



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

(21) BR 112020001709-4 A2



(22) Data do Depósito: 25/06/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 21/07/2020

(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR METIL METACRILATO DE METACROLEÍNA E METANOL

(51) Int. Cl.: C07C 67/39; C07C 69/54; B01J 23/52; B01J 35/00.

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2017 US 62/538,235.

(71) Depositante(es): ROHM AND HAAS COMPANY; DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): KIRK W. LIMBACH; DMITRI A. KRAPCHETOV; CHRISTOPHER D. FRICK; DANIEL A. HICKMAN; JEFFREY HERRON; KURT D. OLSON; D. WAYNE BLAYLOCK; VICTOR J. SUSSMAN; WEN-SHENG LEE.

(86) Pedido PCT: PCT US2018039235 de 25/06/2018

(87) Publicação PCT: WO 2019/022888 de 31/01/2019

(85) Data da Fase Nacional: 27/01/2020

(57) Resumo: Um método para preparar metil metacrilato de metacroleína e metanol. O método compreende contatar uma mistura compreendendo metacroleína, metanol e oxigênio com um catalisador heterogêneo compreendendo um suporte e um metal nobre, em que o referido catalisador tem um diâmetro médio de pelo menos 200 microns e pelo menos 90% em peso do metal nobre estão nos 70% exteriores do volume de catalisador e em que a concentração de oxigênio em uma saída do reator é de 0,5 a 7,5% em mol.

[0012] Em uma modalidade da invenção, o catalisador é produzido por precipitação de deposição na qual um óxido inorgânico poroso é imerso em uma solução aquosa contendo um sal de precursor de metal nobre adequado e esse sal é, então, feito interagir com a superfície do óxido inorgânico ajustando o pH da solução. O sólido tratado resultante é, então, recuperado (por exemplo, por filtração) e, então, convertido em um catalisador acabado por calcinação, redução ou outros pré-tratamentos conhecidos daqueles versados na técnica para decompor os sais de metais nobres em metais ou óxidos de metais.

[0013] O processo para a produção de metacrilato de metila (MMA) compreende o tratamento de metacroleína com metanol e oxigênio em um reator de esterificação oxidativa (OER). Preferencialmente, as partículas de catalisador estão em um leito de catalisador e preferivelmente são mantidas no lugar por paredes sólidas e por telas ou grades de suporte de catalisador. Em algumas configurações, as telas ou grades estão em extremidades opostas do leito catalisador e as paredes sólidas estão nos lados, embora em algumas configurações, o leito catalisador possa ser totalmente fechado por telas. As formas preferidas para o leito catalisador incluem um cilindro, um sólido retangular e um invólucro cilíndrico; de preferência um cilindro. A fase líquida pode ainda compreender subprodutos, por exemplo, metacroleína dimetil acetal (MDA) e isobutirato de metila (MIB). Preferencialmente, a fase líquida está a uma temperatura de 40 a 120 °C; de preferência, pelo menos 50 °C, de preferência, pelo menos 60 °C; de preferência, não superior a 110 °C, de preferência, não superior a 100 °C. De preferência, o leito catalisador está a uma pressão de 0 a 2.000 psig (101 kPa a 14 MPa); de preferência, não mais que 2.000 kPa, de preferência, não mais que 1.500 kPa. De preferência, o leito de catalisador está em um reator contínuo tubular ou em um reator de tanque agitado contínuo. De preferência, o leito de catalisador compreende ainda gás oxigênio.

[0014] O OER tipicamente produz MMA, juntamente com ácido metacrílico e metanol não reagido. De preferência, metanol e metacroleína são alimentados ao reator contendo o leito de catalisador em uma razão molar metanol: metacroleína de 1:10 a 100:1, preferencialmente de 1:2 a 20:1, preferencialmente de 1:1 a 10:1. De preferência, o leito de catalisador compreende ainda materiais inertes localizados abaixo e/ou acima do catalisador. Os materiais inertes preferidos incluem, por exemplo, alumina, argila, vidro, carboneto de sílica e quartzo. De preferência, o material inerte tem um diâmetro médio igual ou superior àquele do catalisador. De preferência, os produtos de reação são alimentados a uma coluna de destilação de recuperação de metanol que fornece uma corrente aérea rica em metanol e metacroleína; de preferência esta corrente é reciclada de volta ao OER. A corrente de resíduos da coluna de destilação de recuperação de metanol compreende MMA, MDA, ácido metacrílico, sais e água. Em uma modalidade da invenção, MDA é hidrolisado em um meio compreendendo MMA, MDA, ácido metacrílico, sais e água. MDA pode ser hidrolisado na corrente de resíduos de uma coluna de destilação de recuperação de metanol; a referida corrente compreendendo MMA, MDA, ácido metacrílico, sais e água. Em outra modalidade, MDA é hidrolisado em uma fase orgânica separada da corrente de resíduos de recuperação de metanol. Pode ser necessário adicionar água à fase orgânica para assegurar que haja água suficiente para a hidrólise de MDA; estas quantidades podem ser determinadas facilmente a partir da composição da fase orgânica. O produto do reator de hidrólise MDA é separado por fase e a fase orgânica passa por uma ou mais colunas de destilação para produzir produto de MMA e subprodutos leves e/ou subprodutos pesados. Em outra modalidade, a hidrólise pode ser conduzida dentro da própria coluna de destilação.

[0015] Uma modalidade preferida é um reator de reciclo com capacidade de resfriamento no circuito de reciclo. Outra modalidade preferida

é uma série de reatores com capacidade de resfriamento e mistura entre os reatores.

[0016] De preferência, a concentração de oxigênio em uma saída do reator é de pelo menos 1% em mol, de preferência pelo menos 2% em mol, de preferência pelo menos 3% em mol; de preferência não mais que 7% em mol, de preferência não mais que 6,5% em mol, de preferência não mais que 6% em mol. De preferência, a velocidade superficial do líquido através do reator é de 1 a 50 mm/s, preferencialmente pelo menos 2 mm/s, preferencialmente pelo menos 3 mm/s, preferencialmente pelo menos 4 mm/s, preferencialmente pelo menos 5 mm/s; preferencialmente não superior a 40 mm/s, preferencialmente não superior a 25 mm/s.

[0017] Em uma modalidade preferida da invenção, o pH na saída do reator é 3 a 6,7; preferivelmente pelo menos 3,5, de preferência, pelo menos 4, de preferência, pelo menos 4,5, de preferência, pelo menos 4,8, de preferência, pelo menos 5; de preferência, não superior a 6,6, de preferência, não superior a 6,5, de preferência, não superior a 6,4, de preferência, não superior a 6,3, de preferência, não superior a 6,2. De preferência, a base não é adicionada ao reator ou às correntes de líquido que entram no reator. De preferência, o reator não está conectado a um tanque de mistura externo através do qual a base é introduzida. É provável que o pH no reator seja mais alto, possivelmente acima de 7 perto da entrada e caindo abaixo de 6 na saída.

[0018] Uma modalidade preferida do reator de leito fixo para esterificação oxidativa é um reator de leito de gotejamento, que contém um leito fixo de catalisador e passa o gás e o líquido que alimentam o reator na direção descendente. No fluxo lento, a fase gasosa é a fase fluida contínua. Assim, a zona no topo do reator, acima do leito fixo, será preenchida com uma mistura de fase de vapor de nitrogênio, oxigênio e os componentes líquidos voláteis em suas respectivas pressões de vapor. Sob temperaturas e pressões de operação típicas (50 a 90 °C e 60 a 300 psig (510 a 2.160 kPa)),

esta mistura de vapor está dentro do envelope inflamável se a alimentação de gás for ar. Assim, apenas uma fonte de ignição seria necessária para iniciar uma deflagração, o que poderia levar à perda de contenção primária e danos à infraestrutura física e ao pessoal nas proximidades. A fim de abordar as considerações de segurança do processo, um meio de operar um reator de leito de gotejamento enquanto evita uma atmosfera inflamável de espaço livre é a operação com uma alimentação de gás que contém uma fração molar de oxigênio suficientemente baixa para garantir que a concentração de oxigênio no espaço livre de vapor esteja abaixo da concentração limite de oxigênio (LOC).

[0019] O conhecimento da LOC é necessário para a mistura de combustível, temperatura e pressão de interesse. Como a LOC diminui com o aumento da temperatura e da pressão, e considerando-se que o metanol fornece uma LOC menor do que os outros dois combustíveis significativos (metacroleína e metacrilato de metila), um projeto conservador escolhe uma razão de alimentação de oxigênio para nitrogênio que garante uma composição com menos do que a LOC na temperatura e pressão operacionais mais altas esperadas. Por exemplo, para um reator operado a até 100 °C e 275 psig (1.990 kPa), a concentração de alimentação de oxigênio em nitrogênio não deve exceder 7,4% em mol.

EXEMPLOS

[0020] Exemplos do efeito de ventilar a concentração de O₂ são fornecidos abaixo.

Exemplo 1

[0021] Foi conduzida uma série de execuções nas quais 20% em peso de metacroleína, 200 ppm de inibidor e um saldo de metanol foram alimentados a um reator tubular de aço inoxidável de 9,5 mm (3/8 polegada) que contém uma seção frontal curta de carboneto de sílica seguida por 10 g de catalisador. O catalisador consistia em 1,5% em peso de Au em um suporte

esférico de alumina de área de superfície alta de 1 mm de diâmetro Norpro. A Au está localizada principalmente perto da borda externa do catalisador dentro de 150 microns da borda externa. Um gás contendo 8% de oxigênio em nitrogênio também foi alimentado ao reator. O reator foi operado a 60°C e 160 psig (1.200 kPa). O produto do reator foi enviado para um separador líquido-vapor e o vapor enviado para um condensador com retorno de líquido. Uma porção da corrente de produto deste separador foi reciclada em alguns casos para a entrada do reator e combinada com a alimentação entrando no reator. Os resultados são descritos na tabela abaixo. MIB é relatado em ppm em uma base de produto 100% MMA. O produto MMA é o percentual de MMA dentre produtos originários como reagente de metacroleína.

Prod MMA (%)	Conv (%)	MIB (ppm)	Alimentação (g/h)	Reciclo (g/h)	O ₂ ventilado (% em mol)	Gás (SCCM)	Tipo de Gás
99,7	8,0	1.170	100	0	0,2	75	8% de O ₂
96,4	10,5	670	200	0	1,9	200	8% de O ₂
97,6	17,9	540	100	100	2,3	200	8% de O ₂
97,9	14,4	540	200	0	2,6	500	8% de O ₂
98,0	24,7	470	100	100	3,1	500	8% de O ₂
97,8	75,8	460	20	0	4	450	8% de O ₂

[0022] Exemplos do efeito de casca de ovo vs carregamento de catalisador uniforme são fornecidos abaixo.

Catalisadores

[0023] Os catalisadores testados consistiram em um catalisador tipo casca de ovo e um com carregamento de Au aproximadamente uniforme. O catalisador de casca de ovo consistia em aproximadamente 1,5% em peso de Au carregado principalmente nos 50 microns externos de um material de suporte de alumina de área de superfície alta de 3,2 mm Norpro. O catalisador carregado uniformemente consistia em aproximadamente 1,5% em peso de Au carregados no mesmo tipo de suporte de alumina de 3,2 mm Norpro, mas em um carregamento aproximadamente uniforme.

Teste de Catalisador

[0024] Os catalisadores foram avaliados em um reator de leito fixo

contínuo operado no modo de fluxo lento. Em cada caso, aproximadamente 0,5 g de catalisador foi misturado com areia de carboneto de silício para assegurar umectação uniforme. O leito de catalisador foi ensanduichado entre camadas de contas de vidro. O reator foi operado a 60°C e 160 psig com uma composição de oxigênio de entrada de 6 (conseguida com 20 sccm de ar e 50 sccm de He) ou 21% em mol de O₂ a uma taxa de fluxo de gás de 70 sccm. A alimentação líquida (10% em peso de metacroleína em metanol) foi introduzida a uma taxa de fluxo de 0,07 mL/min. O desempenho ao longo do tempo, a taxa de MMA como um rendimento espaço tempo e teor de MIB (ppm em uma base de 100% de MMA) são mostrados na tabela abaixo. Em concentrações de oxigênio mais altas na alimentação, os valores de MIB começam a convergir de maneira consistente com a hipótese de que barreiras à difusão de oxigênio geralmente se correlacionam com produção mais alta desta impureza.

	Nível de oxigênio alimentado ao reator [% em mol]	Rendimento Espaço-Tempo [mol MMA/kgcat/h]	MIB do produto em uma base de 100% MMA [ppm]
Carregamento de metal casca de ovo	6	4	504
Carregamento de metal casca de ovo	21	4	423
Carregamento de metal predominantemente uniforme	6	1	740
Carregamento de metal predominantemente uniforme	21	2	405

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar metil metacrilato de metacroleína e metanol; o referido método caracterizado pelo fato de que compreende contatar uma mistura compreendendo metacroleína, metanol e oxigênio com um catalisador heterogêneo compreendendo um suporte e um metal nobre, em que o referido catalisador tem um diâmetro médio de pelo menos 200 microns e pelo menos 90% em peso do metal nobre estão nos 70% exteriores do volume de catalisador e em que a concentração de oxigênio em uma saída do reator é de 0,5 a 7,5% em mol.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador tem um diâmetro médio de 400 microns a 10 mm.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador está contido um leito de catalisador.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o leito de catalisador está a uma temperatura de 40 a 120°C.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o pH no leito de catalisador é de 4 a 10.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos 90% em peso do metal nobre estão nos 50% exteriores do volume de catalisador.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o metal nobre é selecionado do grupo que consiste em ouro e paládio.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado do grupo que consiste em γ , δ , ou θ -alumina.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que metanol e metacroleína são alimentados a um reator contendo o leito de catalisador em uma razão molar de 1:1 a 10:1, respectivamente.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que pelo menos 95% em peso do metal nobre estão nos 40% exteriores do volume de catalisador.

RESUMO**MÉTODO PARA PREPARAR METIL METACRILATO DE METACROLEÍNA E METANOL**

Um método para preparar metil metacrilato de metacroleína e metanol. O método compreende contatar uma mistura compreendendo metacroleína, metanol e oxigênio com um catalisador heterogêneo compreendendo um suporte e um metal nobre, em que o referido catalisador tem um diâmetro médio de pelo menos 200 microns e pelo menos 90% em peso do metal nobre estão nos 70% exteriores do volume de catalisador e em que a concentração de oxigênio em uma saída do reator é de 0,5 a 7,5% em mol.