usada.

É dada preferência ao uso de uma coluna de retificação com recheios randômicos e/ou recheios estruturados para as 3 regiões.

A coluna de retificação pode ser fabricada a partir de qualquer material adequado para este propósito. Isto inclui aço inoxidável e materiais inertes.

O aparelho tem pelo menos uma região, referida daqui por diante como região de reação, na qual é preferencialmente colocado pelo menos um catalisador. Este reator pode estar dentro e/ou fora da coluna de retificação. Entretanto, este reator é preferencialmente disposto fora da coluna de retificação em uma região separada, sendo uma dessas modalidades preferidas ilustradas em detalhe na Figura 1.

A reação é preferencialmente realizada em temperaturas na faixa de 30 a 120°C, mais preferencialmente a de 40 a 100°C, em particular de 50 a 80°C. A temperatura de reação depende da pressão do sistema estabelecida. No caso de um arranjo do reator dentro da coluna, a reação é preferencialmente realizada na faixa de pressão de 0,5 a 10 Pa (5 a 100 mbar) (absoluta), em particular de 1 a 5 Pa (10 a 50 mbar) (absoluta) e mais preferencialmente a de 2 a 4 Pa (de 20 a 40 mbar) (absoluta).

Se o reator estiver fora da coluna, podem ser selecionadas condições de pressão e temperatura diferentes daquelas na coluna. Isto tem a vantagem de que os parâmetros de reação do reator possam ser ajustados independentemente das condições de operação na coluna.

O tempo de reação da transanidridização depende da temperatura de reação; do tempo de residência no reator em passo único é preferencialmente de 0,5 a 15 minutos e mais preferencialmente de 1 a 5 minutos.

Na preparação de anidrido (met)acrílico a partir de anidrido acético, a temperatura de reação é preferencialmente de 40 a 100°C, mais preferencialmente de 50 a 90°C e na máxima preferência de 70 a 85°C.

Em adição aos reagentes, a mistura reacional pode compreender outros constituintes, por exemplo, solventes, catalisadores e inibidores de polimerização.

É dada preferência ao uso de catalisadores heterogêneos na região de reação. Catalisadores heterogêneos são catalisadores ácidos de leito fixo, especialmente trocadores de íons ácidos.

Os trocadores de íons ácidos particularmente adequados incluem, em particular, resinas de troca catiônica tais como polímeros de estireno-divinilbenzeno contendo ácido. Resinas de troca catiônica adequadas podem ser obtidas da Rohm & Haas sob o nome comercial de Amberlyst®, da Dow sob o nome comercial de Dowex® e da Lanxess sob o nome comercial de Lewatit®.

A quantidade de catalisador em I é preferencialmente de 1/10 até 2 vezes, mais preferencialmente de 1/5 a 1/2 vezes, a quantidade de anidrido carboxílico insaturado recém-formado a ser produzido em l/h.

Os inibidores de polimerização usáveis com preferência incluem 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecila, fenotiazina, hidroquinona, hidroquinona monometil éter, 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinooxil (TEMPOL), 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, fenilenodiaminas para-substituídas, por exemplo, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, 1,4-benzoquinona, 2,6-di-terc-butil-alfa-(dimetilamino)-p-cresol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, ou msituras de dois ou mais

desses estabilizantes. Preferência muito particular é dada a fenotiazina.

O inibidor pode ser dosado a jusante da alimentação do reator e/ou na coluna de retificação, preferencialmente no topo da mesma.

De acordo com a invenção, a transanidridização é efetuada em um aparelho, no qual as correntes de alimentação dos reagentes são introduzidas na região de reação da coluna de retificação com a corrente de circulação do reator que é predominantemente de reagentes não convertidos e um intermediário de fórmula R-C(O)-O-C(O)-R' onde R e R' são cada um conforme definido acima. O óleo de ebulição inerte mencionado acima encontra-se presente no fundo da coluna, a fim de evitar longos tempos de residência do produto alvo que é propenso a polimerização. O anidrido carboxílico insaturado como o produto alvo é removido preferencialmente na forma gasosa entre a região central e inferior, enquanto que o ácido carboxílico recém-formado é removido no topo da colun0a como o componente de reação de ebulição mais baixa. Os reagentes não convertidos e os intermediários formados são reciclados na região de reação, por exemplo, por meio de uma bomba.

Componentes de alta ebulição tais como os inibidores adicionados podem ser descarregados do fundo através de métodos usuais, por exemplo, por meio de um evaporador de filme delgado ou de um aparelho que realize funções similares, as substâncias a serem evaporadas são recicladas na coluna de retificação e os componentes de alta ebulição não evaporados são descarregados.

Se for usado um catalisador, ele pode ser colocado em cada região da coluna de retificação, preferencialmente na região central.

Em adição, o catalisador pode ser colocado em uma região separada de aparelho, na região de reação ou reator, sendo esta região conectada a outras regiões do aparelho. Este arranjo separado da região do catalisador é preferida, e os reagentes podem ser passados constantemente através da região do catalisador. Isto forma continuamente o anidrido carboxílico insaturado, por exemplo, anidrido (met)acrílico, e o ácido carboxílico recém-formado, por exemplo, o ácido acético.

Uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção é mostrada esquematicamente na figura 1.

As correntes de alimentação de ácido (met)acrílico (=(M)AA) e anidrido acético (=Ac_2O) são alimentadas a um reator (3) posicionado fora da coluna de retificação (2) com a corrente de circulação (1) que consiste predominantemente nos reagentes não convertidos e no intermediário de (met)acrilato de acetila formado.

A temperatura dos reagentes pode ser ajustada por meio de um trocador de calor (4) na alimentação.

O reator é preferencialmente um reator de tubo de fluxo que contém um catalisador de leito fixo.

A corrente de saída do reator (5) é alimentada na coluna de retificação (2), preferencialmente abaixo da corrente de refluxo da região superior (2a) da coluna. Na coluna (2) ocorrem primeiramente a reação adicional e em segundo lugar a separação dos componentes. Para evitar a polimerização, o inibidor é preferencialmente dosado no topo da coluna.

Na região superior (2a), o ácido acético de baixa ebulição é removido dos refervedores centrais (reagentes, intermediário) e removidos no topo. Na região central (2b) da coluna, ocorre a separação dos refervedores centrais de anidrido (met)acrílico (=(M) AAH), sendo o (M)AAH preferencialmente removido na forma gasosa entre a parte central e inferior. Na região inferior (2c) da coluna, o (M)AAH é separado do óleo de ebulição (6) presente no fundo. Componentes de alta ebulição presentes no fundo podem ser descarregados através de métodos usuais (7), por exemplo, por meio de um reator de filme delgado ou de um aparelho que realize funções similares, as substâncias evaporantes são recicladas na coluna de retificação e os componentes de alta ebulição não evaporados são descarregados.

A corrente líquida resultante da região superior (2a) é removida completamente da coluna e alimentada ao reator como a corrente de circulação (1) juntamente com as correntes de alimentação.

A presente invenção será ilustrada em detalhe daqui por diante com referência aos exemplos.

Exemplo 1: Preparação de anidrido metacrílico

Para a preparação de anidrido metacrílico através da reação de ácido metacrílico e anidrido acético, foi montada uma planta de teste de acordo com a Figura 1. A coluna de retificação (2) tinha um total de aproximadamente 35 estágios de separação (15 na região superior(2a), 12 na região central (2b) e 8 na região inferior 2c)). Com as peças de conexão e o fundo, esta coluna tinha 5,5 m de altura, tinha um diâmetro interno de 100 mm e estava equipada com recheios Sulzer CY (região 2a e 2b) e recheios Montz BSH 400 (região 2c). O inibidor de polimerização usado foi a fenotiazina. A pressão no topo da coluna era de 2 Pa (20 mbar). Sob condições de estado estacionário, foi estabelecido um perfil de temperatura de 164°C (fundo) a 23°C (topo da coluna). As descargas de ácido acético no topo da coluna e anidrido metacrílico na retirada lateral (entre a região 2b e 2c) e a saída de vapor de aquecimento do fundo do evaporador foram controlados pelo ajuste de temperaturas adequadas nas regiões particulares.

Na região da coluna de retificação, foram usados 6 kg de sulfolano como óleo de ebulição (6). O evaporador usado foi um evaporador de filme descendente.

A reação foi realizada no reator externo (3). O catalisador no estado sólido heterogêneo usado foi 450 ml de trocador iônico Lewatit K2431 da Lanxess. A temperatura de reação foi de 76°C. A corrente de circulação (10 vindo da coluna, aproximadamente 16 kg/h, que consistia principalmente nos reagentes não convertidos e no intermediário de metacrilato de acetila, retornou ao reator com a nova alimentação de ácido metacrílico e anidrido acético.

1750 kg/h de anidrido acético e 2951 g/h de ácido metacrílico novos foram dosados continuamente.

No topo da coluna, foram obtidos 2038 kg/h de ácido acético. Na retirada da corrente lateral, 2616 g/h de anidrido metacrílico foram removidos com uma pureza 99,7% (análise por cromatografia gasosa). O rendimento de anidrido metacrílico baseado em anidrido acético usado e ácido metacrílico usado foi de 99%.

Exemplo 2: Preparação de anidrido acrílico

Para a preparação de anidrido acrílico pela reação de ácido acrílico e anidrido acético, foi usada a mesma planta de teste conforme ilustrada no Exemplo 1.

A pressão no topo da coluna, a temperatura de reação e a corrente de circulação foram virtualmente idênticas aos valores relatados no Exemplo 1. Foram igualmente usados o mesmo arranjo do reator, o mesmo inibidor de polimerização,o mesmo catalisador (tipo e quantidade) e o mesmo óleo de ebulição. Sob condições de estado estacionário, foi estabelecido o perfil de temperatura de 167°C (fundo) a 23°C (topo da coluna).

1500 g/h de anidrido acético e 2118 g/h de ácido acrílico novos foram continuamente dosados

No topo da coluna, foram obtidos 1712 kg/h de ácido acético. Na retirada da corrente lateral, foram removidos 1797 g/h de anidrido acrílico com uma pureza de 99,7% (análise por cromatografia gasosa). O rendimento de anidrido acrílico baseado no anidrido acético usado e no ácido acrílico usado foi de 97%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação contínua de anidridos carboxílicos insaturados de fórmula geral I

R-C(O)-O-C(O)-R (I)

na qual R é um radical orgânico insaturado tendo de 2 a 12 átomos de carbono

através de transanidridização de um anidrido carboxílico insaturado de fórmula geral (II)

R-COOH (II)

na qual R é conforme definido acima

em uma coluna de retificação tendo região superior, central e inferior, caracterizado pelo fato

a) de ser inicialmente carregado um óleo de ebulição inerte no fundo da coluna,

b) dos reagentes serem alimentados em uma região de reação em razões estequiométricas,

c) do ácido carboxílico formado como subproduto ser removido no topo da coluna,

d) dos reagentes não convertidos serem reciclados na região de reação e

e) do produto de fórmula I ser obtido via uma retirada lateral, preferencialmente entre a região central e inferior da coluna.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador ser usado na região de reação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de ser usado um catalisador de leito fixo ácido.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de ser usado um trocador catiônico como o catalisador.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato da região de reação estar fora da coluna.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato do anidrido carboxílico insaturado de fórmula I ser

o anidrido (met)acrílico preparado através de transanidridização de anidrido acético e ácido (met)acrílico.

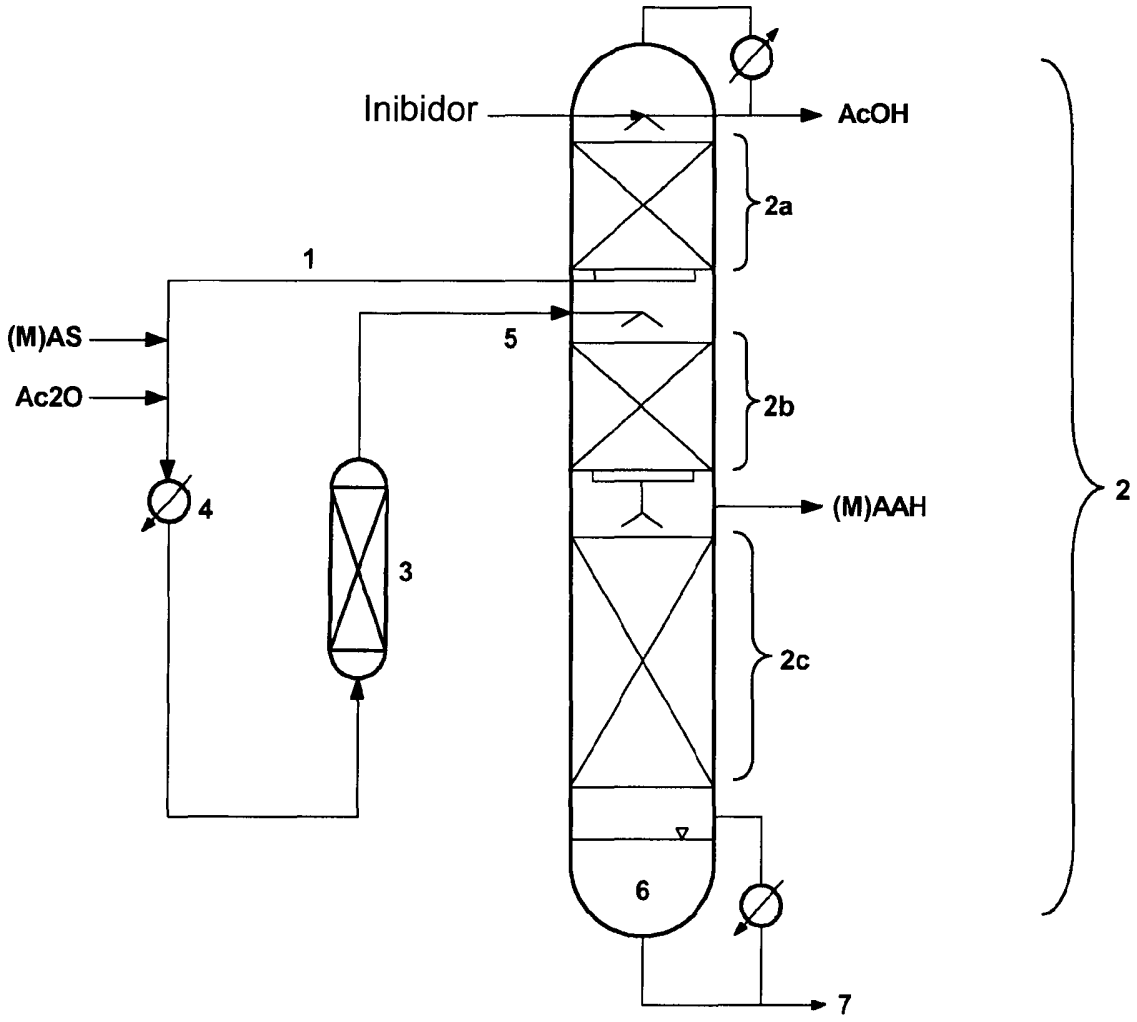
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato do óleo de ebulição usado ser uma substância inerte de alta ebulição tendo um ponto de ebulição mais alto do que os pontos de ebulição dos componentes envolvidos na reação.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato do óleo de ebulição usado ser 2,6-di-terc-butil-para-cresol, 2,6-di-terc-butilfenol, sulfolano ou Difila ou misturas dos mesmos.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato do óleo de ebulição usado ser o sulfolano.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato dos componentes de alta ebulição serem descarregados do fundo da coluna e das substâncias evaporantes serem recicladas na coluna.

FIG. 1



RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE ANIDRIDOS CARBOXÍLICOS INSATURADOS".**

A presente invenção refere-se ao processo de preparação contínua de anidridos carboxílicos insaturados de fórmula geral I

R-C(O)-O-C(O)-R (I)

na qual R é um radical orgânico insaturado tendo 2 a 12 átomos de carbono através de transanidridização de um anidrido carboxílico insaturado de fórmula geral (II)

R-COOH (II)

na qual R é conforme definido acima

em uma coluna de retificação tendo região superior, central e inferior, caracterizado pelo fato

a) de ser inicialmente carregado um óleo de ebulição inerte no fundo da coluna,

b) dos reagentes serem alimentados em uma região de reação em razões estequiométricas,

c) do ácido carboxílico formado como subproduto ser removido no topo da coluna,

d) dos reagentes não convertidos serem reciclados na região de reação e

e) do produto de fórmula I ser obtido via uma retirada lateral, preferencialmente entre a região central e inferior da coluna.