



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

(21) **PI0610011-2 A2**



* B R P I O 6 1 0 0 1 1 A 2 *

(22) Data de Depósito: 12/05/2006
(43) Data da Publicação: 18/05/2010
(RPI 2054)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 67/327 (2010.01)
C07C 69/54 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE (MET)ACRILATOS DE ALQUILA**

(30) Prioridade Unionista: 20/05/2005 DE 10 2005 023 975.7

(73) Titular(es): EVONIK RÖHM GMBH

(72) Inventor(es): ALEXANDER MAY, BERND VOGEL,
HERMANN SIEGERT, JOCHEN ACKERMANN, SÖNKE BRÖCKER,
UDO GROPP

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006062281 de 12/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/122911 de 23/11/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE (MET)ACRILATOS DE ALQUILA. A presente invenção refere-se a processos para preparação de (met)acrilatos de alquila, compreendendo as etapas de: - transesterificação de um a-hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico, para se obter (met)acrilatos de alquila e ácido a-hidroxi-carboxílico, e - desidratação do ácido a-hidroxicarboxílico para se obter o ácido (met)acrílico.



PI0610011-2

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE (MET)ACRILATOS DE ALQUILA**".

A presente invenção refere-se a processos para preparação de (met)acrilatos de alquila.

5 Os ésteres acrílicos e os ésteres metacrílicos, referidos daqui em diante como (met)acrilatos de alquila, encontram o seu principal campo de uso na preparação de polímeros e copolímeros com outros compostos polimerizáveis.

10 O éster metacrílico, por exemplo, metacrilato de metila, é adicionalmente um importante monômero para diversos ésteres peculiares baseados em ácido metacrílico (MA), os quais são preparados mediante transesterificação com o correspondente álcool.

15 O metacrilato de metila (MMA) e o ácido metacrílico são preparados atualmente partindo, predominantemente, de ácido cianídrico e acetona, através de cianidrina acetona (ACH), que é formada como um intermediário central.

20 Outros processos que utilizam uma base de matéria-prima diferente de ACH são descritos na literatura de patente relevante e, nesse meio tempo, foram implementados na produção em escala. Nesse contexto, as matérias-primas à base de C-4, tais como, isobutileno ou terc-butanol, são usadas nos dias de hoje como reagentes que são convertidos nos desejados derivados de ácido metacrílico, através de uma pluralidade de estágios de processo.

25 Uma adicional matéria de intensa investigação tem sido o uso de propeno como matéria-prima básica, em cujo caso o ácido metacrílico é obtido com rendimentos moderados através de estágios de hidrocarbonilação (para ácido isobutírico) e oxidação por desidrogenação.

30 É conhecido que o propanal ou o ácido propiônico, os quais podem ser obtidos em processos industriais partindo de etileno e unidades de C-1, como, por exemplo, monóxido de carbono, podem ser usados como matéria-prima básica. Nesses processos, uma reação de aldolização com formaldeído converte o composto de β -hidroxicarbonila formado *in situ*, sob

desidratação, ao correspondente composto α,β -insaturado. Um panorama de processos comuns para preparação de ácido metacrílico e ésteres do mesmo pode ser encontrado na literatura, por exemplo, em Weissermel Arpe, "*Industrielle organische Chemie*" [*Industrial organic chemistry*], VCH, Weinheim 1994, 4ª. edição, p. 305, ff ou na publicação da Kirk Othmer "*Encyclopedia of Chemical Technology*", 3ª. edição, Vol. 15, página 357.

É normalmente conhecido que os processos industriais baseados em ACH e que utilizam ácido sulfúrico altamente concentrado (cerca de 100% em peso de H_2SO_4) na primeira etapa de reação, conhecida como amidação, são realizados sob temperaturas entre $80^\circ C$ e cerca de $110^\circ C$.

Um processo representativo de tal processo é, por exemplo, o descrito na Patente U.S. Nº 4.529.816, em que a amidação de ACH é executada sob temperaturas em torno de $100^\circ C$, com uma proporção molar de $ACH:H_2SO_4$ de cerca de 1:1,5 a 1:1,8. As etapas relevantes para esse processo são: a) amidação; b) conversão; e c) esterificação.

Na amidação, os produtos principais obtidos da reação incluem SIBAm = hidrogenossulfato de ácido de sulfóxi-alfa-hidroxiisobutiramida e MAA·H₂SO₄ = sulfato ácido de metacrilamida como uma solução, em excesso de ácido sulfúrico. Além disso, HIBAm·H₂SO₄ = hidrogenossulfato ácido de alfa-hidroxiisobutiramida é também obtido em uma típica solução de amidação, com um rendimento baseado em ACH < 5%. Em uma conversão mais ou menos completa de ACH, esse processo de amidação, o qual é bastante seletivo per se, prossegue com um rendimento (= soma dos intermediários descritos) de aproximadamente 96-97%.

Entretanto, os subprodutos formados nessa etapa em quantidades não consideráveis, incluem, monóxido de carbono, acetona, produtos de sulfonação de acetona e produtos de ciclocondensação de acetona com diversos intermediários.

A proporção de HIBAm, assim como, de SIBAm na mistura de amidação é também estabelecida, dependendo do teor de água no ácido sulfúrico usado. Quando, por exemplo, é usado 97% em peso de ácido sulfúrico (1,5 equivalentes de H_2SO_4 baseado em ACH), são formados cerca de

25% em peso de HIBAm, este não podendo mais ser seletiva e totalmente reagido na conversão para proporcionar o MAA. O teor de água relativamente alto na amidação, sob temperaturas de 90°C-110°C, resulta, assim, em uma proporção relativamente alta de HIBAm, o qual pode ser convertido por meio de conversão convencional, somente de forma relativamente não-seletiva, ao intermediário alvo $MAA \cdot H_2SO_4$.

O objetivo da conversão é a conversão substancialmente completa do SIBAm e HIBAm em MAA, que prossegue sob a eliminação β do ácido sulfúrico (em excesso de ácido sulfúrico como solvente).

Na etapa de conversão do processo, a solução de ácido sulfúrico (anidra) do HIBAm, SIBAm e MAA (cada qual presente na forma de sulfatos ácidos), é reagida sob altas temperaturas, entre 140°C-160°C e em curtos tempos de residência de cerca de 10 minutos ou menos.

A mistura de conversão desse procedimento é caracterizada por um alto excesso de ácido sulfúrico e pela presença do principal produto $MAA \cdot H_2SO_4$ com uma concentração na solução de cerca de 30-35% em peso (dependendo do excesso de ácido sulfúrico usado).

No caso de uma reação mais ou menos completa de $SIBAm \cdot H_2SO_4$, a etapa de conversão prossegue com um rendimento de $MAA \cdot H_2SO_4$ de aproximadamente 94-95%. Adicionando as perdas na amidação, como resultado das reações colaterais descritas acima, apenas entre 90-92% MAA (baseado em ACH) é assim disponível para a subsequente esterificação ao metacrilato de metila (MMA) desejado como produto.

Como resultado das rígidas condições de reação, os subprodutos que são formados nessa etapa de processo são quantidades consideráveis de produtos de condensação e adição dos intermediários entre si.

O objetivo da esterificação é a reação substancialmente completa de $MAA \cdot H_2SO_4$, proveniente da conversão ao MMA. A esterificação prossegue através da adição de uma mistura que consiste em água e metanol à solução de MAA-ácido sulfúrico, e prossegue, pelo menos, parcialmente, através do ácido metacrílico (MA) como um intermediário. A reação pode ser operada sob pressão ou à pressão ambiente.

Tipicamente, as etapas de hidrólise/esterificação da solução de conversão sob temperaturas entre 90°C-140°C, e tempos de reação de uma ou mais horas, proporcionam uma solução que foi formada de ácido sulfúrico de MMA, MA e sulfato ácido de amônio.

5 As condições de reação na presença de ácido sulfúrico livre resultam na seletividade do metanol nessa etapa sendo apenas de cerca de 90% ou menos, e o éter dimetílico é formado como subproduto, mediante condensação do metanol.

10 No caso de uma reação de $MAA \cdot H_2SO_4$ mais ou menos completa, a esterificação prossegue com um rendimento de MMA de aproximadamente 98-99%, baseado no MAA usado (seletividade total do MA + MMA). Adicionando as perdas da amidação e a conversão como resultado das reações colaterais acima descritas, é então possível, no processo global cobrin-

15 do todas as etapas, se obter um rendimento máximo de MMA de 90%, baseado em ACH, em uma reação ótima.

Além dos fracos rendimentos globais do processo acima descrito, o qual, especialmente em escala de produção, são associados com a ocorrência de consideráveis quantidades de resíduos e gases residuais, esse processo apresenta a desvantagem de que quantidades excessivamente

20 superestequiométricas de ácido sulfúrico têm de ser usadas. A partir do ácido de processo contendo hidrogenossulfato ácido de amônio e ácido sulfúrico que é regenerado em uma instalação de contato de ácido sulfúrico, como alcatrão, produtos de condensação sólidos adicionalmente se separam e impedem o transporte isento de problemas do ácido do processo, pelo que

25 esses produtos têm de ser removidos com considerável custo e inconveniência.

Como conseqüência das drásticas perdas de rendimento no processo acima descrito da Patente U.S. Nº 4.529.816, existem algumas proposições para a amidação e hidrólise de ACH na presença de água, em cujo

30 caso a função hidroxila na unidade molecular é retida, pelo menos nas primeiras etapas da reação.

Essas proposições para uma amidação alternativa na presença

de água, levam, dependendo se são realizadas na presença ou ausência de metanol, tanto à formação de 2-hidroxiisobutirato de metila (= MHIB) ou à formação de ácido 2-hidroxiisobutírico (= HIBAc).

5 O ácido 2-hidroxiisobutírico é um intermediário central para a preparação de ácido metacrílico e ésteres metacrílicos derivados do mesmo, especialmente, metacrilato de metila.

Uma adicional alternativa para a preparação de ésteres do ácido 2-hidroxiisobutírico, especialmente, 2-hidroxiisobutirato de metila, partindo de ACH, é descrita no documento de patente japonesa, JP Hei- 4-193845. Nesse
10 documento JP Hei- 4-193845, a ACH é inicialmente amidada a uma temperatura abaixo de 60°C, com 0,8 a 1,25 equivalentes de ácido sulfúrico, na presença de menos de 0,8 equivalentes de água e posteriormente reagida sob temperaturas superiores a 55°C com mais de 1,2 equivalentes de álcool, especialmente, metanol, proporcionando o MHIB ou os ésteres correspon-
15 dentes. Nenhuma referência é feita nesse documento quanto à presença de meios redutores de viscosidade que são estáveis com relação à matriz reacional.

As desvantagens e problemas desse processo incluem a implementação industrial, como resultado da extrema formação de viscosidade ao
20 final da reação.

Algumas abordagens de utilização e conversão de MHIB através de desidratação para proporcionar o metacrilato de metila são descritas na literatura de patente.

Por exemplo, no documento de patente EP 0 429 800, o MHIB
25 ou uma mistura de MHIB e um correspondente éster alfa ou beta-alcóxi é reagido na fase gasosa, na presença de metanol como uma co-alimentação, sobre um catalisador heterogêneo que consiste em um aluminossilicato cristalino e um dopante misto, composto primeiramente de um elemento de metal alcalino e, em segundo lugar, de um metal nobre. Muito embora a conversão e a seletividade do catalisador sejam bastante satisfatórias, pelo me-
30 nos no início da reação, ocorre uma desativação bastante drástica do catalisador, com aumento do tempo reacional, o que se associa a queda de ren-

dimentos.

Uma abordagem similar é acompanhada pelo documento de patente EP 0 941 984, no qual a desidrogenação do MHIB na fase gasosa é descrita como uma subetapa de uma síntese de MMA, na presença de um catalisador heterogêneo que consiste em um sal de metal alcalino de ácido fosfórico em SiO₂. Entretanto, esse processo de estágios múltiplos é globalmente complicado, vinculando elevadas pressões e, assim, dispendioso e equipamento nas subetapas, produzindo apenas rendimentos insatisfatórios.

Além dos estudos descritos acima sobre a desidratação de MHIB e ésteres correlacionados para os correspondentes compostos de ácido metacrílico alfa-beta-insaturados na fase gasosa, existem também propostas para implementação da reação na fase líquida.

A preparação de MA partindo de ácido 2-hidroxiisobutírico é descrita, por exemplo, na Patente U.S. Nº 3.487.101, onde a preparação de diversos derivados de ácido metacrílico, especialmente, ácido metacrílico e ésteres metacrílicos, partindo de ácido 2-hidroxiisobutírico na fase líquida, é caracterizada pelo fato de que a reação do HIBAc para proporcionar o ácido metacrílico é realizada na presença de um catalisador básico dissolvido, sob altas temperaturas, entre 180°C-320°C, na presença de ésteres de alto ponto de ebulição (por exemplo, ftalato de dimetila) e anidridos internos (por exemplo, anidrido ftálico). De acordo com a patente, seletividades de MA em torno de 98% são obtidas nas conversões de HIBAc > 90%. Nenhuma informação é fornecida quanto à estabilidade de longo prazo da solução de catalisador líquido, especialmente, quanto à exaustão do anidrido usado.

O documento de patente JP 184047/1985 também descreve a desidratação de MHIB, na presença de ácido sulfúrico altamente concentrado (90-100% em peso). As desvantagens nesse caso incluem as altas quantidades de entrada de ácido sulfúrico e a inevitável ocorrência de grandes quantidades de ácido sulfúrico aquoso que são formadas no curso da reação através da liberação de água do MHIB. Devido às quantidades de ácido residual, esse processo não ganha qualquer importância econômica.

O documento de patente Alemã, DE-A 1 191367, se refere à

preparação de ácido metacrílico, partindo de ácido 2-hidroxiisobutírico na fase líquida, caracterizada pelo fato de que a reação de HIBAc para proporcionar o ácido metacrílico é realizada na presença de iniciadores de polimerização (por exemplo, pó de cobre) e na presença de uma mistura de catalisadores consistindo em halogenetos de metal e halogenetos de metal alcalino sob altas temperaturas, entre 180-220°C. De acordo com essa Patente, são obtidas seletividades de MA > 99% nas conversões de HIBAc > 90%. Os melhores resultados são alcançados com misturas de catalisadores de brometo de zinco e brometo de lítio. É comumente conhecido que o uso de catalisadores contendo halogenetos sob altas temperaturas coloca drásticas exigências sobre os materiais a serem usados e esses problemas relativos aos subprodutos halogenados arrastados no destilado também ocorrem nos setores a jusante da instalação.

O documento de patente EP 0 487 853 descreve a preparação de ácido metacrílico partindo de cianidrina acetona (ACH), caracterizada pelo fato de que na primeira etapa, a ACH é reagida com água sob moderadas temperaturas, na presença de um catalisador de hidrólise heterogêneo e, na segunda etapa, 2-hidroxiisobutiramida é reagida com formiato de metila ou metanol/monóxido de carbono para formar formamida e hidroxiisobutirato de metila e, na terceira etapa, MHIB é hidrolisado com água na presença de um trocador de íon heterogêneo, de modo a proporcionar o ácido hidroxiisobutírico e, na quarta etapa, HIBAc é desidratado, permitindo ao mesmo reagir com a fase líquida sob altas temperaturas na presença de um sal de metal alcalino solúvel. A preparação do ácido metacrílico a partir de HIBAc é descrita com altas conversões de cerca de 99%, com seletividades mais ou menos quantitativas. A multiplicidade de etapas reacionais necessárias e a necessidade de intermediários individuais intermediadamente isolados, especialmente, também o desempenho de etapas de processo individuais e sob elevada pressão, torna o processo complicado e, assim, no final, não-econômico. Além disso, é necessariamente usada a formamida e esse composto, em muitos casos, deve ser considerado como um subproduto indesejado, o qual deve ser descartado de uma maneira dispendiosa.

O documento de patente Alemã, DE-A 1 768 253, descreve um processo para preparação de ácido metacrílico através da desidratação de ácido alfa-hidroxiisobutírico, caracterizado pelo fato de que o HIBAc é reagido na fase líquida a uma temperatura de pelo menos 160°C, na presença de um catalisador de desidratação, o qual consiste em um sal metálico de ácido alfa-hidroxiisobutírico. Particularmente adequado, nesse caso, são os sais de metal alcalino e metal alcalino-terroso de HIBAc, que são preparados em um material fundido de HIBAc, através da reação de sais adequados de metal *in situ*. De acordo com a Patente, rendimentos de MA de até 95% são descritos, onde a alimentação do procedimento contínuo consiste em HIBAc e de aproximadamente 1,5% em peso do sal de metal alcalino de HIBAc.

O documento de patente Romeno, RU 89631, se refere a um processo para preparação de ácido metacrílico, partindo de ácido 2-hidroxiisobutírico, através da eliminação de água na fase líquida, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada na ausência de um catalisador, com uma solução aquosa de HIBAc (até 62% em peso de HIBAc em água) sob pressão e elevadas temperaturas de 200°C-240°C.

É também conhecido que o ácido 2-hidroxiisobutírico pode ser preparado partindo de cianidrina acetona (ACH), mediante hidrólise da função nitrila, na presença de ácidos minerais (ver, J. Brit. Chem. Soc. (1930); Chem. Ber. 72 (1939), 800).

Um processo representativo desse processo é, por exemplo, a publicação da Patente Japonesa, Sho 63-61932, na qual a ACH é hidrolisada a ácido 2-hidroxiisobutírico, em um processo de dois estágios. Nesse processo, a ACH é inicialmente reagida na presença de 0,2-1,0 mol de água e 0,5-2 equivalentes de ácido sulfúrico, para formar os correspondentes sais de amida. Mesmo nessa etapa, o uso de pequenas concentrações de água e ácido sulfúrico, que são necessárias para se obter satisfatórios rendimentos, problemas imensos de pequenas quantidades de ácido de processo residual ocorrem, devido à agitação da mistura de amidação, como resultado da alta viscosidade das bateladas de reação, especialmente, com relação ao final do tempo de reação.

Quando a quantidade molar de água é aumentada para garantir uma viscosidade baixa, a reação se torna lenta de forma acentuada e ocorrem reações colaterais, especialmente, a fragmentação da ACH dentro dos reagentes de acetona e ácido cianídrico, que reagem posteriormente sob condições reacionais proporcionando subseqüentes produtos. De acordo com as observações preliminares da publicação da Patente Japonesa SHO 63-61932, o aumento da temperatura não permite que a viscosidade da mistura reacional seja controlada e as correspondentes bateladas de reação se tornam agitáveis como resultado da queda de viscosidade, mas, nesse caso, também as reações colaterais aumentam de forma acentuada mesmo sob temperaturas moderadas, o que, por fim, se manifesta em si com apenas rendimentos moderados (ver os exemplos comparativos).

Quando são empregadas temperaturas inferiores a 50°C, que poderiam garantir uma reação seletiva, o aumento com relação ao final do tempo de reação na concentração dos sais de amida, que são fracamente solúveis sob as condições reacionais, resulta, inicialmente, na formação de uma suspensão que é difícil de agitar e, por fim, na completa solidificação da batelada de reações.

Na segunda etapa da publicação da Patente Japonesa SHO 63-61932, é adicionada água à solução de amidação e a hidrólise é efetuada sob temperaturas mais altas que a temperatura da amidação, no curso do qual o ácido 2-hidroxiisobutírico é formado a partir de sais de amida formados pela amidação, para liberação do sulfato ácido de amônio.

O essencial para a viabilidade econômica de um processo industrial não é apenas a preparação seletiva do produto alvo HIBAc na reação, mas, também, o isolamento da matriz da reação ou a remoção do HIBAc do ácido restante do processo.

O documento de Patente Japonesa, JP Sho 57-131736, descreve um método para isolar o ácido alfa-oxiisobutírico (= HIBAc), onde esse problema é tratado através de tratamento da solução reacional que é obtida após a reação entre a cianidrina acetona, ácido sulfúrico e água, mediante clivagem hidrolítica e compreende o ácido alfa-hidroxiisobutírico e hidroge-

nossulfato ácido de amônio com um agente de extração, que transfere o ácido 2-hidroxiisobutírico dentro do agente de extração e o sulfato ácido de amônio permanece na fase aquosa.

5 Nesse processo, o ácido sulfúrico livre restante no meio reacional é neutralizado antes da extração através de tratamento com um meio alcalino, a fim de aumentar o grau de extração do HIBAc dentro da fase orgânica de extração. A neutralização necessária é associada com uma considerável entrada adicional da amina ou uma base mineral e, assim, com consideráveis quantidades residuais dos sais correspondentes que não podem
10 ser descartados de uma maneira ecológica e economicamente viável.

As desvantagens do documento JP Sho 57-131736, que descreve um processo para preparação de MMA através de metacrilamida-hidrogenossulfato (seqüência de reação: amidação – conversão – esterificação hidrolítica) pode ser resumida como segue:

15 a) uso de alto excesso molar de ácido sulfúrico baseado em ACH (em processos industriais, de aproximadamente 1,5-2 equivalentes de ácido sulfúrico por equivalente de ACH);

b) Alta perda de rendimento na etapa de amidação (aproximadamente de 3-4%) e na etapa de conversão (aproximadamente 5-6%), a qual é por fim manifestada em um máximo rendimento de sulfato de metacrilamida, de aproximadamente 91%;

20 c) Grandes correntes residuais na forma de ácido sulfúrico aquoso, nas quais o hidrogenossulfato ácido de amônio e subprodutos orgânicos são dissolvidos. A separação de resíduos de alcatrão indefinidos provenientes desse ácido residual de processo, necessita de pós-tratamento ou
25 descarte dispendioso e inconveniente.

As desvantagens do documento JP Sho 57-131736, que descreve um processo para preparação de MMA através de ácido hidroxiisobutírico como um intermediário central (seqüência reacional: amidação – hidrólise; síntese de HIBAc – síntese de MA – esterificação hidrolítica) podem ser
30 resumidas como segue:

a) conquanto que um baixo excesso molar de ácido sulfúrico

baseado em ACH (apenas de aproximadamente 1,0 equivalente de ácido sulfúrico por equivalente de ACH) seja usado, ocorrem intensos problemas com relação à viscosidade e agitação do meio de amidação, até completar a solidificação das bateladas de reação; a diluição proposta da amidação com álcoois (metanol) ou com diversos ésteres, leva a uma conversão incompleta de ACH sob as condições reacionais ou à decomposição química dos diluentes;

b) altas perdas de rendimento na etapa de amidação (aproximadamente de 5-6%) e complicada extração com um solvente orgânico para formar uma fase de extração contendo água e HIBAc, a qual deve ser processada mediante destilação, com alto consumo de energia para isolar o HIBAc. Cerca de 2 kg de resíduo de ácido do processo são gerados por kg de HIBAc, contendo cerca de 34% em peso de água, assim como, 66% em peso de hidrogenossulfato de amônio (ver a publicação de Patente Japonesa SHO-57-131736, Exemplo 4). A regeneração de uma solução de sal residual com altos teores de água em uma instalação de contato de ácido sulfúrico (= instalação SC) é associada com considerável consumo de energia, o que diferencialmente limita a capacidade de tal instalação SC.

É comum para todos esses processos que o isolamento do HIBAc de uma matriz reacional aquosa contendo hidrogenossulfato de amônio é bastante dispendiosa e inconveniente. Um teor de água excessivamente alto na fase de extração contendo HIBAc, também provoca o arraste de hidrogenossulfato de amônio no subsequente estágio de MA, que não pode ser mais operado continuamente em escala industrial durante um período de tempo aceitável. O alto consumo de energia na regeneração de ácido de processo aquoso altamente concentrado e também de correntes de extração, adicionalmente tornam os procedimentos propostos não-econômicos e não oferecem uma real alternativa para o procedimento estabelecido, o qual, embora não-seletivo, é apropriado para a finalidade devido ao pequeno número de etapas simples no processo.

Em vista do descrito na técnica anterior, constitui assim, um objetivo da presente invenção o provimento de processos para preparação de (met)

acrilatos de alquila, que sejam realizados de forma simples e econômica.

É ainda um adicional objetivo da presente invenção proporcionar um processo em que os (met)acrilatos de alquila possam ser obtidos de forma bastante seletiva.

5 Além disso, constitui ainda um objetivo da presente invenção proporcionar um processo para preparação de (met)acrilatos de alquila, em que apenas uma pequena quantidade de subprodutos seja obtida. O produto pode ser obtido com rendimentos máximos e, de modo global, com baixo consumo de energia.

10 É ainda um adicional objetivo da presente invenção especificar um processo para preparação de (met)acrilatos de alquila, que possa ser realizado de forma particularmente simples e econômica.

Esses e outros objetivos que não se encontram explicitamente indicados, mas que podem ser derivados ou discernidos diretamente das correlações aqui discutidas por meio da introdução, são aqui obtidos mediante processos que apresentam todas as características conforme descrito pela reivindicação 1. Apropriadas modificações dos processos, de acordo com a invenção, são protegidas nas sub-reivindicações dependentes da reivindicação 1.

20 Conseqüentemente, a presente invenção proporciona processos para preparação de (met)acrilatos de alquila, compreendendo as etapas de transesterificação de um α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico, de modo a obter (met)acrilatos de alquila e ácido α -hidroxicarboxílico, e desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico para obter o ácido (met)acrílico.

25 Os aspectos da invenção podem adicionalmente obter vantagens, incluindo as seguintes:

O processo evita o uso de ácido sulfúrico em grandes quantidades como reagente. Conseqüentemente, não são obtidas grandes quantidades de sulfato ácido de amônio no processo de acordo com a invenção.

30 O processo de acordo com a invenção produz os (met)acrilatos de alquila com altos rendimentos. Isso é verdadeiro, em particular, na comparação com os processos descritos no documento de patente EP-A-0941984, no

qual os α -hidroxicarboxilatos de alquila são desidratados diretamente nos (met)acrilatos de alquila. Foi descoberto, surpreendentemente, que a etapa de reação adicional de transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico resulta na obtenção de seletividades mais altas, no global.

Nessa reação, a formação de subprodutos, normalmente, não é baixa. Além disso, levando em conta, especialmente, a alta seletividade, altas conversões são obtidas.

O processo da presente invenção apresenta baixa formação de subprodutos.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado de modo econômico, especialmente, com baixa demanda de energia. Nesse processo, os catalisadores usados nas etapas de desidratação e transesterificação podem ser usados por um longo período de tempo, sem que a seletividade ou a atividade diminuam.

O processo da presente invenção pode ser implementado em escala industrial.

De acordo com a invenção, os α -hidroxicarboxilatos de alquila são reagidos com o ácido (met)acrílico. Os ácidos (met)acrílicos que podem ser utilizados para tal finalidade são conhecidos per se e podem ser obtidos comercialmente. Além do ácido acrílico (ácido propenóico) e ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenóico), os ácidos (met)acrílicos incluem, em particular, os derivados que compreendem substituintes. Os substituintes adequados incluem, em particular, os halogênios, tal como, cloro, flúor e bromo e também grupos alquila que podem, preferivelmente, compreender de 1 a 10, mais preferivelmente, de 1 a 4 átomos de carbono. Os ácidos (met)acrílicos incluem, ácido β -metilacrílico (ácido butenóico), ácido α,β -dimetilacrílico, ácido β -etilacrílico e ácido β,β -dimetilacrílico. É dada preferência para o ácido acrílico (ácido propenóico) e ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenóico), sendo dada particular preferência para o ácido metacrílico.

Os α -hidroxicarboxilatos de alquila usados para a presente finalidade são conhecidos per se, o radical álcool do éster compreendendo, pre-

ferivelmente, de 1 a 20 átomos de carbono, em particular, de 1 a 10 átomos de carbono e, mais preferivelmente, de 1 a 5 átomos de carbono. Os radicais de álcool preferidos se derivam, em particular, de metanol, etanol, propanol, butanol, em particular, n-butanol e 2-metil-1-propanol, pentanol, hexanol, e
5 2-etilexanol, sendo dada particular preferência para o metanol e etanol.

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

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

Esses α -hidroxicarboxilatos de alquila são obtidos, em muitos casos, de forma econômica, a partir das correspondentes cianoidrinas. Nesse contexto, a pureza da cianoidrina não é crítica. Conseqüentemente, cianoidrinas purificadas ou não-purificadas podem ser usadas para a reação de hidrólise. Em conseqüência, os α -hidroxicarboxilatos de alquila a serem usa-
15 dos em conformidade com a invenção podem ser obtidos a partir de cetonas e aldeídos e, também, a partir de ácido cianídrico e um correspondente álcool.

Em uma primeira etapa, o composto de carbonila, por exemplo, uma cetona, em particular, acetona ou um aldeído, por exemplo, acetaldeído, propanal, butanal, é reagido com o ácido cianídrico para proporcionar a correspondente cianoidrina. Particular preferência é dada aqui para a reação de acetona e/ou acetaldeído de uma maneira típica, usando uma pequena quantidade de álcali ou de uma amina como catalisador.
20

Em uma outra etapa, a cianoidrina assim obtida é reagida com água, de modo a proporcionar a hidroxicarboxamida.
30

Tipicamente, essa reação é realizada na presença de um catalisador. Adequados catalisadores para tal finalidade incluem, em particular, os

catalisadores de óxido de manganês, conforme descrito, por exemplo, nos documentos de patentes EP-A-0945429, EP-A-0561614 e EP-A-0545697. No presente caso, o óxido de manganês pode ser usado na forma de dióxido de manganês, o qual é obtido mediante tratamento de sulfato de manganês com permanganato de potássio sob condições acídicas (conforme publicado em, Biochem. J., 50 p. 43 (1951) e J. Chem. Soc., 1953, p. 2189, 1953) ou através de oxidação eletrolítica de sulfato de manganês em solução aquosa. Em geral, o catalisador é em muitos casos usado na forma de pó ou de grânulos, com um adequado tamanho de partícula. Além disso, o catalisador pode ser aplicado em um suporte. Nesse caso, em particular, é também possível se usar reatores de pasta fluida ou reatores de leito fixo, os quais são descritos, entre outras publicações, no documento de patente EP-A-956 898.

Além disso, a reação de hidrólise pode ser catalisada por enzimas. Adequadas enzimas incluem nitrila hidratases. Essa reação é descrita através de exemplo na publicação, "Screening, Characterization and Application of Cyanide-resistant Nitrile Hydratases" Eng. Life. Sci. 2004, 4, Nº 6.

Além disso, a reação de hidrólise pode ser catalisada por ácidos, em particular, pelo ácido sulfúrico. Isso é indicado, entre outras publicações, pelo documento de patente japonesa, JP Hei 4- 193845.

A água que é necessária para a hidrólise da cianoidrina, pode, em muitos casos, ser usada como um solvente. A proporção molar de água para cianoidrina, preferivelmente, é de pelo menos 1; a proporção molar de água para cianoidrina, mais preferivelmente, é na faixa de 0,5:1-25:1, mais preferivelmente, na faixa de 1:1-10:1.

A água usada para hidrólise pode apresentar uma alta pureza. No entanto, essa propriedade não é obrigatória. Portanto, assim como, água fresca, é também possível se usar água de manutenção ou água de processo, compreendendo maior ou menos quantidade de impurezas. Conseqüentemente, é também possível se usar água reciclada para a hidrólise.

Além disso, adicionais constituintes podem estar presentes na mistura reacional para a hidrólise da cianoidrina. Estes incluem aldeídos e cetonas, especialmente aquelas que foram usadas para preparar a ciano-

drina. Por exemplo, a acetona e/ou acetaldeído podem estar presentes na mistura reacional. Isto é indicado, por exemplo, na Patente U.S. nº 4.018.829-A. A pureza dos aldeídos e/ou cetonas adicionados, particularmente, não é geralmente crítica. Conseqüentemente, essas substâncias podem compreender impurezas, em particular, 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 usada dentro de amplas faixas na mistura reacional. O composto de carbonila é preferivelmente usado em uma quantidade de 0,1-6 mols, preferivelmente, de 0,1-2 mols por mol de cianoidrina.

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

A reação pode, por exemplo, ser realizada em um reator de leito fixo ou em um reator de suspensão.

A mistura reacional assim obtida, compreende, geralmente, além da desejada hidroxiamida, outros constituintes, em particular, cianoidrina não-convertida e, possivelmente, acetona e/ou acetaldeído usados. Conseqüentemente, a mistura reacional pode ser purificada, em que se cliva a cianoidrina não-convertida em acetona e ácido cianídrico, a fim de se reutilizar os mesmos na preparação da cianoidrina. O mesmo se aplica para a acetona e/ou acetaldeído removidos.

Além disso, a mistura reacional purificada compreendendo hidroxiamida pode ser purificada, de modo a liberar a mesma ou adicionais constituintes através de colunas trocadoras de íons.

Para tal finalidade, podem ser usadas, especialmente, trocadores de cátions e trocadores de ânions. Os trocadores de íons para essa finalidade são conhecidos per se. Por exemplo, adequados trocadores de cátion podem ser obtidos mediante sulfonação de copolímeros de estireno-divinilbenzeno. Trocadores de ânions básicos compreendem grupos de amônio quaternário que são ligados covalentemente aos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

As etapas para a preparação de α -hidroxicarboxamidas são descritas em detalhes, entre outras publicações, no documento de patente EP-A-0686623.

Na etapa seguinte, a α -hidroxicarboxamida assim obtida pode ser convertida no α -hidroxicarboxilato de alquila. Isso pode ser feito, por exemplo, mediante uso de formiatos de alquila. O formiato de metila ou uma mistura de metanol e monóxido de carbono são especialmente adequados e essa reação é descrita por meio de exemplo no documento de patente EP-A-0407811.

A α -hidroxicarboxamida é preferivelmente convertida através de alcoólise, com um álcool que compreende, preferivelmente, 1-10 átomos de carbono, mais preferivelmente, 1 a 5 átomos de carbono. Os álcoois preferidos incluem metanol, etanol, propanol, butanol, em particular, 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, com muita e particular preferência sendo dada ao metanol. A reação de carboxamidas com álcoois para a obtenção de ésteres carboxílicos é de conhecimento comum.

A presente reação pode ser acelerada, por exemplo, através de catalisadores básicos. Estes incluem catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos.

Os catalisadores homogêneos incluem os alcóxidos de metal alcalino e os compostos organometálicos de titânio, estanho e alumínio. É dada a preferência para o uso de um alcóxido de titânio ou alcóxido de estanho, por exemplo, tetraisopropóxido de titânio ou tetrabutóxido de estanho. Os catalisadores heterogêneos incluem óxido de magnésio, óxido de cálcio e trocadores de íons básicos, conforme descrito acima.

A proporção molar de α -hidroxicarboxamida para álcool, por exemplo, α -hidroxiisobutiramida para metanol, não é crítica per se, mas, preferivelmente, se situa na faixa de 2:1-1:20.

Do mesmo modo, a temperatura reacional pode se situar dentro de amplas faixas, onde a velocidade da reação geralmente aumenta com o

aumento da temperatura. O limite superior de temperatura geralmente se eleva a partir do ponto de ebulição do álcool usado. A temperatura reacional se situa preferivelmente na faixa de 40-300°C, mais preferivelmente, 160-240°C. Dependendo da temperatura reacional, a reação pode ser realizada sob pressão reduzida ou pressão elevada. A presente reação é preferi-
5 velmente realizada em uma faixa de pressão de $0,5 \times 10^5$ a 35×10^5 Pa (0,5-35 bar), mais preferivelmente, de 5×10^5 a 30×10^5 Pa (5 a 30 bar).

Tipicamente, a amônia formada é passada fora do sistema de reação, a reação, em muitos casos, sendo realizada na temperatura do pon-
10 to de ebulição.

A amônia liberada da alcoólise pode ser retornada para o processo global de uma maneira simples. Por exemplo, a amônia pode ser reagida com metanol proporcionando ácido cianídrico. Isto é indicado, por exemplo, no documento de patente EP-A-0941984. Além disso, o ácido cianí-
15 drico pode ser obtido a partir de amônia e metano, de acordo com o processo BMA ou Andrussow, esses processos sendo descritos na Enciclopédia de Química Industrial "Ullmann", 5ª. Edição, no CD-ROM, sob "Inorganic Cyano Compounds".

Em uma etapa seguinte, o α -hidroxicarboxilato de alquila é reagido com o ácido (met)acrílico de modo a se obter o (met)acrilato de alquila e o ácido α -hidroxicarboxílico.
20

Além dos reagentes, a mistura reacional pode compreender outros constituintes, por exemplo, solventes, catalisadores, inibidores de poli-
merização e água.

A reação do hidroxicarboxilato de alquila com o ácido (met)acrílico pode ser catalisada através de pelo menos um ácido ou pelo menos uma base. É possível se usar catalisadores homogêneos ou catalisadores hete-
rogêneos. Catalisadores particularmente adequados incluem, em particular, os ácidos inorgânicos, por exemplo, ácido sulfúrico ou ácido clorídrico e os
30 ácidos orgânicos, por exemplo, os ácidos sulfônicos, em particular, o ácido p-toluenossulfônico e trocadores de cátions acídicos.

As resinas trocadoras de cátions adequadas incluem, em parti-

cular, os polímeros de estireno-divinilbenzeno contendo ácido sulfônico. Particularmente, adequadas resinas trocadoras de cátions podem ser obtidas comercialmente da Rohm & Haas sob o nome comercial Amberlyst® e da Bayer sob o nome comercial Lewatit®.

5 A concentração do catalisador se situa preferivelmente na faixa de 1 a 30% em peso, mais preferivelmente, de 5 a 15% em peso, baseado no peso total do α -hidroxicarboxilato de alquila usado e do ácido (met)acrílico usado.

10 Os inibidores de polimerização que podem ser usados incluem, preferivelmente, fenotiazina, terc-butilcatecol, éter monometílico de hidroquinona, hidroquinona, 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxila (TEMPOL) ou misturas dos mesmos; a eficácia de alguns desses inibidores se torna improvável caso seja usado oxigênio. Os inibidores de polimerização podem ser usados em uma concentração variando na faixa de 0,001 to 2,0% em peso, mais preferivelmente, na faixa de 0,01 a 0,2% em peso, baseado no peso total do α -hidroxicarboxilato de alquila usado e ácido (met)acrílico usado.

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

20 A reação pode ser realizada sob pressão reduzida ou pressão elevada, dependendo da temperatura da reação. Essa reação é preferivelmente realizada na faixa de pressão de $0,02 \times 10^5$ a 5×10^5 Pa (0,02-5 bar), em particular, de $0,2 \times 10^5$ a 3×10^5 Pa (0,2 a 3 bar) e mais preferivelmente, de $0,3 \times 10^5$ a $0,5 \times 10^5$ Pa (0,3 a 0,5 bar).

25 A proporção molar de ácido (met)acrílico para o α -hidroxicarboxilato de alquila se situa 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.

30 A seletividade é preferivelmente de pelo menos 90%, mais preferivelmente, de 98%. A seletividade é definida como a proporção da soma das quantidades de (met)acrilatos de alquila e ácidos α -hidroxicarboxílicos formados, baseado na soma das quantidades de α -hidroxicarboxilato de al-

quila e ácido (meth)acrílico convertido.

Em um particular aspecto da presente invenção, a etapa de transesterificação pode ser efetuada na presença de água. O teor de água se situa, preferivelmente, na faixa de 0,1-50% em peso, mais preferivelmente, de 0,5-20% em peso e, mais ainda preferivelmente, de 1-10% em peso, baseado no peso do α -hidroxicarboxilato de alquila usado.

A adição de pequenas quantidades de água surpreendentemente permite a seletividade da reação ser 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, baseado no peso do α -hidroxicarboxilato de alquila usado, preferivelmente, menos de 5% em peso de metanol é formado a uma temperatura de reação de 120°C e em um tempo de reação ou tempo de residência de 5 a 180 minutos.

A etapa de transesterificação pode ser realizada em modo de batelada ou em modo contínuo, sendo dada preferência a processos contínuos.

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

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

Quando o metacrilato de metila é preparado a partir do α -hidroxiisobutirato de metila, a temperatura é preferivelmente de 60 a 130°C, mais preferivelmente, de 80 a 120°C e, mais ainda preferivelmente, de 90 a 110°C. A pressão se situa, preferivelmente, na faixa de 50×10^5 a 1000×10^5 mPa (50 a 1000 mbar), mais preferivelmente, de 300×10^5 a 800×10^5 mPa (300 a 800 mbar). A proporção molar de ácido metacrílico para

α -hidroxiisobutirato de metila se situa, preferivelmente, na faixa de 2:1-1:2, em particular, de 1,5:1-1:1,5.

Por exemplo, a etapa de transesterificação pode ser efetuada na instalação mostrada na figura 1. O éster hidroxicarboxílico, por exemplo, hidroxiisobutirato de metila, é alimentado através da linha (1) a um reator de leito fixo (3), o qual compreende uma resina trocadora de cátion. O ácido (met)acrílico, por exemplo, ácido 2-metilpropenóico, é adicionado através da linha (2) ou linha (17) dentro do reator de leito fixo (3). A linha (2) pode ser conectada a outras linhas, por exemplo, linha (9) e linha (13), a fim de reduzir o número de linhas de alimentação dentro do reator. As linhas (9), (13) e/ou (17) podem, entretanto, também levar diretamente para dentro do reator de leito fixo. Sob as condições reacionais acima mencionadas, é formada uma mistura reacional que compreende, além de metanol, hidroxiisobutirato de metila não-convertido e ácido metacrílico, os produtos de reação de ácido hidroxiisobutírico e metacrilato de metila. Essa mistura reacional é passada através da linha (4) dentro de uma seção de destilação (5). Na seção de destilação (5), são obtidos água, metacrilato de metila e metanol como produtos destilados, os quais são alimentados através da linha (7) como o produto de topo a um separador de fase (8). Na fase superior, são coletados o metacrilato de metila e o metanol e retirados do sistema através da linha (10). Na fase inferior do separador de fase (8) se coleta a água e a mesma é removida do sistema através da linha (11) ou pode ser alimentada ao reator de leito fixo (3) através da linha (9).

A partir da base, podem ser obtidos hidroxiisobutirato de metila, ácido hidroxiisobutírico e ácido metacrílico e podem ser passados através da linha (6) dentro de uma segunda seção de destilação (12). Aqui, o hidroxiisobutirato de metila e o ácido metacrílico são destilados e reciclados através da linha (13) para a etapa de transesterificação. O ácido hidroxiisobutírico presente no leito da destilação é passado através da linha (14) dentro de um reator para desidratação (15). O ácido metacrílico obtido dessa maneira pode ser alimentado através da linha (17) para a etapa de transesterificação explicada acima ou retirado do sistema através da linha (16).

Em uma modalidade particularmente preferida, a etapa de transesterificação pode ser efetuada em uma seção de destilação. Nesse caso, o catalisador pode ser adicionado em qualquer região da seção de destilação. Por exemplo, o catalisador pode ser provido na região da base ou na região da coluna. Entretanto, os reagentes devem ser colocados em contato com o catalisador. Além disso, o catalisador pode ser provido em uma região separada da seção de destilação, por exemplo, da base e/ou da coluna. Esta disposição separada da região do catalisador é preferida.

Como resultado dessa modalidade preferida, é surpreendentemente possível se aumentar a seletividade da reação. Nesse contexto, deve ser enfatizado que a pressão da reação pode ser ajustada independentemente da pressão dentro da coluna de destilação. Como resultado, a temperatura de ebulição pode ser mantida baixa, sem que o tempo de reação ou tempo de residência se elevem de forma correspondente. Além disso, a temperatura da reação pode ser variada em uma ampla faixa. Isso permite ser reduzido o tempo de reação. Além disso, o volume do catalisador pode ser selecionado conforme desejado, sem que seja levada em conta a geometria da coluna. Além disso, é possível, por exemplo, se adicionar outro reagente. Todas essas medidas podem contribuir para um aumento na seletividade e são obtidos surpreendentes efeitos sinérgicos.

O α -hidroxicarboxilato de alquila, por exemplo, α -hidroxiisobutirato de metila, é alimentado à seção de destilação. Adicionalmente, é introduzido dentro da seção de destilação o ácido (met)acrílico, por exemplo, ácido metacrílico. As condições de destilação são preferivelmente tais que exatamente um produto é passado pela seção de destilação, o segundo produto permanecendo na base e sendo removido continuamente da mesma. Quando são usados álcoois com um pequeno número de átomos de carbono, em particular, metanol ou etanol, o (met)acrilato de alquila é preferivelmente retirado da mistura reacional por destilação. Os reagentes são passados ciclicamente através da região do catalisador. Isto forma continuamente (met)acrilato de alquila e ácido α -hidroxicarboxílico.

Uma modalidade preferida da destilação reativa é mostrada es-

quemáticamente na figura 2. Os reagentes podem ser introduzidos dentro da coluna de destilação (3) através de uma linha comum (1) ou separadamente através de duas linhas (1) e (2). Os reagentes são preferivelmente adicionados através de linhas separadas. Os reagentes podem ser alimentados no mesmo estágio ou em qualquer posição da coluna.

A temperatura dos reagentes pode ser ajustada por meio de um trocador de calor disposto na alimentação, as unidades necessárias para tal finalidade não sendo mostradas na figura 1. Em uma alternativa preferida, os reagentes são dosados separadamente dentro da coluna, os componentes de ponto de ebulição mais baixo sendo dosados abaixo da posição de alimentação do composto de ponto de ebulição mais alto. Nesse caso, o componente de ponto de ebulição mais baixo é preferivelmente adicionado na forma de vapor.

Para a presente invenção, qualquer coluna de destilação (3) de múltiplos estágios pode ser usada, apresentando dois ou mais estágios separados. O número de estágios de separação usado na presente invenção é o número de bandejas em uma coluna de bandejas ou o número de placas teóricas no caso de uma coluna de recheio estruturado ou uma coluna com recheio aleatório.

Exemplos de uma coluna de destilação de múltiplos estágios com bandejas incluem aquelas que apresentam bandejas encapsuladas tipo bolha, bandejas tipo peneira, bandejas encapsuladas tipo túnel, bandejas tipo válvula, bandejas tipo fenda, bandejas tipo peneira com ranhuras, bandejas tipo peneira encapsulada como bolha, bandejas de jateamento, bandejas centrífugas; para uma coluna de destilação de múltiplos estágios com recheio aleatório, aquelas como anéis de Raschig, anéis de Lessing, anéis de Pall, selas de Berl, selas de Intalox; e para uma coluna de destilação de múltiplos estágios com recheio estruturado, aquelas como Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz) e recheios estruturados com bolsas de catalisadores, por exemplo, Kata-Pak.

Uma coluna de destilação com combinações de regiões de bandejas, regiões de recheios aleatórios ou regiões de recheios estruturados

pode, do mesmo modo, ser usada.

A coluna (3) pode ser dotada de elementos internos. A coluna, preferivelmente, possui um condensador (12) para condensar o vapor e um evaporador de base (18).

5 O equipamento de destilação, preferivelmente, apresenta pelo menos uma região, conhecida daqui em diante como reator, no qual pelo menos um catalisador é provido. Este reator pode se dispor dentro da coluna de destilação. Entretanto, este reator é preferivelmente disposto externa-
10 feridas sendo explicada em detalhes na figura 2.

A fim de realizar a reação de transesterificação em um reator separado (8), é possível dentro da coluna se coletar uma porção da fase líquida que circula descendentemente por meio de um coletor e passar a
15 mesma por fora da coluna na forma de uma corrente secundária (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, preferivelmente, é posicionado de tal modo que a corrente conduzida por fora da coluna contém rea-
20 gentes, mais preferivelmente, reagentes em uma concentração suficientemente alta e mais ainda preferivelmente, em uma proporção molar de ácido:éster na faixa de 1,5:1 a 1:1,5. Além disso, uma pluralidade de coletores pode ser provida em diversos pontos na coluna de destilação, em cujo caso a quantidade de reagentes retirada pode ser usada para ajustar as propor-
ções molares.

25 É adicionalmente possível para um outro reagente, por exemplo, água, ser dosado dentro da corrente conduzida por fora da coluna, a fim de ajustar a proporção de produto ácido/éster na reação cruzada de transesterificação ou para aumentar a seletividade. A água pode ser alimentada do exterior através de uma linha (não mostrada na figura 1) ou a partir de um se-
30 parador de fase (13). A pressão da corrente (5) enriquecida com água pode então ser aumentada por meio de um dispositivo de aumento de pressão (6), por exemplo, uma bomba.

Um aumento na pressão pode reduzir ou prevenir a formação de vapor no reator, por exemplo, um reator de leito fixo. Isso permite um fluxo uniforme através do reator e o umedecimento das partículas do catalisador. A corrente pode ser conduzida através de um trocador de calor (7) e a temperatura da reação ajustada. A corrente pode ser aquecida ou resfriada, conforme necessário. É adicionalmente possível se ajustar a proporção de produto éster para 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 descendente ou ascendente. A corrente de saída (9) do reator compreendendo os produtos e os reagentes em certo grau não-convertidos, em que o teor dos componentes na corrente residual do reator depende do tempo de residência, da massa do catalisador, da temperatura da reação e da proporção do reagente e da quantidade de água adicionada, é primeiro passada através de um trocador de calor (10) e ajustada para uma temperatura que é vantajosa para introdução dentro da coluna de destilação. É dada preferência para ajustar a temperatura que corresponda à temperatura na coluna de destilação, no ponto de introdução da corrente.

A posição em que a corrente que deixa o reator é retornada dentro da coluna pode ser disposta acima ou abaixo da posição para retirada da alimentação do reator, mas, preferivelmente, será acima desta. Antes da reciclagem dentro da coluna, a corrente pode ser despressurizada através de uma válvula (11), a qual, preferivelmente, estabelece o mesmo nível de pressão na coluna. Nesse contexto, a coluna de destilação, preferivelmente, apresenta uma pressão mais baixa. Essa configuração oferece a vantagem de que os pontos de ebulição dos componentes a serem separados sejam mais baixos, pelo que resulta que a destilação pode ser realizada em um nível de temperatura mais baixo, proporcionando economia de energia e sendo termicamente mais conveniente.

Na coluna de destilação (3), a mistura de produtos é então separada. O produto de ponto de ebulição mais baixo, preferivelmente, o éster formado na etapa de transesterificação, é removido através do topo da colu-

na. A coluna de destilação é preferivelmente operada de modo a que a água adicionada a montante do reator de leito fixo seja igualmente removida como produto de topo. A corrente de vapor arrastada no topo é condensada em um condensador (12) e depois separada em um decantador (13) na fase aquosa e fase de produto contendo éster. A fase aquosa pode ser descarregada para o processo através de uma linha (15) ou retornada total ou parcialmente para dentro da reação, na forma de uma corrente, através da linha (17). A corrente da fase de produto contendo éster pode ser conduzida através da linha (14) parcialmente como refluxo (16) para a coluna ou ser descarregada parcialmente da seção de destilação. O produto de ponto de ebulição mais alto, preferivelmente o ácido formado na etapa de transesterificação cruzada, é descarregado da coluna (19) na forma de uma corrente de base.

Como resultado dessa modalidade preferida, é surpreendentemente possível aumentar a seletividade da reação. Nesse sentido, deve ser enfatizado que a pressão da reação pode ser ajustada, independentemente da pressão dentro da coluna de destilação. Como resultado disso, a temperatura de ebulição pode ser mantida baixa sem que o tempo de reação ou tempo de residência se eleve de forma correspondente. Além disso, a temperatura da reação pode ser variada dentro de uma ampla faixa de valores. Como resultado disso, o tempo de reação pode ser reduzido. Além disso, o volume de catalisador pode ser selecionado conforme desejado, sem se levar em conta a geometria da coluna. Além disso, por exemplo, um adicional reagente pode ser adicionado.

O ácido α -hidroxicarboxílico obtido da reação, por exemplo, o ácido hidroxiisobutírico, pode ser desidratado de uma maneira conhecida. Em geral, o ácido α -hidroxicarboxílico, por exemplo, o ácido α -hidroxiisobutírico, é aquecido na presença de pelo menos um sal metálico, por exemplo, sais de metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso, a temperaturas na faixa de 160-300°C, mais preferivelmente, na faixa de 200-240°C, para finalmente se obter ácido (met)acrílico e água. Os sais de metal adequados incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, hidróxi-

do 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 fosfato diácido de sódio.

5 A desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico pode ser realizada, preferivelmente, sob uma pressão na faixa de $0,05 \times 10^5$ a $2,5 \times 10^5$ Pa (0,05 bar a 2,5 bar), mais preferivelmente, na faixa de $0,1 \times 10^5$ a 1×10^5 Pa (0,1 bar a 1 bar).

10 Em um particular aspecto da presente invenção, a pressão na etapa de desidratação é aproximadamente igual à pressão na etapa de transesterificação mencionada acima do α -hidroxicarboxilato de alquila com o ácido (met)acrílico, sem qualquer intenção de que isso imponha uma restrição. A diferença de pressão nas etapas de transesterificação e desidratação é preferivelmente inferior a $0,1 \times 10^5$ Pa (0,1 bar), mais preferivelmente, inferior a $0,05 \times 10^5$ Pa (0,05 bar). Em uma modalidade particular da presente invenção, o ácido (met)acrílico obtido na forma gasosa pode ser passado para a etapa de transesterificação sem que ocorra condensação e re-eva-
15 poração.

A desidratação dos ácidos α -hidroxicarboxílicos é descrita, por exemplo, no documento de patente Alemão, DE-A-176 82 53.

O ácido (met)acrílico assim obtido pode ser usado para preparar (met)acrilatos de alquila. Além disso, o ácido (met)acrílico é um produto comercial. Surpreendentemente, é conseqüentemente possível para a instalação, a preparação de (met)acrilatos de alquila, como também a preparação de
25 ácido (met)acrílico, em cujo caso a proporção de produto de (met)acrilatos de alquila para ácido (met)acrílico pode ser regulada facilmente mediante a concentração da água na etapa de transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila e/ou da temperatura da reação.

No global, é portanto possível a obtenção de (met)acrilatos de alquila a partir de compostos de carbonila, ácido cianídrico e álcoois, de uma
30 maneira simples e econômica, através de processos que compreendem as seguintes etapas:

A) formação de pelo menos uma cianidrina, mediante reação de pelo menos um composto de carbonila com ácido cianídrico;

B) hidrólise da cianidrina ou das cianidrinhas, para formar pelo menos uma α -hidroxicarboxamida;

5 C) alcoólise da α -hidroxicarboxamida ou das α -hidroxicarboxamidas para obtenção de pelo menos um α -hidroxicarboxilato de alquila;

D) transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila ou α -hidroxicarboxilatos de alquila com ácido (met)acrílico, para formar pelo menos um (met)acrilato de alquila e pelo menos um ácido α -hidroxicarboxílico;

10 E) desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico ou dos ácidos α -hidroxicarboxílicos para formar o ácido (met)acrílico.

A presente invenção será ilustrada em detalhes, em seguida, com referência aos exemplos e a um exemplo comparativo.

Exemplo 1

15 Em uma seção de destilação reativa mostrada na figura 2, 4619 g de α -hidroxiisobutirato de metila (MHIB) e 3516 g de ácido metacrílico (MA) foram alimentados em um período de 48 horas. A reação foi realizada a uma temperatura de 120°C e a uma pressão de 250 x 10⁵ mPa (250 mbar). O ácido α -hidroxiisobutirico formado foi removido da base. O metacrilato de metila (MMA) foi destilado. A reação foi realizada na presença
20 de 16% em peso de água, baseado no peso de α -hidroxiisobutirato de metila. A reação foi realizada usando um catalisador ácido (trocador de cátion; Lewatit® K2431, da Bayer).

A seletividade, definida como a proporção de quantidades formadas de metacrilato de metila (MMA) e ácido α -hidroxiisobutirico (HIBAc),
25 para quantidades convertidas de MHIB e MA, foi de 99%.

O ácido α -hidroxiisobutirico obtido do processo foi desidratado de acordo com o descrito no documento de patente DE-A 17 68 253.

No global, é calculada uma seletividade de 98,5%, a qual é definida como a proporção de quantidade formada de MMA, para a quantidade
30 formada de MHIB.

Exemplo Comparativo 1

O metacrilato de metila foi preparado mediante desidratação de α -hidroxiisobutirato de metila. Essa reação foi realizada de acordo com o descrito no documento de patente EP-A-0941984. Uma mistura de 20 g de fosfato diácido de sódio e 80 g de água foi adicionada a 60 g de sílica gel. A água foi removida da mistura sob pressão reduzida. O resíduo foi seco à temperatura de 150°C durante a noite para se obter um catalisador. 10 g do catalisador obtido foram introduzidas em um tubo de quartzo, o qual foi dotado de um evaporador. O tubo de quartzo foi aquecido em um forno, a temperatura da camada de catalisador sendo de cerca de 400°C. Uma mistura de metanol e α -hidroxiisobutirato de metila (2:1) foi evaporada continuamente em uma vazão de 10 g por hora e passada através da camada de catalisador. A seletividade da reação, definida como a proporção da quantidade formada de MMA para a quantidade convertida de MHIB, foi de 88%.

15 Exemplos 2 a 18

O Exemplo 1 foi substancialmente repetido, exceto em que não foi adicionada nenhuma quantidade de água à mistura reacional. A reação foi efetuada sob as condições especificadas na tabela 1, especialmente com relação à temperatura, tempo de residência e proporção molar dos reagentes. A seletividade das reações, definida como a proporção das quantidades formadas de MMA e HIBAc, para as quantidades convertidas de MHIB e MMA, é também mostrada na tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	Temperatura da Reação [°C]	Proporção Molar de MHIB/MA	Tempo de Residência [min]	Seletividade [%]
2	120	1,00	28,33	93,21
3	90	1,00	42,50	95,06
4	100	1,00	42,50	94,81
5	110	1,00	42,50	94,64
6	120	1,00	42,50	90,67
7	90	1,00	85,00	95,53

Exemplo	Temperatura da Reação [°C]	Proporção Molar de MHIB/MA	Tempo de Residência [min]	Seletividade [%]
8	100	1,00	85,00	94,95
9	110	1,00	85,00	93,55
10	120	1,00	85,00	91,78
11	90	1,00	170,00	94,83
12	100	1,00	170,00	94,06
13	90	2,00	42,50	91,61
14	100	2,00	42,50	91,73
15	90	2,00	85,00	90,63
16	100	2,00	85,00	90,30
17	120	0,50	28,33	92,05
18	120	0,50	42,50	92,62

Exemplos 19 a 38

O Exemplo 1 foi substancialmente repetido, exceto em que a reação foi realizada sob as condições especificadas na tabela 2, especialmente com relação à temperatura e tempo de residência. A proporção molar de MHIB/MA foi de 1:1. Além disso, diferentes proporções de água foram adicionadas, as quais são também listadas na tabela 2. A seletividade das reações, definida como a proporção das quantidades formadas de MMA e HIBAc para as quantidades convertidas de MHIB e MA, é também mostrada na tabela 2.

10 Tabela 2

Exemplo	Temperatura da Reação [°C]	Proporção Molar de H ₂ O para MHIB	Tempo de Residência [min]	Seletividade [%]	Proporção Molar de HIBAc para MMA
19	90	0,20	42,5	98,61	1,33
20	100	0,20	42,5	98,18	1,21
21	110	0,20	42,5	97,44	1,11

Exemplo	Temperatura da Reação [°C]	Proporção Molar de H ₂ O para MHIB	Tempo de Residência [min]	Seletividade [%]	Proporção Molar de HIBAc para MMA
22	120	0,20	42,5	96,27	0,99
23	90	0,20	85	98,34	1,18
24	100	0,20	85	97,66	1,09
25	110	0,20	85	96,56	1,02
26	100	0,20	170	96,95	1,00
27	90	0,50	42,5	98,80	1,61
28	100	0,50	42,5	98,64	1,36
29	110	0,50	42,5	98,21	1,22
30	120	0,50	42,5	97,58	1,08
31	90	0,50	85	98,76	1,39
32	100	0,50	85	98,35	1,20
33	110	0,50	85	97,78	1,10
34	100	0,50	170	98,08	1,10
35	90	1,00	50,0	99,41	2,090
36	100	1,00	50,0	99,65	1,618
37	110	1,00	50,0	99,82	1,360
38	120	1,00	50,0	99,54	1,319

Os exemplos acima mostram que devido à presente invenção, é possível formar (met)acrilatos de alquila com seletividade bastante alta, onde a proporção de (met)acrilatos de alquila para ácido α -hidroxicarboxílico, mesmo em concentrações de água relativamente altas, é próxima de 1.

- 5 Conseqüentemente, uma quantidade relativamente pequena de metanol é formada. A proporção molar de (met)acrilatos de alquila para o ácido α -hidroxicarboxílico pode também ser controlada através da temperatura.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de (met)acrilatos de alquila, compreendendo as etapas de transesterificação de um α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico, para se obter (met)acrilatos de alquila e ácido α -hidroxicarboxílico e desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico para se obter o ácido (met)acrílico.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o α -hidroxicarboxilato de alquila é obtido através de alcoólise de uma hidroxicarboxamida.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a hidroxicarboxamida é obtida mediante hidrólise de uma cianoidrina.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a cianoidrina é cianoidrina acetona.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que é usado um catalisador para a hidrólise.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende óxido de manganês, ácido sulfúrico ou uma enzima.
7. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de que o álcool usado para a alcoólise da hidroxicarboxamida compreende de 1 a 10 átomos de carbono.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o álcool é metanol e/ou etanol.
9. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 2 a 8, caracterizado pelo fato de que a alcoólise é realizada a uma temperatura na faixa de 160-240°C.
10. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 2 a 9, caracterizado pelo fato de que a alcoólise é realizada a uma pressão na faixa de 5×10^5 a 30×10^5 Pa (5 a 30 bar).
11. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 2 a 10, caracterizado pelo fato de que pelo menos um catalisador básico é

usado para a alcoólise.

12. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico é catalisada por um ácido.

5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o ácido é um trocador de íon.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a transesterificação é realizada em uma seção de destilação.

10 15. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico é realizada a uma pressão na faixa de 100×10^5 mPa a 3×10^5 Pa (100 mbar a 3 bar).

15 16. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico é realizada a uma temperatura na faixa de 70 a 130°C.

20 17. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico é realizada na presença de água.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a concentração de água é de 0,1 a 50% em peso, baseado no peso do α -hidroxicarboxilato de alquila.

25 19. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a proporção molar do α -hidroxicarboxilato de alquila para ácido (met)acrílico na transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico se situa na faixa de 3:1 a 1:3.

30 20. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o tempo de reação na transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico se situa na faixa de 5 minutos a 5 horas.

21. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico e a transesterificação do α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico é realizada na mesma pressão.

5

22. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o ácido (met)acrílico, obtido na forma gasosa mediante a desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico, é passado para a etapa de transesterificação sem ocorrência de condensação e re-evaporação.

Fig .1

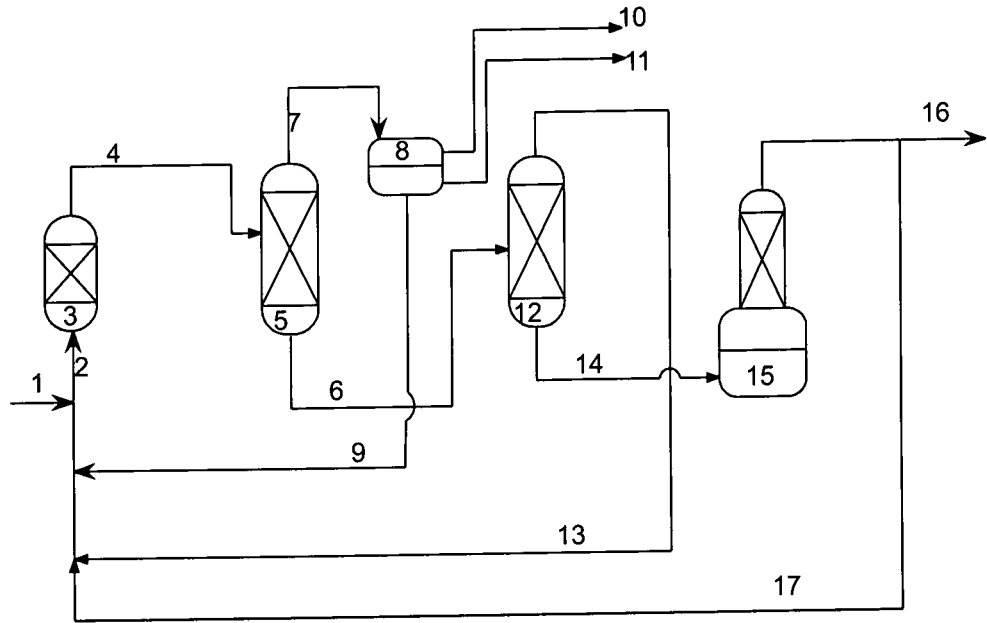
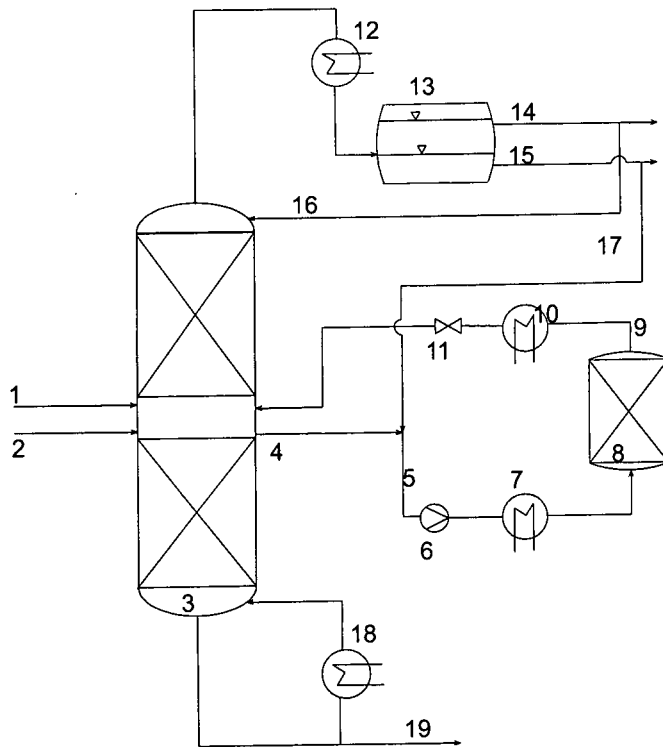


Fig .2



RESUMO

PI 0610011-2

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE (MET)ACRILATOS DE ALQUILA**".

5 A presente invenção refere-se a processos para preparação de (met)acrilatos de alquila, compreendendo as etapas de:

- transesterificação de um α -hidroxicarboxilato de alquila com ácido (met)acrílico, para se obter (met)acrilatos de alquila e ácido α -hidroxicarboxílico, e

10 - desidratação do ácido α -hidroxicarboxílico para se obter o ácido (met)acrílico.