



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

(21) PI 0718991-5 A2



(22) Data de Depósito: 30/08/2007
(43) Data da Publicação: 11/02/2014
(RPI 2249)

(51) Int.Cl.:
C07C 231/06
C07C 235/06
C07C 67/20
C07C 69/675
C07C 69/68
C07C 67/10
C07C 69/54
C07C 51/09
C07C 59/01
C07C 59/08
C07C 57/065

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR
CARBOXAMIDAS HIDROLISANDO CARBONITRILAS
NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR
COMPREENDENDO DIÓXIDO DE MANGANÊS.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 22/11/2006 DE 10 2006 055 430.2

(73) Titular(es): Evonik Röhm GMBH

(72) Inventor(es): Alexander May, Bernd Vogel, HERMANN
SIEGERT, Jochen Ackermann, Sönke Bröcker

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007059041 de
30/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/061822de
29/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA PREPARAR CARBOXAMIDAS HIDROLISANDO CARBONITRILAS NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR COMPREENDENDO DIÓXIDO DE MANGANÊS"**.

5 A presente invenção refere-se aos processos para preparar carboxamidas hidrolisando carbonitrilas na presença de um catalisador que compreende dióxido de manganês. A presente invenção ainda refere-se a um processo para preparar (met)acrilatos de alquila.

10 A preparação de carboxamidas através da hidrólise de carbonitrilas na presença de um catalisador, que compreende dióxido de manganês, está há muito tempo estabelecida na técnica anterior. Carboxamidas são em muitos casos requeridas como um intermediário na indústria. Por exemplo, a α -hidroxiisobutiramida pode servir para preparar o ácido metacrílico ou os ésteres metacrílicos, especialmente metacrilato de metila.

15 Por meio de exemplo para muitos documentos, é feita referência à publicação DE 1593320. DE 1593320 descreve um processo para hidrolisar nitrilas para amidas com o auxílio de dióxido de manganês, em que rende até mais de 90%, que foi realizado com nitrilas alifáticas. Esse processo produz bons rendimentos com uma velocidade alta. Entretanto, uma desvan-
20 tagem é a baixa média de vida útil do catalisador. Em processos contínuos, a produção dessa maneira tem que ser interrompida depois de um tempo curto para trocar o catalisador. Essa operação está associada a custos muito altos, a produtividade do processo total sendo diminuída pela interrupção.

25 A patente JP 09104665 descreve a preparação de δ -dióxido de manganês ativo e define sua atividade através do tamanho da área de superfície. O catalisador descrito aqui a seguir exibe uma atividade muito alta. Entretanto, o problema descrito acima de média de vida útil curta existe aqui também. Isto é especialmente verdade para catalisadores que têm uma área de superfície particularmente grande.

30 Para melhorar a média de vida dos catalisadores usados para a hidrólise, muitos esforços já têm sido empreendidos. Por exemplo, o documento EP 379 111 A2 descreve a hidrólise de α -hidroxicarbonitrilas na

presença de catalisadores de dióxido de manganês que têm um alto conteúdo de metais de álcali. Como resultado desse alto conteúdo de metais de álcali, esses catalisadores exibem uma atividade e média de vida útil particularmente altas. A hidrólise pode ser realizada em particular em um pH na
5 faixa de 4 a 8. Entretanto, um pH dentro dessa faixa sem o uso dos catalisadores especificados em detalhes nesta publicação, não leva a uma média de vida útil longa dos catalisadores (cf. EP 379 111 A2, Exemplo Comparativo 1).

Além disso, a publicação EP 545 697 A1 apresenta o uso de certos heteropoliácidos a fim de melhorar a média de vida do catalisador. Um
10 melhoramento adicional na média de vida do catalisador pode ser alcançado através do uso de promotores. Os compostos são adicionados ao sistema durante a reação. O pH na reação de hidrólise deverá ser menos de 4, uma vez que a cianoidrina de acetona usada ao contrário diminui a média de vida
15 do catalisador. Em valores de pH acima de 4, a cianoidrina de acetona usada pode se decompor facilmente para formar subprodutos que prejudicam as propriedades do catalisador. Esta publicação explicitamente contradiz o ensinamento do documento EP 379 111 A2 (cf. EP 545 697 A1, página 3, linhas 3 a 6).

Além disso, a publicação EP 433 611 A1 descreve o uso de agentes oxidantes para estabilizar os catalisadores. Similarmente, o documento EP 945 429 A1 descreve o uso de agentes de oxidação para prolongar a vida útil do catalisador, um melhoramento adicional sendo realizável pela adição de pequenas quantidades de aminas. Um ajuste do pH para um
20 valor predeterminado não é descrito em qualquer um dos documentos EP 433 611 A1 e EP 945 429 A1, e o melhoramento da média de vida útil dos catalisadores sendo realizado meramente pelo uso de aminas, de acordo com o documento EP 773 212 A1. Dessa maneira, o melhoramento descrito em EP 945 429 A1 não resulta de um ajuste do pH, mas antes da combina-
25 ção dos ensinamentos dos documentos EP 773 212 A1 e EP 433 611 A1. Deverá ser enfatizado neste contexto que as cianoidrinas em particular são geralmente estabilizadas pela adição de ácidos, de tal maneira que os dados
30

experimentais detalhados nos exemplos têm provavelmente sido obtidos sob condições acídicas. Isto é também evidente, por exemplo, a partir da publicação EP 379 611 A2 citada acima. Dessa maneira, um pH particular não pode ser firmado a partir de detalhes experimentais em documentos EP 433 611 A1 e EP 945 429 A1.

Muito embora os ensinamentos dos documentos detalhados acima já conduzam a um melhoramento nas propriedades do catalisador, existe ainda uma necessidade permanente de melhorar a média de vida a fim de prolongar os ciclos de troca em operação contínua das fábricas, e para reduzir os custos para a troca do catalisador. Neste contexto, deverá ser enfatizado que quantidades muito grandes de catalisador são requeridas.

Em vista da técnica anterior, é dessa maneira um objetivo da presente invenção prover processos para preparar carboxamidas que podem ser realizados de uma maneira particularmente simples e não dispendiosa e com rendimento alto. Um problema particular tem sido prover um processo que, com velocidade alta, conversão de energia baixa e perdas de rendimento baixas, garanta particularmente uma média de vida útil longa para o catalisador.

Este objetivo, e os objetivos adicionais que não são explicitamente declarados mas que são deduzíveis ou discerníveis imediatamente a partir das conexões discutidas a título de introdução aqui a seguir, são alcançados por um processo que tem todas as características da Reivindicação 1. Modificações apropriadas dos processos de acordo com a invenção são protegidas em sub-reivindicações. Com relação ao processo para preparar (met)acrilatos de alquila, a Reivindicação 23 provê uma solução para o problema subjacente neste objetivo.

Em virtude da mistura de reação adicionada ao catalisador compreender dióxido de manganês que tem um pH na faixa de 7,0 a 11,0, e a hidrólise ser realizada na presença de um agente de oxidação, é possível prover um processo para preparar carboxamidas hidrolisando carbonitrilas na presença de um catalisador compreendendo dióxido de manganês, que pode ser executado de uma maneira particularmente simples e não dispen-

diosa e com rendimento alto.

Ao mesmo tempo, os processos de acordo com a invenção podem atingir uma série de vantagens adicionais. Uma é que o processo de acordo com a invenção pode surpreendentemente prolongar grandemente a média de vida do catalisador. Isto permite que o processo seja realizado particularmente eficientemente e não dispendiosa, uma vez que uma interrupção da operação para trocar o catalisador é necessária somente raramente em uma operação contínua da fábrica.

O processo de acordo com a invenção permite a preparação eficiente de carboxamidas. No processo, as carbonitrilas em particular são usadas, as quais geralmente têm grupos da fórmula -CN. As carboxamidas compreendem pelo menos um grupo da fórmula -CONH₂. Esses compostos são conhecidos no campo técnico e são descritos, por exemplo, em Römpp Chemie Lexikon, 2ª edição em CD-ROM.

Os reagentes usados podem em particular ser carbonitrilas alifáticas ou cicloalifáticas, carbonitrilas saturadas ou não saturadas e carbonitrilas aromáticas e heterocíclicas. As carbonitrilas a serem usadas como reagentes podem ter um, dois ou mais grupos nitrila. Além disso, é também possível usar carbonitrilas que têm heteroátomos, especialmente átomos de halogênio tais como cloro, bromo, flúor, oxigênio, enxofre e/ou átomos de nitrogênio no radical aromático ou alifático. Carbonitrilas particularmente apropriadas compreendem preferivelmente 2 a 100, preferivelmente 3 a 20 e mais preferivelmente 3 a 5 átomos de carbono.

As carbonitrilas alifáticas em que cada uma tem um grupo hidrocarboneto saturado ou não saturado incluem acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, valeronitrila, isovaleronitrila, capronitrila e outras mononitrilas saturadas; malonitrila, succinonitrila, glutaronitrila, adiponitrila e outras dinitrilas saturadas; α -aminopropionitrila, α -aminometiltiobutironitrila, α -aminobutironitrila, aminoacetonitrila e outras α -aminonitrilas; ácido cianoacético e outras nitrilas com um grupo carboxila em cada caso; amino-3-propionitrila e outras β -aminonitrilas; acrilonitrila, metacrilonitrila, cianeto de alila, crotononitrila, outras nitrilas não saturadas, e ciclopentanocarbonitrila e

ciclo-hexanocarbonitrila ou outras nitrilas alicíclicas.

As carbonitrilas aromáticas incluem benzonitrila, o-, m- e p-clorobenzonitrila, o-, m- e p-fluorobenzonitrila, o-, m- e p-nitrobenzonitrila, p-aminobenzonitrila, 4-cianofenol, o-, m- e p-tolunitrila, 2,4-diclorobenzonitrila, 2,6-diclorobenzonitrila, 2,6-difluorobenzonitrila, anisonitrila, α -naftonitrila, β -naftonitrila e outras mononitrilas aromáticas: ftalonitrila, isoftalonitrila, tereftalonitrila e outras dinitrilas aromáticas; benzilcianida, cinamoilnitrila, fenilacetona nitrila, mandelonitrila, p-hidroxifenilacetona nitrila, p-hidroxifenilpropionitrila, p-metoxifenilacetona nitrila e outras nitrilas em que cada uma tem um grupo

aralquila.

As carbonitrilas heterocíclicas incluem em particular compostos de nitrila em que cada um tem um grupo heterocíclico que contém um anel de 5- ou 6-membros e tem pelo menos um átomo que é selecionado do grupo consistindo em um átomo de nitrogênio, um átomo de oxigênio e um átomo de enxofre como um heteroátomo, por exemplo 2-tiofenocarbonitrila, 2-furonitrila e outras nitrilas em que cada uma tem um átomo de enxofre ou um átomo de oxigênio como um heteroátomo; 2-cianopiridina, 3-cianopiridina, 4-cianopiridina, cianopirazina e outras nitrilas em que cada uma contém um átomo de nitrogênio como um heteroátomo; 5-cianoindol e outros heterociclos fundidos; cianopiperidina, cianopiperazina e outras nitrilas heterocíclicas hidrogenadas, e nitrilas heterocíclicas fundidas.

As carbonitrilas particularmente preferidas incluem em particular α -hidroxicarbonitrilas (cianoidrinas), por exemplo hidroxiacetonitrila, 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila, α -hidróxi- γ -metiltiobutironitrila (4-metiltio-2-hidroxibutironitrila), 2-hidroxipropionitrila (lactonitrila) e 2-hidróxi-2-metilpropionitrila (acetona cianoidrina), particular preferência sendo dada à acetona cianoidrina.

De acordo com a invenção, a hidrólise da carbonitrila é realizada na presença de um catalisador compreendendo dióxido de manganês. A composição estequiométrica de dióxido de manganês natural e sintético, em virtude da incorporação de manganês de outros estados de valência na treliça do cristal, pode preferivelmente ser na faixa entre $\text{MnO}_{1.7}$ e $\text{MnO}_{2.0}$. O di-

óxido de manganês existe em diversas modificações alotrópicas. Elas diferem grandemente em seu comportamento como um catalisador. Em pirolisito (beta-dióxido de manganês), a modificação mais estável, a cristalinidade é a mais acentuada. A cristalinidade em modificações adicionais é menos acentuada e se estende até os produtos amorfos que incluem alfa- ou delta-MnO₂. A difração de raios X pode ser usada para designar a modificação. Algumas das formas quimicamente e cataliticamente particularmente ativas de dióxido de manganês podem ser hidratadas e adicionalmente contêm grupos hidroxila.

10 O catalisador que compreende dióxido de manganês pode compreender ainda compostos ou íons. Esses incluem em particular íons de metal de álcali e/ou metal alcalino-terroso que são introduzidos nas treliças de cristal na preparação, ou são depositados na superfície do catalisador. Os íons de metal de álcali preferidos incluem em particular íons de lítio, sódio
15 e/ou potássio. Os íons de metal alcalino-terroso preferidos incluem em particular íons de cálcio e/ou magnésio. O conteúdo de metal de álcali e/ou metal alcalino-terroso pode preferivelmente ser menos 0,6 de átomo por átomo de manganês. A proporção atômica de metal de álcali e/ou metal alcalino-terroso para o manganês é preferivelmente na faixa de 0,01:1 a 0,5:1, mais
20 preferivelmente na faixa de 0,05:1 a 0,4:1.

Adicionalmente, o catalisador que compreende dióxido de manganês pode compreender promotores, que podem ser de maneira semelhante introduzidos na treliça de cristal, ou ser depositados na superfície do catalisador. Os promotores preferidos incluem Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Zn,
25 Ga, In, Ge, Sn e Pt. O conteúdo dos promotores pode preferivelmente ser menos de 0,3 de átomo por átomo de manganês. A proporção atômica de promotor para manganês é preferivelmente na faixa de 0,001:1 a 0,2:1, mais preferivelmente na faixa de 0,005:1 a 0,1:1. O catalisador que compreende dióxido de manganês pode preferivelmente compreender 0,01 a 10% em
30 peso, mais preferivelmente 0,1 a 5% em peso, de promotores, esse parâmetro sendo baseado no peso medido como o metal ou íon de metal.

Além disso, catalisadores apropriados podem compreender fra-

ções de SiO_2 ou outros aglutinantes a fim de aumentar a estabilidade mecânica, como detalhado, por exemplo, em EP-A-0 956 898.

Os catalisadores particularmente preferidos compreendem, por exemplo, 0,0 a 25% em peso, em particular 0,1 a 2% em peso, de SiO_2 ; 0,1 a 10% em peso, em particular 2 a 7% em peso, de K_2O ; 0,0 a 5% em peso, em particular 0,2 a 4% em peso, de ZrO_2 e 75 a 99% em peso, em particular 85 a 98% em peso, de MnO_2 . O catalisador pode compreender elementos adicionais como foi detalhado acima. A composição dos catalisadores pode ser determinada por análise de fluorescência de raios X semiquantitativa.

Os catalisadores preferidos que compreendem dióxido de manganês têm, no espectro de raios X (XRD) medido como o pó, pelo menos um reflexo na faixa de $32,0$ a $42,0^\circ$. O espectro de raios X pode ser obtido, por exemplo, com um Xpert pro sistema de Panalytical. Esse reflexo na faixa de $32,0$ a $42,0^\circ$ mais preferivelmente tem a intensidade mais alta em relação às intensidades adicionais na faixa de 20° a 65° , medidas como o máximo do reflexo. Catalisadores particularmente preferidos exibem baixa cristalinidade, e isso pode ser visto, *inter alia*, do espectro de raios X. A estrutura de catalisadores preferidos particularmente pode ser atribuída à estrutura 44-0141 ou 72-1982, que é apresentada em ICDD (International Centre for Diffraction Data)(Centro Internacional para Dados de Difração), particular preferência sendo dada para os cristais que têm uma estrutura de acordo com 44-0141.

Os íons de metal de álcali e/ou de metal alcalino-terroso e os promotores podem ser adicionados, por exemplo, na forma de sais na preparação dos catalisadores. Por exemplo, é possível em particular usar haletos, nitratos, sulfatos, carbonatos, fosfatos e hidróxido das substâncias mencionadas acima, sendo dado preferência ao uso de compostos que são solúveis na água.

O catalisador compreendendo dióxido de manganês pode preferivelmente compreender pelo menos 50% em peso, mais preferivelmente pelo menos 80% em peso, de dióxido de manganês tendo uma fórmula empírica MnO_x em que x está na faixa de 1,7 a 2,0.

Em um aspecto particular da presente invenção, o catalisador

compreendendo dióxido de manganês pode ter uma área de superfície específica (BET) na faixa de 50 a 1000 m² por g, mais preferivelmente 100 a 300 m² por g e mais preferivelmente 150 a 250 m² por g, que é determinada de acordo com o método de teste DIN66131.

5 Dependendo do tipo de reator, o catalisador pode ser usado, por exemplo, na forma de pó ou grânulo, o tamanho de partícula em muitos casos dependendo do frasco de reação usado.

 A preparação dos catalisadores que compreendem dióxido de manganês e foram descritos acima, é conhecida per se e está detalhada, por exemplo, em EP-A-0 379 111, EP-A-0 956 898, EP-A-0545697 e
10 EP-A-0 433 611. Os catalisadores que compreendem dióxido de manganês e são para serem usados de acordo com a invenção, podem preferivelmente ser obtidos por oxidação de Mn²⁺ sais, por exemplo MnSO₄, com permanganatos, por exemplo permanganato de potássio (cf. Biochem. J., 50 p. 43
15 (1951) e J. Chem. Soc., p. 2189, 1953). Além disso, dióxido de manganês apropriado pode ser obtido por oxidação eletrolítica de sulfato de manganês em solução aquosa.

 Catalisadores com estruturas de acordo com 44-0141 podem ser obtidos, por exemplo, adicionando uma solução aquosa contendo 0,71 mol
20 de Mn(II)SO₄ (total de 15% em peso de Mn²⁺ na solução), 0,043 mol de Zr(IV)(SO₄)₂, 0,488 mol de ácido sulfúrico concentrado e 13,24 mols de água a 70°C rapidamente para uma solução de 1,09 mol de KMnO₄ em 64,5 mols de água. A solução sobrenadante com o precipitado formado pode ser aquecida até 90°C por 3 horas. O precipitado pode depois ser filtrado, lavado
25 quatro vezes com um litro de água e seco a 110°C por 12 horas.

 De acordo com a invenção, a mistura de reação adicionada ao catalisador compreendendo dióxido de manganês tem um pH na faixa de 6,0 a 11,0, preferivelmente 6,5 a 10,0 e mais preferivelmente 8,5 a 9,5. Neste contexto, o pH é definido como o logaritmo decádico negativo da atividade
30 dos íons de ozônio (H₃O⁺). Este parâmetro é dessa maneira dependente de fatores incluindo a temperatura, esse parâmetro sendo baseado na temperatura da reação. Para a finalidade da invenção, em muitos casos é suficiente

determinar esse parâmetro com unidades de medida elétricas (metros de pH), uma determinação a temperatura ambiente sendo suficiente para muitas finalidades em vez da temperatura de reação.

Sem a adição de um ácido ou base, uma mistura dos reagentes
5 usados habitualmente tem, em geral, um pH na faixa de 3 a 5,5. Dessa maneira, é dada preferência a adicionar uma substância básica para ajustar o pH da mistura de reação. Para essa finalidade, é possível de preferência usar hidróxidos ou óxidos que são mais preferivelmente formados pelos metais alcalino-terrosos ou metais de álcali. Esses incluem Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2 ,
10 MgO , CaO , NaOH , KOH , LiOH ou Li_2O . Preferência muito particular é dada aqui ao uso de LiOH ou Li_2O . Teoricamente, aminas podem também ser usadas para ajustar o pH. Entretanto, descobriu-se que o uso de aminas pode ter influência desvantajosa sobre a média de vida do catalisador. O conteúdo de aminas, especialmente para ajustar o pH na mistura de reação, é preferi-
15 velmente no máximo 0,1% em peso, mais preferivelmente no máximo 0,01% em peso e mais preferivelmente no máximo 0,001% em peso. Em um aspecto particular, nenhuma proporção significativa de amina é adicionada para ajustar o pH da mistura de reação.

Deverá ser enfatizado aqui que o catalisador compreendendo
20 dióxido de manganês em muitos casos tem propriedades anfotéricas; dessa maneira, o pH da mistura de reação na reação é grandemente influenciado pelo tipo e quantidade do catalisador. A expressão "a mistura de reação adicionada ao catalisador compreendendo dióxido de manganês" torna claro que o pH é medido sem a presença do catalisador. Os constituintes adicio-
25 nais da mistura de reação incluem, por exemplo, solvente, água, carbonitrila etc.

Descobriu-se que, surpreendentemente, a hidrólise na presença de íons de lítio leva a uma média de vida particularmente longa do catalisa-
dor compreendendo dióxido de manganês. Consequentemente, o processo
30 de acordo com a invenção pode ser ainda melhorado através da adição de compostos de lítio, especialmente sais de lítio solúveis na água, para a mistura de reação, por exemplo LiCl , LiBr , Li_2SO_4 , LiOH e/ou Li_2O . A concentra-

ção de compostos de lítio é preferivelmente na faixa de 0,001 a 5% em peso, mais preferivelmente 0,01% em peso a 1% em peso. A adição pode ser efetuada durante ou antes da reação de hidrólise.

De acordo com a invenção, a hidrólise da carbonitrila para a carboxamida ocorre na presença de um agente de oxidação. Agentes de oxidação apropriados são amplamente conhecidos no campo técnico. Esses agentes de oxidação incluem gases oxigenantes; peróxidos, por exemplo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peróxido de sódio, peróxido de potássio, peróxido de magnésio, peróxido de cálcio, peróxido de bário, peróxido de benzoíla, e peróxido de diacetila; perácidos ou sais de perácidos, por exemplo ácido perfórmico, ácido peracético, persulfato de sódio, persulfato de amônio e persulfato de potássio; e ácidos de oxo ou sais de ácidos de oxo, por exemplo ácido periódico, periodato de potássio, periodato de sódio, ácido perclórico, perclorato de potássio, perclorato de sódio, clorato de potássio, clorato de sódio, bromato de potássio, iodato de sódio, ácido iódico, hipoclorito de sódio, sais de permanganato, por exemplo permanganato de potássio, permanganato de sódio e permanganato de lítio, e sais de ácido crômico, por exemplo cromato de potássio, cromato de sódio e cromato de amônio.

A quantidade de agentes de oxidação usada pode ser dentro de uma vasta amplitude, mas os reagentes e produtos não devem ser oxidados pelo agente de oxidação. A sensibilidade da oxidação dessas substâncias pode dessa maneira limitar o uso dos agentes de oxidação. O limite mais baixo resulta do melhoramento da média de vida útil do catalisador a ser alcançada. A proporção molar do agente de oxidação para carbonitrila é preferivelmente na faixa de 0,001:1 a 2:1, mais preferivelmente 0,01:1 a 1,5:1.

Esses agentes de oxidação podem ser adicionados à mistura de reação, por exemplo, como uma solução e/ou como um gás. Os agentes de oxidação usados são mais preferivelmente gases que compreendem oxigênio. Neste caso, o gás pode compreender oxigênio molecular (O_2) ou ozônio (O_3). Além disso, o gás usado como um agente de oxidação pode compreender gases adicionais, especialmente gases inertes, tais como nitrogênio ou gases nobres. Em um aspecto particular, o gás pode compreender prefe-

5 rivelmente 50 a 98% em volume de gás inerte e 2 a 50% em volume de oxigênio molecular (O_2). Os gases preferidos incluem em particular o ar. Além disso, é também possível usar um gás que contém menos de 20% em volume, em particular menos de 10% em volume, de oxigênio molecular, os gases contendo geralmente pelo menos 1% em volume, preferivelmente pelo menos 2% em volume, de oxigênio.

10 A quantidade de gás que compreende oxigênio e é passada através da mistura de reação pode preferivelmente ser na faixa de 1 a 5000 litros/hora, mais preferivelmente na faixa de 10 e 1000 litros/hora, baseado em 1 kg de catalisador compreendendo dióxido de manganês.

15 A água que é necessária para hidrolisar a carbonitrila pode, em muitos casos, ser usada como o solvente. A relação molar da água para a carbonitrila é preferivelmente pelo menos 1; a relação molar de água para carbonitrila é mais preferivelmente na faixa de 0,5:1 a 25:1 e ainda mais preferivelmente na faixa de 1:1 a 10:1.

20 A água usada para a hidrólise pode ter uma pureza alta. Entretanto, essa propriedade não é obrigatória. Assim como a água fresca, é dessa maneira também possível usar água de consumo (não potável) ou processar a água que compreende quantidades de impureza maiores ou menores. Consequentemente, é também possível usar água reciclada para a hidrólise.

25 Além disso, constituintes adicionais podem estar presentes na mistura de reação para a hidrólise da carbonitrila. Esses incluem compostos de carbonila tais como aldeídos e cetonas, especialmente aqueles que têm sido usados para preparar cianoidrinas para serem usados de preferência como a carbonitrila. Por exemplo, acetona e/ou acetaldeído podem estar presentes na mistura de reação. Isto está descrito, por exemplo, em US 4018829-A. A pureza dos aldeídos e/ou cetonas adicionados não é em geral particularmente crítica. Consequentemente, essas substâncias podem compreender impurezas, especialmente álcoois, por exemplo metanol, água e/ou α -hidroxiisobutirato de metila (MHIB). A quantidade de compostos de carbonila, especialmente acetona e/ou acetaldeído, pode ser estabelecida dentro

das faixas amplas na mistura de reação. O composto de carbonila é preferivelmente usado em uma quantidade de 0,1 a 6 mols, preferivelmente 0,1 a 2 mols, por mol de carbonitrila.

5 A temperatura na qual a reação de hidrólise é efetuada pode geralmente ser na faixa de 10 a 150°C, preferivelmente na faixa de 20 a 100°C e mais preferivelmente na faixa de 30 a 80°C.

Dependendo da temperatura de reação, a reação de hidrólise pode ser realizada em uma pressão reduzida ou elevada. É dada preferência para realizar essa reação em uma faixa de pressão de 10 kPa a 1 MPa (0,1 a 10 bar), mais preferivelmente 50 a 500 kPa (0,5 a 5 bar).

O tempo de reação da reação de hidrólise depende de fatores incluindo as carbonitrilas usadas, a atividade do catalisador e a temperatura da reação, e esses parâmetros podem estar dentro de faixas amplas. O tempo de reação da reação de hidrólise é preferivelmente na faixa de 30 segundos a 15 horas, mais preferivelmente 15 minutos a 10 horas e ainda mais preferivelmente 60 minutos a 5 horas.

Em processos contínuos, o tempo de residência é 30 segundos a 15 horas, mais preferivelmente 15 minutos a 10 horas, e o mais preferivelmente 60 minutos a 5 horas.

20 A carga do catalisador com carbonitrila pode estar dentro de uma faixa ampla. É dada preferência para usar 0,01 a 2,0 g, mais preferivelmente 0,05 a 1,0 g e o mais preferivelmente 0,1 a 0,4 g, de carbonitrila por g de catalisador por hora.

A reação pode ser realizada, por exemplo, em um reator de leito fixo ou em um reator de suspensão. Se gases são usados como os agentes de oxidação, é possível em particular usar os assim chamados reatores de leito de acumulação que permitem bom contato de gás, sólido e líquido. Nos reatores de leito de acumulação, o catalisador é disposto na forma de um leito fixo. Neste caso, o reator de leito de acumulação pode operar em modo a favor da corrente ou contra a corrente.

30 A mistura de reação dessa maneira obtida pode geralmente, como também a carboxamida desejada, compreender constituintes adicio-

nais, especialmente carbonitrila não convertida e o uso de qualquer acetona e/ou acetaldeído. Consequentemente, a mistura de reação pode ser purificada, o que pode, por exemplo, repartir a cianoidrina não convertida em acetona e ácido hidrociânico, a fim de usá-los novamente para a preparação da cianoidrina. O mesmo se aplica à acetona e/ou acetaldeído removidos.

Além disso, a mistura de reação purificada que compreende carboxamida pode ser purificada para remover constituintes adicionais através de colunas de troca de íon.

Para esta finalidade, é possível em particular usar trocadores de cátion e trocadores de ânion. Os trocadores de íon apropriados para este fim são conhecidos per se. Por exemplo, trocadores de cátion podem ser obtidos através da sulfonação de copolímeros de estireno-divinilbenzeno. Trocadores de ânion básico compreendem grupos amônio quaternários que são ligados covalentemente aos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

A purificação de α -hidroxicarboxamidas está descrita em detalhes, inter alia, em EP-A-0686623.

A carbonitrila usada para a hidrólise pode ser obtida de qualquer maneira. No processo de acordo com a invenção, a pureza da carbonitrila, por exemplo da cianoidrina, geralmente não é crítica. Consequentemente, carbonitrila purificada ou não purificada pode ser usada para a reação de hidrólise.

Para preparar cianoidrinas para serem usadas com preferência, é possível, por exemplo, reagir uma cetona, especialmente acetona, ou um aldeído, por exemplo acetaldeído, propanal, butanal, com ácido hidrociânico para dar a cianoidrina correspondente. Particular preferência é dada aqui para reagir acetona e/ou acetaldeído de uma maneira típica, usando uma pequena quantidade de álcali ou uma amina como um catalisador. As aminas usadas para catalisar essa reação podem preferivelmente ser usadas na forma de resinas de troca de íons básica.

Consequentemente, a carbonitrila pode preferivelmente ser obtida reagindo uma cetona ou um aldeído com ácido hidrociânico na presença de um catalisador básico. Em uma modalidade particular, o catalisador bási-

co usado pode ser um hidróxido de metal de álcali, a quantidade de catalisador básico preferivelmente sendo selecionada de tal modo que o pH da mistura usada para a reação de hidrólise é ajustada para um valor na faixa de 6,0 a 11,0, preferivelmente 6,5 a 10,0 e mais preferivelmente 8,5 a 9,5.

5 A reação de hidrólise da presente invenção pode em particular servir como uma etapa intermediária nos processos para preparar ácidos (met)acrílicos, em particular ácido acrílico (ácido propenoico) e ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenoico) e de (met)acrilatos de alquila. Consequentemente, a presente invenção também provê um processo para preparar me-
10 tacrilato de metila que tem uma etapa de hidrólise de acordo com um processo da presente invenção. Processos que podem ter uma etapa de hidrólise de cianoidrinas para preparar ácido (met)acrílico e/ou (met)acrilatos de alquila são detalhados, inter alia, em EP-A-0 406 676, EP-A-0 407 811, EP-A-0 686 623 e EP-A-0 941 984.

15 Em uma modalidade particularmente preferida, é possível obter (met)acrilatos de alquila de compostos de carbonila, ácido hidrocianico e álcoois de uma maneira simples e não dispendiosa, através de processos que compreendem as etapas a seguir:

- 20 A) formação de pelo menos uma cianoidrina reagindo pelo menos um composto de carbonila com ácido hidrocianico;
- B) hidrólise de cianoidrina ou das cianoidrinas para formar pelo menos uma α -hidroxicarboxamida;
- C) álcoolise da α -hidroxicarboxamida ou das α -hidroxicarboxamidas para obter pelo menos um α -hidroxicarboxilato de alquila;
- 25 D) transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila ou dos α -hidroxicarboxilatos de alquila com ácido (met)acrílico para formar pelo menos um (met)acrilato de alquila e pelo menos um ácido α -hidroxicarboxílico;
- E) desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico ou dos ácidos α -hidroxicarboxílicos para formar o ácido (met)acrílico.
- 30

As etapas A) e B) foram explicadas em detalhes acima. Na próxima etapa C), a α -hidroxicarboxamida dessa maneira obtida pode ser con-

vertida para o α -hidroxicarboxilato de alquila. Isto pode ser feito, por exemplo, através do uso de formiatos de alquila. Um reagente especialmente apropriado é o formiato de metila ou uma mistura de metanol e monóxido de carbono, essa reação sendo descrita a título de exemplo em EP-A-0407811.

5 Preferência é dada para reagir a α -hidroxicarboxamida através de álcoolise com um álcool que compreende preferivelmente 1 a 10 átomos de carbono, mais preferivelmente 1 a 5 átomos de carbono. Os álcoois preferidos incluem metanol, etanol, propanol, butanol, especialmente n-butanol e 2-metil-1-propanol, pentanol, hexanol, heptanol, 2-etilexanol, octanol, nonanol e decanol. O álcool usado é mais preferivelmente metanol e/ou etanol,
10 muito particular preferência sendo dada para metanol. A reação de carboxamidas com álcoois para obter ésteres carboxílicos é do conhecimento comum.

 A relação molar de α -hidroxicarboxamida para o álcool, por exemplo α -hidroxiisobutiramida para metanol, não é crítica per se, e é preferivelmente na faixa de 1:3 a 20:1. Esta proporção é muito particularmente apropriadamente na faixa de 1:2 a 15:1 e mais preferivelmente na faixa de 1:1 a 10:1.

 A temperatura de reação pode de maneira semelhante estar
20 dentro de faixas amplas, a taxa de reação geralmente aumentando com a elevação da temperatura. O limite de temperatura superior surge geralmente de ponto de ebulição do álcool usado. A temperatura da reação está preferivelmente na faixa de 40 a 300°C, mais preferivelmente 160 a 240°C. A reação pode, dependendo da temperatura de reação, ser realizada em pressão
25 reduzida ou elevada. Esta reação é preferivelmente realizada em uma faixa de pressão de 50 kPa a 20 MPa (0,5 a 200 bar), particularmente apropriadamente na faixa de 100 kPa a 10 MPa (1 a 100 bar) e mais preferivelmente 500 kPa a 3 MPa (5 a 30 bar).

 Em uma modalidade particular, a reação entre α -hidroxicarboxamida e álcool pode ser realizada em um reator de pressão. Isto é, em
30 princípio, entendido para significar uma câmara de reação que permite uma pressão elevada para ser mantida durante a reação. Neste contexto, pres-

são elevada significa uma pressão maior do que a pressão atmosférica, isto é em particular maior do que 100 kPa (1 bar). A pressão pode preferivelmente estar na faixa de maior do que 100 kPa (1 bar) para menos de 10 MPa (100 bar). Consequentemente, a pressão, durante a reação/álcoolise de alfa-hidroxicarboxamida e durante a remoção da amônia da mistura do produto, pode ser maior do que a pressão atmosférica ou maior do que 100 kPa (1 bar). Dessa maneira, a amônia formada na reação pode ser destilada da mistura sob uma pressão de mais de 100 kPa (1 bar), e é possível dispensar completamente com o uso de auxiliares tais como gás de extração para a remoção destilada de amônia.

A mistura do produto pode ser esgotada não só em amônia mas também em álcool não convertido. Especificamente no caso em que o metanol é usado para a álcoolise, o resultado é uma mistura de produto que compreende, inter alia, os componentes amônia e metanol que são em princípio muito difíceis de separar um do outro. No caso mais simples, a mistura de produto é esgotada em amônia e álcool removendo os dois ditos componentes diretamente como uma mistura de substância da mistura do produto. As duas substâncias são depois submetidas a uma operação de separação, por exemplo uma retificação. Além disso, os dois componentes de álcool (metanol) e amônia podem ser separados da mistura do produto em uma operação, e os dois constituintes, amônia e álcool (metanol), podem ao mesmo tempo ser separados um do outro.

A etapa de reação e a remoção de amônia/álcool da mistura do produto podem ser realizadas espacialmente separadamente uma da outra em unidades diferentes. Para essa finalidade, é possível, por exemplo, prover um ou mais reatores de pressão e conectá-los a uma coluna de destilação de pressão. Este sistema compreende um ou mais reatores que são dispostos fora da coluna em uma região separada.

Preferência pode ser dada ao emprego de um processo contínuo para preparar ésteres alfa-hidroxicarboxílicos nos quais os reagentes alfa-hidroxicarboxamidas são reagidos com um álcool na presença de um catalisador para obter uma mistura de produto que compreende éster de alfa-

hidroxicarboxílico, amônia, alfa-hidroxicarboxamida não convertida, e álcool e catalisador;

a') alimentando fluxos de reagentes compreendendo, como reagentes, uma alfa-hidroxicarboxamida, um álcool e um catalisador em um reator de pressão;

b') reagindo os fluxos do reator com um ou outro no reator de pressão em uma pressão na faixa de maior do que 100 kPa a 10 MPa (1 bar a 100 bar);

c') descarregando a mistura do produto que resulta da etapa b') e compreende éster alfa-hidroxicarboxílico, alfa-hidroxicarboxamida não convertida e catalisador do reator de pressão; e

d') esgotando a mistura do produto em álcool e amônia, a amônia sendo destilada a uma pressão que é constantemente mantida maior do que 100 kPa (1 bar).

Neste caso, um processo de modificação particularmente apropriado pode ser provido

b1) reagindo os reatores um com o outro no reator de pressão em uma pressão na faixa de 500 kPa a 7 MPa (5 bar a 70 bar);

b2) descomprimindo a mistura de produtos resultante da etapa b1) para uma pressão inferior à pressão no reator de pressão e superior a 100 kPa (1 bar);

c1) alimentando a mistura de produtos descomprimida que resulta da etapa b2) em uma coluna de destilação;

c2) na coluna de destilação, destilação de álcool e amônia através do topo, a pressão na coluna de destilação sendo mantida na faixa de mais de 100 kPa (1 bar) a menos de 1 MPa (10 bar); e

d1) descarregando a mistura de produtos que resulta da etapa c2), tendo sido esgotada em amônia e álcool, e que compreende éster alfa-hidroxicarboxílico, alfa-hidroxicarboxamida não convertida e catalisador da coluna.

Nessa variante de processo preferido, a reação dos reagentes e remoção de amônia/álcool ocorre em duas unidades diferentes espacialmen-

te separadas. Em outras palavras, a câmara de reator/reação e a unidade de separação para a remoção de amônia/álcool da mistura de produto são separadas uma da outra. Isto tem a vantagem de que, para a reação dos reagentes e a subsequente remoção de amônia/álcool, faixas diferentes de pressão podem ser empregadas. A separação do processo em uma etapa de reação no reator de pressão sob pressão mais alta do que na etapa de separação em uma coluna de pressão, ambas as etapas sendo conduzidas sob pressão elevada, isto é, superior a 100 kPa (1 bar), surpreendentemente permite a ação de separação ser melhorada significativamente mais uma vez e a eficiência da remoção da mistura de amônia/álcool ser aumentada.

As características de qualidade mencionadas podem ser melhoradas ainda mais através da repetição da reação no reator de pressão uma vez ou mais de uma vez com a mistura de produtos que foi esgotada em amônia e álcool no fundo da coluna de separação (coluna de destilação da pressão), a etapa de reação sendo desviada para uma grande quantidade de reatores de pressão que são conectados em série.

A esse respeito, uma preferência muito particular é dada para uma variante de processo que é caracterizada pelo fato de que

e) a mistura de produtos descarregada na etapa d1) é comprimida para uma pressão na faixa de 500 kPa a 7 MPa (5 e 70 bar);

f) a mistura comprimida dessa maneira na etapa e) é alimentada em um reator de pressão adicional para reação e deixada para reagir novamente; e

g) etapas b2), c1), c2) e d1) são repetidas de acordo com a lista acima.

Consequentemente, é de particular interesse que a mistura esgotada em amônia e álcool seja retirada de uma bandeja acima do fundo da primeira coluna de destilação, comprimida até uma pressão maior do que na coluna de destilação, e depois alimentada em um segundo reator de pressão, de onde, depois de outra reação sob a ação de pressão e temperatura elevadas para obter uma mistura de produto duas vezes reagida, ela é descomprimida para uma pressão menor do que no segundo reator de pressão

e maior do que 100 kPa (1 bar), e depois reciclada na primeira coluna de destilação abaixo da bandeja na qual a alimentação no segundo reator de pressão foi efetuada, mas acima do fundo da primeira coluna de destilação, em que amônia e álcool são destilados outra vez através do topo para obter
5 uma mistura esgotada duas vezes em amônia e álcool.

Essa etapa do processo pode ser repetida como desejado; por exemplo, três a quatro repetições são particularmente favoráveis. A este respeito, é dada particular preferência para um processo que é caracterizado pelo fato de que a reação no reator de pressão, a descompressão da mistura reagida, a alimentação dentro da primeira coluna de destilação, o esgota-
10 mente de amônia e álcool na primeira coluna de destilação, a retirada da mistura esgotada, compressão e alimentação da mistura esgotada em um reator adicional são repetidos mais de uma vez para obter, dependendo do número n de reatores de pressão conectados em série, uma mistura de pro-
15 duto esgotada n vezes em amônia e álcool no fundo da coluna de destilação da pressão. n pode ser um número inteiro positivo maior do que zero. n está preferivelmente na faixa de 2 a 10.

Uma modificação de processo apropriada prevê repetir mais de uma vez as etapas e) a g) mencionadas e definidas acima.

20 Variantes de processo muito específicas compreendem a realização da reação e do esgotamento quatro vezes usando quatro reatores de pressão conectados em série para obter uma mistura de produto esgotada quatro vezes em amônia e álcool. Essa variante de processo é consequentemente caracterizada pelo fato de que as etapas e) até g) são repetidas
25 pelo menos mais duas vezes, de tal modo que a reação é realizada em um total de pelo menos quatro reatores de pressão conectados em série.

Para as variantes do processo especificadas, descobriu-se que faixas de temperatura diferentes têm sido particularmente apropriadas na coluna e no reator.

30 Por exemplo, a coluna de destilação da pressão pode geralmente e preferivelmente ter uma temperatura na faixa de cerca de 50°C a cerca de 160°C. A temperatura exata é tipicamente estabelecida pelo sistema de

ebulição como uma função das condições de pressão existentes.

A temperatura no reator é preferivelmente na faixa de cerca de 120 a 240°C. É muito particularmente apropriado diminuir a temperatura de reator para reator, por exemplo em etapas na faixa de 3 a 15°C, preferivel-
5 mente 4 a 10°C e muito particularmente apropriadamente em etapas de 5°C. Isto influencia positivamente a seletividade da reação.

Uma medida adicional para aumentar a seletividade pode tam-
bém consistir na diminuição do volume de reator para reator. Diminuindo o
volume do reator com aumento da conversão de maneira semelhante produz
10 seletividade melhorada.

Como já foi mencionado acima, é favorável retirar a mistura de
produtos a ser retirada da coluna de destilação da pressão em certos pontos
na coluna. Neste contexto, para orientação, como uma determinação relativa
de local, a distância do ponto de retirada do fundo da coluna é usada. Parti-
15 cularmente apropriadamente, o procedimento no contexto da invenção é a-
limentar a mistura de produto descomprimido de acordo com a etapa c1)
depois de cada nova reação em um reator de pressão mais ajustadamente
adjacente ao fundo da coluna de destilação, com base no ponto de alimentar
da alimentação da etapa anterior c1).

20 Em adição às variantes descritas, em que a reação da alfa-
hidroxicarboxamida com o álcool é realizada pela remoção da amônia que é
um produto resultante em duas unidades espacialmente separadas mas co-
nectadas, pode ser preferido em uma modificação de processo adicional,
empreender a etapa de reação e a etapa de remoção em uma única unida-
25 de. Neste caso, o reator de pressão e a coluna de destilação de pressão são
realizados em uma única unidade e coincidem eficientemente.

A faixa de pressão a ser observada nas variantes inventivas
descritas acima, preferivelmente em uma coluna de destilação reativa que
serve como um reator, é a variável sobre faixas amplas. Uma modalidade
30 preferida da invenção compreende a realização das etapas a) até c) simulta-
neamente em uma coluna de destilação reativa em uma pressão na faixa de
500 kPa a 4 MPa (5 bar a 40 bar). Um processo particularmente apropriado

é um que é caracterizado pelo fato de que as etapas a) até c) são realizadas simultaneamente em uma coluna de destilação reativa em uma pressão na faixa de 1 a 3 MPa (10 bar a 30 bar).

Em uma variante preferida do processo, a reação dos reagentes é realizada em uma coluna de destilação reativa designada como uma coluna de pressão, e a amônia formada é destilada continuamente através do topo da coluna durante a reação. Isto realiza o surpreendente efeito que a amônia pode ser removida de uma maneira muito simples sem necessitar reduzir a pressão, e pode ser recuperada em pureza alta. Outra variante de particular interesse é uma em que a amônia é destilada sob pressão através do topo da coluna e o álcool é removido da coluna através do fundo ou através de um fluxo lateral. Como resultado de uma ação de separação apropriadamente configurada da coluna de destilação reativa, a separação imediata de amônia e álcool é dessa maneira realizada.

Para a presente invenção, em uma variante, qualquer coluna de destilação reativa resistente à pressão de etapas múltiplas que preferivelmente tem duas ou mais etapas de separação, pode ser usada. Tais destiladores reativos são explicados em detalhes em conexão com a etapa D), e esses podem ser também usados para a reação da carboxamida com um álcool.

A mistura de produtos esgotada em amônia contém, inter alia, o éster alfa-hidroxicarboxílico desejado. Para adicionalmente isolar e purificar o éster, é possível, em uma modificação de processo apropriada, extrair a mistura de produto esgotada em amônia através do fundo da coluna de destilação reativa e alimentá-la para uma segunda destilação adicional da coluna, em que o álcool é destilado através do topo da coluna e preferivelmente reciclado em um reator para obter uma mistura esgotada em ambos, amônia e álcool.

Para ainda isolar e recuperar o éster alfa-hidroxicarboxílico da mistura esgotada em amônia e álcool, é dada preferência a um processo em que a mistura esgotada em amônia e álcool é descarregada através do fundo da coluna de destilação adicionada e alimentada para ainda uma outra

coluna de destilação em que o éster alfa-hidroxicarboxílico é destilado através do topo e, dessa maneira, a mistura obtida esgotada em amônia, álcool e éster alfa-hidroxicarboxílico, opcionalmente depois de etapas de purificação adicionais, é reciclada no reator. O produto de éster alfa-hidroxicarboxílico obtido através do topo da coluna é altamente puro e pode, por exemplo, ser alimentado com extrema vantagem para etapas adicionais de reação para obter (met)acrilatos de alquila.

Como descrito em linhas gerais, o aparelho de destilação preferivelmente tem pelo menos uma região, conhecida como reator, em que pelo menos um catalisador é provido. Esse reator pode, como descrito, preferivelmente estar dentro da coluna de destilação.

Para a invenção, pode ser vantajoso quando no máximo 10% em peso, preferivelmente no máximo 5% em peso e mais preferivelmente no máximo 1% em peso do álcool presente na fase de reação é removido do sistema de reação através da fase de gás. Essa medida permite que a reação seja realizada particularmente de maneira pouco dispendiosa.

Esta reação pode ser acelerada, por exemplo, por catalisadores básicos. Esses incluem catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos.

Os catalisadores homogêneos incluem alcóxidos de metal de álcali e compostos organometálicos de titânio, estanho e alumínio. É dado preferência para usar um alcóxido de titânio ou alcóxido de estanho, por exemplo titânio tetraisopropóxido ou estanho tetrabutóxido. Os catalisadores heterogêneos incluem óxido de magnésio, óxido de cálcio e trocadores de íons básicos como foi descrito acima.

Catalisadores de interesse muito particular para a realização do processo de acordo com a invenção são compostos lantanóides resistentes à água. O uso desse tipo de catalisadores homogêneos leva a resultados particularmente surpreendentes. A expressão "resistente à água" significa que o catalisador retém suas capacidades catalíticas na presença da água. Consequentemente, a reação inventiva pode ser efetuada na presença de até 2% em peso de água sem que isso comprometa significativamente a ca-

pacidade catalítica do catalisador. Neste contexto, a expressão "significativamente" quer dizer que a taxa de reação e/ou de seletividade diminui no máximo em 50% com base na reação sem a presença de água.

Compostos lantanoides denotam compostos de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e/ou Lu. É dada preferência para usar um composto lantanóide que compreende lantânio.

O composto lantanóide preferivelmente tem uma solubilidade na água de pelo menos 1 g/l, preferivelmente pelo menos 10 g/l, a 25°C.

Compostos lantanoides preferidos são sais que estão preferivelmente presentes no estado de oxidação 3.

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

Uma variante do processo particular inclui o uso, como um catalisador, de um complexo de metal solúvel que compreende titânio e/ou estanho e a alfa-hidroxicarboxamida.

Outra modificação específica da invenção prevê o uso de um trifluorometanossulfonato de metal como um catalisador. Neste caso, é dada preferência para usar um trifluorometanossulfonato de metal em que o metal é selecionado do grupo consistindo nos elementos nos grupos 1, 2, 3, 4, 11, 12, 13 e 14 da Tabela Periódica. Entre esses, é dada preferência àqueles trifluorometanossulfonatos de metal em que o metal corresponde a um ou mais lantanoides.

Em adição às variantes preferidas de catalisadores homogêneos, processos que usam catalisadores heterogêneos são também apropriados sob certas circunstâncias. Os catalisadores heterogêneos usáveis com sucesso incluem óxido de magnésio, óxido de cálcio e trocadores de íon básico e os similares.

Por exemplo, pode ser dada preferência aos processos em que o catalisador é um óxido de metal insolúvel que compreende pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em Sb, Sc, V, La, Ce, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Sn, Pb e Bi.

Alternativamente, pode ser dada preferência aos processos em que o catalisador usado é um metal insolúvel selecionado do grupo consistindo em Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, In, Bi e Te.

Tipicamente, a amônia formada é descarregada do sistema de reação, a reação em muitos casos sendo realizada no ponto de ebulição.

A amônia liberada na álcoolise pode ser reciclada facilmente para o processo total. Por exemplo, a amônia pode ser reagida com metanol para dar o ácido hidrociânico. Isso é detalhado, por exemplo, em EP-A-0941984. Além disso, o ácido hidrociânico pode ser obtido de amônia e metano pelos processos BMA ou Andrussov, esses processos estando descritos na Enciclopédia de Química Industrial (Encyclopedia of Industrial Chemistry) de Ullmann, 5ª Edição em CD-ROM, sob "Compostos de Ciano Inorgânico" ("Inorganic Cyano Compounds").

Em uma etapa seguinte D), o α -hidroxicarboxilato de alquila é reagido com ácido (met)acrílico para obter (met)acrilato de alquila e ácido α -hidroxicarboxílico.

Em um aspecto adicional da presente invenção, α -hidroxicarboxilatos de alquila podem ser reagidos com ácido (met)acrílico. Os ácidos (met)acrílicos usáveis para esta finalidade são conhecidos per se e podem ser obtidos comercialmente. Em adição ao ácido acrílico (ácido propenoico) e ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenoico), esses incluem em particular derivados que compreendem substituintes. Os substituintes apropriados incluem em particular halogênios tais como cloro, flúor e bromo, e grupos alquila que podem compreender preferivelmente 1 a 10, mais preferivelmente 1 a 4 átomos de carbono. Esses incluem ácido β -metilacrílico (ácido butenoico) ácido α,β -dimetilacrílico, ácido β -etilacrílico e ácido β,β -dimetilacrílico. É dada preferência ao ácido acrílico (ácido propenoico) e ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenoico), particular preferência sendo dada ao ácido metacrílico.

Os α -hidroxicarboxilatos de alquila usados para este fim são conhecidos per se, o radical de álcool do éster compreendendo preferivelmente 1 a 20 átomos de carbono, em particular 1 a 10 átomos de carbono e mais

preferivelmente 1 a 5 átomos de carbono. Radicais de álcool preferidos derivam em particular de metanol, etanol, propanol, butanol, em particular n-butanol e 2-metil-1-propanol, pentanol, hexanol e 2-etilexanol, particular preferência sendo dada a metanol e etanol.

5 O radical do ácido α -hidroxicarboxilatos de alquila usado para a transesterificação deriva preferivelmente de ácido (met)acrílico que pode ser obtido por desidratação de ácido α -hidroxicarboxílico. Quando, por exemplo, o ácido metacrílico é usado, o éster α -hidroxiisobutírico é usado. Quando, por exemplo, o ácido acrílico é usado, é dada preferência para usar o ácido
10 α -hidroxiisopropiônico.

Os α -hidroxicarboxilatos de alquila usados com preferência são α -hidroxipropionato de metila, α -hidroxipropionato de etila, α -hidroxiisobutirato de metila e α -hidroxiisobutirato de etila.

Em adição aos reagentes, a mistura de reação pode compreender
15 constituintes adicionais, por exemplo solventes, catalisadores, inibidores de polimerização e água.

A reação de éster alquilhidroxicarboxílico com ácido (met)acrílico pode ser catalisada por pelo menos um ácido ou pelo menos uma base. É possível usar catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores
20 acídicos particularmente apropriados são em particular ácidos inorgânicos, por exemplo ácido sulfúrico ou ácido clorídrico e ácidos orgânicos, por exemplo ácidos sulfônicos, em particular ácido p-toluenossulfônico e trocadores de cátion de ácido.

As resinas de troca de cátion particularmente apropriadas incluem
25 em particular ácido sulfônico -contendo polímeros de estireno-divinilbenzeno. Resinas de troca de cátion particularmente apropriadas podem ser obtidas comercialmente de Rohm & Haas sob o nome comercial Amberlyst® e de Lanxess sob o nome comercial Lewatit®.

A concentração de catalisador é preferivelmente na faixa de 1 a
30 30% em peso, mais preferivelmente 5 a 15% em peso, com base na soma do éster α -alquilhidroxicarboxílico usado e do ácido (met)acrílico usado.

Os inibidores de polimerização usáveis de preferência incluem

fenotiazina, terc-butil catecol, monometil éter de hidroquinona, hidroquinona, 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxila (TEMPOL) ou misturas dos mesmos; a eficácia desses inibidores pode ser melhorada em alguns casos usando oxigênio. Os inibidores de polimerização podem ser usados em uma
5 concentração na faixa de 0,001 a 2,0% em peso, mais preferivelmente na faixa de 0,01 a 0,2% em peso, com base na soma do éster α -alquilhidroxicarboxílico usado e o ácido (met)acrílico usado.

A reação é realizada preferivelmente a temperaturas na faixa de 50°C a 200°C, mais preferivelmente 70°C a 130°C, em particular 80°C a
10 120°C e mais preferivelmente 90°C a 110°C.

A reação pode ser realizada em pressão reduzida ou elevada dependendo da temperatura da reação. Essa reação é preferivelmente realizada na faixa de pressão de 2 a 500 kPa (0,02 a 5 bar), em particular 20 a 300 kPa (0,2 a 3 bar) e mais preferivelmente 30 a 50 kPa (0,3 a 0,5 bar).

A relação molar de ácido (met)acrílico para o α -hidroxicarboxilato de alquila é preferivelmente na faixa de 4:1-1:4, em particular 3:1 a 1:3 e mais preferivelmente na faixa de 2:1-1:2.
15

A seletividade é preferivelmente pelo menos 90%, mais preferivelmente 98%. A seletividade é definida como a proporção da soma de quantidades de (met)acrilatos de alquila e ácidos α -hidroxicarboxílicos formado com base na soma das quantidades de α -hidroxicarboxilatos de alquila e ácido (met)acrílico convertido.
20

Em um aspecto particular da presente invenção, a transesterificação pode ser efetuada na presença de água. O conteúdo de água é preferivelmente na faixa de 0,1 a 50% em peso, mais preferivelmente 0,5 a 20% em peso e mais preferivelmente 1 a 10% em peso, com base no peso do α -hidroxicarboxilato de alquila usado.
25

A adição de pequenas quantidades de água surpreendentemente permite que a seletividade da reação seja aumentada. Apesar da adição de água, a formação de metanol pode ser mantida surpreendentemente baixa. Em uma concentração de água de 10 a 15% em peso com base no peso do α -hidroxicarboxilato de alquila usado, menos de 5% em peso de formas
30

de metanol em uma temperatura de reação de 120°C e um tempo de reação ou tempo de residência de 5 a 180 minutos.

A transesterificação pode ser realizada em bateladas ou continuamente, sendo dada preferência aos processos contínuos. Na transesterificação, os produtos podem preferivelmente ser removidos dos reagentes a fim de desviar o equilíbrio da reação.

O tempo de reação da transesterificação depende das massas molares usadas e da temperatura da reação, e esses parâmetros podem estar dentro de amplas faixas. O tempo de reação da transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico está preferivelmente na faixa de 30 segundos a 15 horas, mais preferivelmente 5 minutos a 5 horas e mais preferivelmente 15 minutos a 3 horas.

Em processos contínuos, o tempo de residência é preferivelmente 30 segundos a 15 horas, mais preferivelmente 5 minutos a 5 horas e mais preferivelmente 15 minutos a 3 horas.

Na preparação de metacrilato de metila de α -hidroxiisobutirato de metila, a temperatura é preferivelmente 60 a 130°C, mais preferivelmente 80 a 120°C e ainda mais preferivelmente 90 a 110°C. A pressão é preferivelmente na faixa de 5 a 100 kPa (50 a 1000 mbar), mais preferivelmente 30 a 80 kPa (300 a 800 mbar). A relação molar do ácido metacrílico para o α -hidroxiisobutirato de metila é preferivelmente na faixa de 2:1 a 1:2, em particular 1,5:1 a 1:1,5.

Em uma modalidade particularmente preferida, a transesterificação pode ser efetuada em um destilador. Nesse caso, o catalisador pode ser adicionado em qualquer região do destilador. Por exemplo, o catalisador pode ser provido na região do fundo ou na região da coluna. Ao mesmo tempo, entretanto, os reagentes devem ser postos em contato com o catalisador. Em adição, os catalisadores podem ser providos em uma região separada do destilador, caso em que essa região é conectada a regiões adicionais do destilador, por exemplo o fundo e/ou a coluna. Essa disposição separada da região do catalisador é preferida.

Essa modalidade preferida surpreendentemente consegue au-

mentar a seletividade da reação. Neste contexto, deverá ser enfatizado que a pressão da reação pode ser ajustada independentemente da pressão dentro das colunas de destilação. Isto permite que a temperatura de ebulição seja mantida baixa sem que o tempo de reação ou o tempo de residência se elevem correspondentemente. Além disso, a temperatura da reação pode ser variada sobre uma faixa ampla. Isto permite que o tempo de reação seja diminuído. Além disso, o volume do catalisador pode ser selecionado como desejado sem necessidade de levar em consideração a geometria da coluna. Além do mais, por exemplo, um reagente adicional pode ser adicionado. Todas essas medidas podem contribuir para o aumento na seletividade e na produtividade, sendo alcançados efeitos sinérgicos surpreendentes.

Neste processo, o α -hidroxicarboxilato de alquila, por exemplo α -hidroxiisobutirato de metila, é alimentado para o destilador. Em adição, ácido (met)acrílico, por exemplo ácido metacrílico, é introduzido no destilador. As condições de destilação são preferivelmente configuradas de tal maneira que exatamente um produto é descarregado do destilador por destilação, o segundo produto permanecendo no fundo e sendo removido continuamente a partir do mesmo. No caso do uso de álcoois com um número de carbono baixo, especialmente etanol ou metanol, é dada preferência à retirada do (met)acrilato de alquila da mistura de reação por destilação. Os reagentes são passados ciclicamente através da região do catalisador. Isto continuamente forma (met)acrilato de alquila e ácido α -hidroxicarboxílico.

A modalidade preferida de um destilador é apresentada esquematicamente na Figura 1. Os reagentes podem ser introduzidos na coluna de destilação 3 através de uma linha comum 1 ou separadamente através das duas linhas 1 e 2. Os reagentes são preferivelmente adicionados através de linhas separadas. Os reagentes podem ser alimentados para a coluna no mesmo estágio ou em qualquer posição.

A temperatura dos reagentes pode ser ajustada por meio de um trocador de calor na alimentação, as unidades necessárias para este fim não são mostradas na Figura 1. Em uma variante preferida, os reagentes são medidos separadamente na coluna, os componentes de ebulição mais baixa

sendo medidos abaixo da posição para a alimentação dos compostos de ebulição mais alta. Neste caso, o componente de ebulição mais baixa é preferivelmente adicionado em forma vaporosa.

Para a presente invenção, qualquer coluna de destilação de multietapas 3 que tem dois ou mais estágios de separação pode ser usada. O número de estágios de separação usados na presente invenção é o número de bandejas em uma coluna de bandejas, ou o número de lâminas teóricas no caso de uma coluna com enchimento estruturado ou uma coluna com enchimentos aleatórios.

Exemplos de uma coluna de destilação de multiestágios com bandejas incluem aqueles tais como bandejas com tampa de bolha, bandejas de peneira, bandejas de tampão de túnel (tunnel-cap), bandejas de válvulas, bandejas de encaixe, bandejas de peneira encaixadas, bandejas de peneira de tampão de bolha, bandejas de jato, bandejas centrífugas; para uma coluna de destilação de multiestágios com enchimentos aleatórios, aqueles tais como anéis de Raschig, anéis de Lessing, anéis de Pall, colos de Berl, colos de Intalox; e, para uma coluna de destilação de multiestágios com enchimentos estruturados, aqueles tais como Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kuhni), Montz-Pak (Montz) e enchimentos estruturados com bolsões de catalisador, por exemplo Kata-Pak.

Uma coluna de destilação com combinações de regiões de bandejas, de regiões de enchimentos aleatórios ou de enchimentos estruturados pode ser usada.

A coluna 3 pode ser equipada com internos. A coluna preferivelmente tem um condensador 12 para condensar o vapor e um evaporador de fundo 18.

O aparelho de destilação preferivelmente tem pelo menos uma região, conhecida de agora em diante como reator, em que pelo menos um catalisador é provido. Esse reator pode estar dentro da coluna de destilação. Entretanto, esse reator é preferivelmente disposto fora da coluna 3 em uma região separada, uma dessas modalidades preferidas sendo explicada em detalhes na Figura 1.

A fim de realizar a reação de transesterificação em um reator separado 8, é possível coletar dentro da coluna uma porção da fase líquida fluindo para baixo por meio de um colector e passar ele pela coluna com um subfluxo 4. A posição do coletor é determinada pelo perfil de concentração na coluna dos componentes individuais. O perfil de concentração pode ser regulado por meio da temperatura e/ou do refluxo. O coletor é preferivelmente posicionado de tal maneira que o fluxo conduzido para fora da coluna contém ambos os reagentes, mais preferivelmente os reagentes em concentração suficientemente alta e mais preferivelmente é uma proporção de ácido: éster molar = 1.5:1 a 1:1.5. Além disso, uma pluralidade de coletores pode ser provida em vários pontos na coluna de destilação, caso em que a quantidade de reagentes retirados pode ser usada para ajustar as proporções molares.

É adicionalmente possível para um reagente adicional, por exemplo água, ser dosada no fluxo conduzido fora da coluna, a fim de ajustar a proporção do produto de ácido/éster na reação de transesterificação cruzada ou para aumentar a seletividade. A água pode ser alimentada de fora através de uma linha (não mostrada na Figura 1) ou retirada de um separador de fase 13. A pressão do fluxo 5 enriquecido com água pode depois ser aumentada por meio de um aumento de pressão 6, por exemplo uma bomba.

Um aumento na pressão pode reduzir ou evitar a formação de vapor no reator, por exemplo um reator de leito fixo. Isto permite o fluxo uniforme através do reator e umidificação das partículas do catalisador. O fluxo pode ser conduzido através de um trocador de calor 7 e a temperatura da reação ajustada. O fluxo pode ser aquecido ou resfriado como requerido. É adicionalmente possível ajustar o éster para a proporção do produto de ácido através da temperatura da reação.

A reação de transesterificação tem lugar sobre o catalisador no reator de leito fixo 8. O fluxo através do reator pode ser para baixo ou para cima. O fluxo de saída do reator 9 compreendendo os produtos e os reagentes não convertidos para um certo grau, conteúdo dos componentes no fluxo

de resíduos do reator dependendo do tempo de residência, a massa do catalisador, a temperatura da reação e a proporção de reagente e a quantidade de água adicionada, é o primeiro a passar através de um trocador de calor 10 e ajustado a uma temperatura que é vantajosa para a introdução na coluna de destilação. É dada preferência ao ajuste de temperatura que corresponde à temperatura na coluna de destilação no ponto de introdução do fluxo.

A posição em que o fluxo que deixa o reator é retornado para a coluna, pode ficar acima ou abaixo da posição para a retirada da alimentação do reator, mas preferivelmente será acima dela. Antes da reciclagem na coluna, o fluxo pode ser descomprimido através de uma válvula 11, que preferivelmente estabelece o mesmo nível de pressão que na coluna. Neste contexto, a coluna de destilação preferivelmente tem uma pressão mais baixa. Essa configuração oferece a vantagem de que pontos de ebulição dos componentes a serem separados são mais baixos, como um resultado do que a destilação pode ser realizada em um nível de temperatura mais baixo, como um resultado de que ela economiza energia e é mais termicamente suave.

Na coluna de destilação 3, a mistura do produto é depois separada. A caldeira baixa, preferivelmente a formada de éster na transesterificação, é removida através do topo. A coluna de destilação é preferivelmente operada de tal maneira que a água adicionada contra a corrente do reator de leito fixo é de maneira semelhante removida como o produto de topo. O fluxo vaporoso retirado no topo é condensado em um condensador 12 e depois separado em um decantador 13 na fase aquosa e na fase contendo o éster do produto. A fase aquosa pode ser descarregada para a elaboração através da linha 15 ou retornada total ou parcialmente para a reação através da linha 17. O fluxo da fase contendo éster pode ser conduzido através da linha 14 parcialmente como refluxo 16 para a coluna ou descarregado parcialmente do destilador. A caldeira alta, preferivelmente o ácido formado na transesterificação cruzada, é descarregado da coluna 19 como um fluxo de fundo.

O ácido α -hidroxicarboxílico obtido da reação, por exemplo ácido

hidroisobutírico, pode ser desidratado de uma maneira conhecida em uma etapa adicional E). Em geral, o ácido α -hidroxicarboxílico, por exemplo o ácido α -hidroxiisobutírico, é aquecido na presença de pelo menos um sal de metal, por exemplo de sais de metal de álcali e/ou metal alcalino-terroso, para as temperaturas na faixa de 160 a 300°C, mais preferivelmente na faixa de 200 a 240°C, geralmente para obter o ácido (met)acrílico e água. Os sais de metal apropriados incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, hidróxido de bário, hidróxido de magnésio, sulfito de sódio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de estrôncio, carbonato de magnésio, bicarbonato de sódio, acetato de sódio, acetato de potássio e di-hidrogenofosfato de sódio.

A desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico pode ser realizada preferivelmente em uma pressão na faixa de 5 a 250 kPa (0,05 bar a 2,5 bar), mais preferivelmente na faixa de 10 a 100 kPa (0,1 bar a 1 bar).

A desidratação dos ácidos α -hidroxicarboxílicos é descrita, por exemplo, em DE-A-176 82 53.

O ácido (met)acrílico dessa maneira obtido pode por sua vez ser usado para preparar (met)acrilatos de alquila. Adicionalmente, o ácido (met)acrílico é um produto comercial. De maneira surpreendente, o processo para preparar (met)acrilatos de alquila pode conseqüentemente de maneira semelhante servir para preparar ácido (met)acrílico, caso em que a proporção do produto de (met)acrilatos de alquila para o ácido (met)acrílico pode ser regulada facilmente pela concentração de água na transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila e/ou através da temperatura da reação.

A presente invenção será ilustrada em detalhes de agora em diante com referência aos exemplos e a um exemplo comparativo.

Exemplo comparativo 1

Em um bécher, 800 g de água foram aquecidos a 60°C. Com a agitação, 3,27 g de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos. 100 g de dióxido de manganês comercialmente disponível que tinha uma área de superfície BET de aproximadamente 230 m²/g e um número de estrutura de 44-0141 de acordo com ICDD, e cujo espectro de raios X (XRD) exibiu um reflexo com

intensidade máxima na faixa de 32° a 42°, foram adicionados lentamente para essa solução. A composição resultante foi agitada a 60°C durante 2 horas. Subsequentemente, o dióxido de manganês foi removido e seco a 110°C. O catalisador seco exibiu uma proporção atômica Zr/Mn de 0,008 no espectro de fluorescência de raios X (XFA).

Em um reator, uma mistura de acetona cianoidrina, água e acetona foi reagida com o catalisador de dióxido de manganês descrito acima em uma temperatura de 60°C e uma pressão padrão. A mistura de reação foi agitada. A proporção de mistura dos componentes de acetona cianoidrina/acetona/água foi de 1/1,5/15. A carga do catalisador foi aproximadamente 0,32 a 0,36 g de acetona cianoidrina por g de catalisador por hora.

A mistura de reação adicionada ao catalisador tinha um pH de aproximadamente 4,1. Além disso, aproximadamente 100 ml de ar por minuto foram passados através da mistura de reação a uma pressão de aproximadamente 100 kPa (1 bar), e a quantidade de catalisador foi aproximadamente 50 g. A média de vida alcançada nesse experimento foi aproximadamente 8 dias, a média de vida sendo definida como o tempo até a conversão cair abaixo de 50% da conversão de partida.

Exemplo comparativo 2

O Exemplo comparativo 1 foi essencialmente repetido, exceto que a mistura de reação adicionada ao catalisador tinha um pH de 9,3. Nesse caso, o pH foi ajustado pela adição de LiOH. Além disso, nitrogênio foi passado através da mistura de reação em vez de ar.

A média de vida alcançada nesse experimento foi aproximadamente 9 dias.

Exemplo 1

O Exemplo comparativo 1 foi essencialmente repetido, exceto que a mistura de reação adicionada ao catalisador tinha um pH de 9,3. Nesse caso, o pH foi ajustado pela adição de LiOH.

A média de vida alcançada nesse experimento foi aproximadamente 32 dias.

Exemplo 2

O Exemplo 1 foi essencialmente repetido, exceto que pH foi ajustado usando KOH. A média de vida alcançada nesse experimento foi aproximadamente 25 dias.

5 Exemplo comparativo 3

Em um reator de leito de acumulação, a mistura de acetona-cianidrina, água e acetona foi reagida a uma temperatura de 50°C de uma pressão padrão com um catalisador MnO₂ comercialmente disponível que tinha sido comprimido para um grânulo, tinha uma área de superfície de BET
10 de aproximadamente 230 m²/g e um número de estrutura 44-0141 de acordo com ICDD, de cujo espectro de raios X (XRD) exibiu um reflexo com intensidade máxima na faixa de 32° a 42°. A proporção da mistura de componentes de acetona cianidrina/acetona/água foi 1/1,5/6. A carga do catalisador foi aproximadamente 1,55 a 1,60 g de acetona cianidrina por g de catalisador
15 por hora.

A mistura de reação adicionada ao catalisador tinha um pH de aproximadamente 4,1. Além disso, aproximadamente 300 ml de ar por minuto a uma pressão de aproximadamente 100 kPa (1 bar) foram usados, e a quantidade de catalisador foi aproximadamente 50 g. A média de vida alcançada nesse experimento foi aproximadamente 26 dias.

20 Exemplo 3

O Exemplo comparativo 3 foi essencialmente repetido, exceto que a mistura de reação adicionada para o catalisador tinha um pH de 9,3. Nesse caso, o pH foi ajustado adicionando LiOH.

25 A média de vida alcançada nesse experimento foi aproximadamente 58 dias.

Exemplo comparativo 4

O Exemplo comparativo 2 foi essencialmente repetido, exceto que o pH foi ajustado com dietilamina. A média de vida foi aproximadamente
30 5 dias. Esse exemplo comparativo mostra que o uso de aminas pode levar a efeitos desvantajosos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar carboxamidas hidrolisando carbonitri-
las na presença de um catalisador compreendendo dióxido de manganês,
caracterizado pelo fato de que a mistura de reação adicionada ao catalisador
5 compreendendo dióxido de manganês tem um pH na faixa de 6,0 a 11,0 e a
hidrólise é realizada na presença de um agente oxidante.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
fato de que o agente de oxidação usado é um gás que compreende oxigê-
nio.

10 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
fato de que o gás compreende oxigênio molecular (O_2) ou ozônio (O_3).

4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado
pelo fato de que o gás compreende 50 a 98% em volume de gás inerte e 2 a
50% em volume de oxigênio molecular (O_2).

15 5. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações
2 a 4 anteriores, caracterizado pelo fato de que o gás compreendendo oxi-
gênio é usado com uma concentração na faixa de 10 a 1000 litros/hora com
base em 1 kg de catalisador compreendendo dióxido de manganês.

20 6. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações
anteriores, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação adicionada ao
catalisador compreendendo dióxido de manganês tem um pH na faixa de 6,5
a 10,0.

25 7. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações
anteriores, caracterizado pelo fato de que o pH é ajustado pela adição de
hidróxidos ou óxidos.

8. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações
anteriores, caracterizado pelo fato de que uma amina não é usada para ajus-
tar o pH.

30 9. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações
anteriores, caracterizado pelo fato de que a proporção de amina na mistura
de reação adicionada ao catalisador compreendendo dióxido de manganês é
no máximo 0,001% em peso.

10. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a hidrólise é realizada na presença de íons de lítio.

5 11. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o pH é ajustado através da adição de hidróxido de lítio.

10 12. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreendendo dióxido de manganês compreende pelo menos 50% em peso de dióxido de manganês com uma fórmula empírica de MnO_x em que x está na faixa de 1,7 a 2,0.

15 13. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreendendo dióxido de manganês compreende pelo menos um promotor que é selecionado de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Zn, Ga, In, Ge, Sn e Pt.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreendendo dióxido de manganês compreende 0,01 a 10% em peso de promotores.

20 15. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreendendo dióxido de manganês tem uma área de superfície específica na faixa de 50 a 1000 m^2 por g.

25 16. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a carbonitrila usada no processo é uma α -hidroxicarbonitrila.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a α -hidroxicarbonitrila é 2-hidróxi-2-metilpropionitrila ou 2-hidroxi-2-propionitrila.

30 18. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a reação de hidrólise é realizada na presença de um composto de carbonila.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado

pelo fato de que a concentração do composto de carbonila está na faixa de 0,1 a 6 mols por mol de carbonitrila.

20. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a relação molar de água para carbonitrila está na faixa de 0,5:1 a 25:1.

21. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a reação de hidrólise é realizada a uma temperatura na faixa de 10 a 150°C.

22. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a reação de hidrólise é realizada em uma pressão na faixa de 10 kPa a 1 MPa (0,1 bar a 10 bar).

23. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a reação de hidrólise é realizada em um reator de leito de acumulação.

24. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreendendo dióxido de manganês tem, no espectro de raios X (XRD) medido como um pó, um reflexo na faixa de 32,0 a 42,0°.

25. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreendendo dióxido de manganês contém

0,0 a 25% em peso de SiO_2 ;

0,1 a 10% em peso de K_2O ;

0,0 a 5% em peso de ZrO_2 e

75 a 99% em peso de MnO_2 .

26. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a carbonitrila é obtida reagindo uma cetona ou um aldeído com ácido hidrociânico na presença de um catalisador básico.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o catalisador básico é um hidróxido de metal de álcali, a quantidade de hidróxido de metal de álcali sendo selecionada de tal maneira

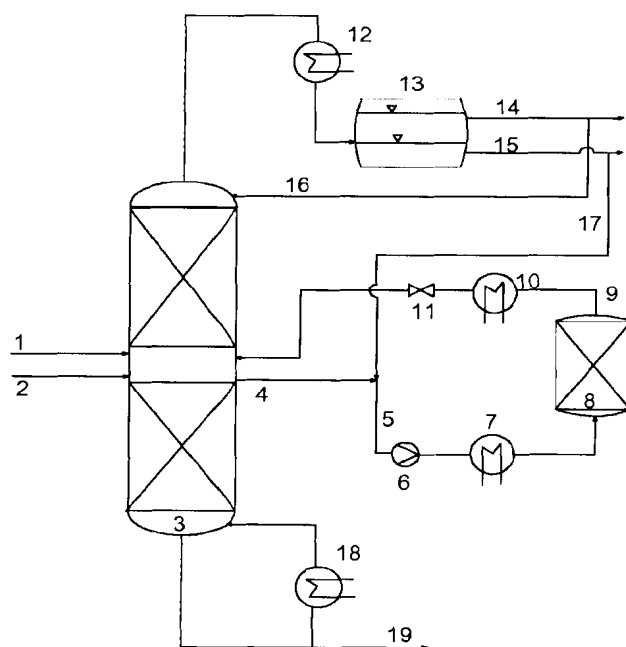
que a mistura de reação usada para a hidrólise tem um pH na faixa de 6,0 a 11,0.

28. Processo para preparar (met)acrilatos de alquila, caracterizado pelo fato de que o processo tem uma etapa de hidrólise como definido em pelo menos uma das reivindicações 1 a 27.

29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o processo compreende as etapas a seguir:

- A) formação de pelo menos uma cianoidrina reagindo pelo menos um composto de carbonila com ácido hidrocianico;
- 10 B) hidrólise da cianoidrina ou das cianoidrinas para formar pelo menos uma α -hidroxicarboxamida;
- C) álcoolise da α -hidroxicarboxamida ou das α -hidroxicarboxamidas para obter pelo menos um α -hidroxicarboxilato de alquila;
- D) transesterificação de α -hidroxicarboxilato de alquila ou de α -hidroxicarboxilatos de alquila com ácido (met)acrílico para formar pelo menos um (met)acrilato de alquila e pelo menos um ácido α -hidroxicarboxílico;
- 15 E) desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico ou dos ácidos α -hidroxicarboxílicos para formar ácido (met)acrílico.

20 30. Processo de acordo com a reivindicação 28 ou 29, caracterizado pelo fato de que o metacrilato de metila é preparado.

Fig.1

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PREPARAR CARBOXAMIDAS HIDROLISANDO CARBONITRILAS NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR COMPREENDENDO DIÓXIDO DE MANGANÊS".**

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar carboxamidas hidrolisando carbonitrilas na presença de um catalisador compreendendo dióxido de manganês, em que a mistura de reação adicionada ao catalisador compreendendo dióxido de manganês tem um pH na faixa de 6,0 a 11,0 e a hidrólise é realizada na presença de um agente de oxidação.

10 A presente invenção refere-se ainda a um processo para preparar (met)acrilatos de alquila, o processo tendo uma etapa de hidrólise de acordo com o processo descrito acima.