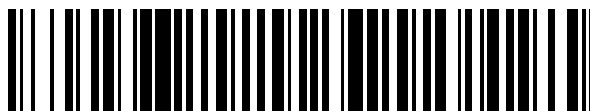


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 306**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2003** **E 03775379 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013** **EP 1583733**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la preparación continua de (met)acrilatos de alquilo con un reciclamiento múltiple del catalizador**

30 Prioridad:

13.01.2003 DE 10301007

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.09.2013

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**ACKERMAN, JOCHEN;
HILTNER, HORST y
SIEGERT, HERMANN**

74 Agente/Representante:

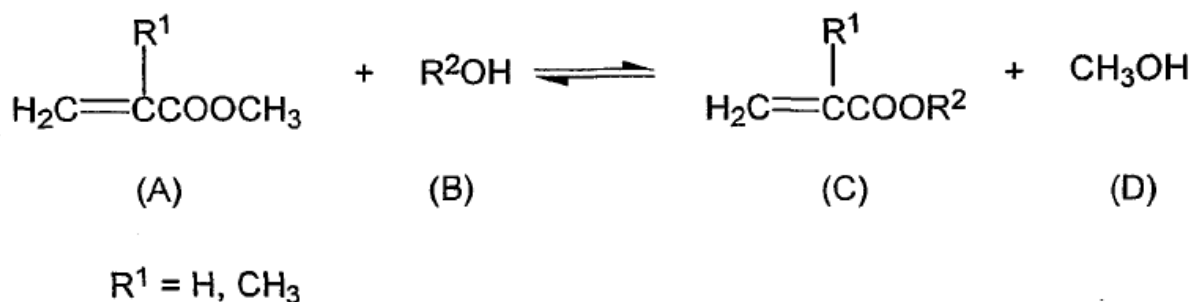
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 422 306 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Sector del invento

El presente invento se refiere a otro procedimiento continuo mejorado para la preparación de (met)acrilatos de alquilo (C) mediante una transesterificación continua de (met)acrilato de metilo (A) con unos alcoholes (B) mediando liberación de metanol (D) de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



en la que R^2 representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo con 2 hasta 12 átomos de C. Como grupo R^2 entran en cuestión, por ejemplo, los grupos etilo-, n-propilo, iso-propilo, alilo, n-butilo, 1-metil-propilo, 2-metil-propilo, terc.-butilo, n-pentilo, 1-metil-butilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo, 2,2-dimetil-propilo, n-hexilo, 1-metil-pentilo, 2-metil-pentilo, 3-metil-pentilo, 4-metil-pentilo, 1,1-dimetil-butilo, 2,2-dimetil-butilo, 3,3-dimetil-butilo, 1,2-dimetil-butilo, n-heptilo, 1-metil-hexilo, 2-metil-hexilo, 3-metil-hexilo, 4-metil-hexilo, 1,2-dimetil-pentilo, 1,3-dimetil-pentilo, 1,1-dimetil-pentilo, 1,1,2,2-tetrametil-propilo, bencilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, 1-metil-octilo, 2-metil-octilo, n-decilo, n-undecilo, 1-metil-decilo, 2-metil-decilo, n-dodecilo, 2,4-dietil-octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 4-terc-butil-ciclohexilo, cicloheptilo, ciclododecilo, 2-(dimetil-amino)-etilo, 3-(dimetil-amino)-propilo, 4-(dimetil-amino)-butilo, 5-(dimetil-amino)-pentilo, 6-(dimetil-amino)-hexilo, 8-(dimetil-amino)-octilo, 10-(dimetil-amino)-decilo, 12-(dimetil-amino)-dodecilo, 2-(dietil-amino)-etilo, 3-(dietil-amino)-propilo, 4-(dietil-amino)-butilo, 5-(dietil-amino)-pentilo, 6-(dietil-amino)-hexilo, 8-(dietil-amino)-octilo, 10-(dietil-amino)-decilo, 12-(dietil-amino)-dodecilo, 2-(di-(iso-propil)-amino)-etilo, 3-(di-(iso-propil)-amino)-propilo, 4-(di-(iso-propil)-amino)-butilo, 5-(di-(iso-propil)-amino)-pentilo, 6-(di-(iso-propil)-amino)-hexilo, 8-(di-(iso-propil)-amino)-octilo, 10-(di-(iso-propil)-amino)-decilo, 12-(di-(iso-propil)-amino)-dodecilo, 2-(dibutil-amino)-etilo, 3-(dibutil-amino)-propilo, 4-(dibutil-amino)-butilo, 5-(dibutil-amino)-pentilo, 6-(dibutil-amino)-hexilo, 8-(dibutil-amino)-octilo, 10-(dibutil-amino)-decilo, 12-(dibutil-amino)-dodecilo, 2-(dihexil-amino)-etilo, 3-(dihexil-amino)-propilo, 4-(dihexil-amino)-butilo, 5-(dihexil-amino)-pentilo, 6-(dihexil-amino)-hexilo, 8-(dihexil-amino)-octilo, 10-(dihexil-amino)-decilo, 12-(dihexil-amino)-dodecilo, 2-(metil-etil-amino)-etilo, 2-(metil-propil-amino)-etilo, 2-(metil-iso-propil-amino)-etilo, 2-(metil-butil-amino)-etilo, 2-(metil-hexil-amino)-etilo, 2-(metil-octil-amino)-etilo, 2-(etil-propil-amino)-etilo, 2-(etil-iso-propil-amino)-etilo, 2-(etil-butil-amino)-etilo, 2-(etil-hexil-amino)-etilo, 2-(etil-octil-amino)-etilo, 3-(metil-etil-amino)-propilo, 3-(metil-propil-amino)-propilo, 3-(metil-iso-propil-amino)-propilo, 3-(metil-butil-amino)-propilo, 3-(metil-hexil-amino)-propilo, 3-(metil-octil-amino)-propilo, 3-(etil-propil-amino)-propilo, 3-(etil-iso-propil-amino)-propilo, 3-(etil-butil-amino)-propilo, 3-(etil-hexil-amino)-propilo, 3-(etil-octil-amino)-propilo, 4-(metil-etil-amino)-butilo, 4-(metil-propil-amino)-butilo, 4-(metil-iso-propil-amino)-butilo, 4-(metil-butil-amino)-butilo, 4-(metil-hexil-amino)-butilo, 4-(metil-octil-amino)-butilo, 4-(etil-propil-amino)-butilo, 4-(etil-iso-propil-amino)-butilo, 4-(etil-butil-amino)-butilo, 4-(etil-hexil-amino)-butilo, 4-(etil-octil-amino)-butilo, 2-(N-piperidinil)-etilo, 3-(N-piperidinil)-propilo, 4-(N-piperidinil)-butilo, 5-(N-piperidinil)-pentilo, 6-(N-piperidinil)-hexilo, 8-(N-piperidinil)-octilo, 10-(N-piperidinil)-decilo, 12-(N-piperidinil)-dodecilo, 2-(N-pirrolidinil)-etilo, 3-(N-pirrolidinil)-propilo, 4-(N-pirrolidinil)-butilo, 5-(N-pirrolidinil)-pentilo, 6-(N-pirrolidinil)-hexilo, 8-(N-pirrolidinil)-octilo, 10-(N-pirrolidinil)-decilo, 12-(N-pirrolidinil)-dodecilo, 2-(N-morfolino)-etilo, 3-(N-morfolino)-propilo, 4-(N-morfolino)-butilo, 5-(N-morfolino)-pentilo, 6-(N-morfolino)-hexilo, 8-(N-morfolino)-octilo, 10-(N-morfolino)-decilo, 12-(N-morfolino)-dodecilo, 2-(N'-metil-N-piperazinil)-etilo, 3-(N'-metil-N-piperazinil)-propilo, 4-(N'-metil-N-piperazinil)-butilo, 5-(N'-metil-N-piperazinil)-pentilo, 6-(N'-metil-N-piperazinil)-hexilo, 8-(N'-metil-N-piperazinil)-octilo, 10-(N'-metil-N-piperazinil)-decilo, 12-(N'-metil-N-piperazinil)-dodecilo, 2-(N'-etil-N-piperazinil)-etilo, 3-(N'-etil-N-piperazinil)-propilo, 4-(N'-etil-N-piperazinil)-butilo, 5-(N'-etil-N-piperazinil)-pentilo, 6-(N'-etil-N-piperazinil)-hexilo, 8-(N'-etil-N-piperazinil)-octilo, 10-(N'-etil-N-piperazinil)-decilo, 12-(N'-etil-N-piperazinil)-dodecilo, 2-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-etilo, 3-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-propilo, 4-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-butilo, 5-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-pentilo, 6-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-hexilo, 8-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-octilo, 10-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-decilo, 12-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-dodecilo, 3-oxa-butilo, 3-oxa-pentilo, 2,2-dimetil-4-oxa-pentilo, 3,6-

dioxa-heptilo, 3,6-dioxa-octilo, 3,6,9-trioxa-decilo, 3,6,9-trioxa-undecilo, 4-oxa-pentilo, 4-oxa-hexilo, 4-oxa-heptilo, 4,8-dioxa-nonilo, 4,8-dioxa-decilo, 4,8-dioxa-undecilo, 5-oxa-hexilo o 5,10-dioxa-undecilo.

Además, en el caso de R^2OH se puede tratar de unos alcoholes etoxilados y/o propoxilados así como de unos alcoholes etoxilados y propoxilados mixtos

tales como $R^5-(O-CH_2-CH_2)_x-OH$ ó

$R^5-(O-CH(CH_3)-CH_2)_x-OH$ o respectivamente $R^5-(O-CH_2-CH(CH_3))_x-OH$,
en que

R^5 representa alquilo de C_1 a C_{20} y

x representa un número entero comprendido entre 10 y 20,
o de unos amino-alcoholes etoxilados y/o propoxilados

$R^3_2N(-CH_2-CH_2-O)_y-H$ ó

$R^3_2N(-CH(CH_3)-CH_2-O)_y-H$ o respectivamente $R^3_2N(-CH_2CH(CH_3)-O)_y-H$,

en que y representa un número entero comprendido entre 1 y 4.

R^3 representa un grupo alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, pudiendo el nitrógeno formar con los sustituyentes R^3 también un anillo de cinco a siete miembros. El anillo puede estar sustituido eventualmente todavía con uno o varios grupo(s) alquilo de cadena corta, tales como, por ejemplo, metilo, etilo o propilo.

En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida n-butanol, iso-butanol y 2-etil-hexanol.

El mejoramiento en comparación con el estado de la técnica consiste en que el catalizador homogéneo utilizado de manera preferida, el titanato de tetraalquilo (tetraalcóxítitanio) se puede aprovechar sorprendentemente múltiples veces mediante un reciclamiento. De esta manera, se reduce decisivamente el consumo de catalizador y como consecuencia los costes de las sustancias auxiliares, con lo cual se aumenta manifiestamente otra vez la rentabilidad del procedimiento.

Estado de la técnica

Los (met)acrilatos de alquilo se pueden preparar de manera continua mediante una transesterificación de (met)acrilato de metilo en presencia de unos catalizadores por diferentes modos de procedimiento (véase el documento de solicitud de patente alemana DE-A-10026644).

El documento de patente europea EP 0 960 877 (de Elf Atochem S.A.) describe un procedimiento continuo para la preparación de ésteres metacrilatos de dialquil-amino-alcoholes. Se hacen reaccionar unos dialquil-amino-alcoholes con por lo general (met)acrilato de metilo y se obtiene el (met)acrilato de dialquil-amino-alquilo según el siguiente procedimiento: La mezcla de las sustancias de partida (el (met)acrilato de metilo y el dialquil-amino-alcohol), en común con un titanato de tetraalquilo como catalizador homogéneo de transesterificación (por ejemplo, titanato de tetrabutilo, tetraetilo o tetra(2-etil-hexilo) y con por lo menos un agente inhibidor de la polimerización (por ejemplo, fenotiazina, terc.-butilcatecol, el éter monometílico de hidroquinona o hidroquinona) se aporta de manera continua a un reactor con sistema de agitación, donde a una temperatura de 90 - 120 °C se efectúa la conversión química para dar el (met)acrilato de dialquil-amina con una simultánea retirada continua de la mezcla azeotrópica de (met)acrilato de metilo y metanol. La mezcla de reacción en bruto (el éster en bruto) se aporta a una primera columna de destilación, retirándose a una presión reducida por la cabeza de la columna de destilación una corriente esencialmente exenta del catalizador y por el sumidero de la columna de destilación el catalizador así como un poco de un (met)acrilato de dialquil-amino-alquilo. La corriente de la cabeza de la primera columna de destilación se aporta entonces a una segunda columna de destilación, en la que, a una presión reducida, por la cabeza se retira una corriente de productos que hierven a bajas temperaturas con un poco de un (met)acrilato de dialquil-amino-alquilo y por el sumidero se retira una corriente que se compone predominantemente de un (met)acrilato de dialquil-amino-alquilo así como de un(os) agente(s) inhibidor(es) de la polimerización, que es aportada a una tercera columna de destilación. En la tercera columna de destilación, bajo una presión reducida, se lleva a cabo una rectificación, en la que por la cabeza se retira el deseado éster (met)acrilato de dialquil-amino-alquilo puro y por el sumidero se retira(n) en lo esencial el agente inhibidor de la polimerización o los agentes inhibidores de la polimerización. La corriente del sumidero de la primera columna de destilación, después de otra purificación con ayuda de un evaporador de película, se aporta al reactor al igual que la corriente de la cabeza procedente de la segunda columna de destilación.

No se indica ninguna descripción detallada acerca del modo de proceder para el reciclamiento del catalizador homogéneo. A partir de la purificación indicada de la corriente de salida desde el sumidero de la primera columna de destilación a través de un evaporador de película se puede deducir solamente que el (met)acrilato de dialquil-amino-alquilo restante se separa con respecto del catalizador así como de los componentes secundarios que hierven altas temperaturas, y se recicla al reactor.

El documento EP 0 968 995 (de Mitsubishi Gas Chemical Comp.) describe un procedimiento continuo para la preparación de ésteres de ácidos alquil(met)acrílicos mediante utilización de una columna de reacción. La reacción de transesterificación se efectúa en este caso directamente en una columna de destilación (es decir que el reactor y

la columna de destilación destinada a la retirada del azeótropo de (met)acrilato de metilo y metanol forman un solo aparato), a la que se aportan continuamente las sustancias de partida (el (met)acrilato de metilo y un alcohol). El catalizador necesario, que en el presente caso es asimismo de manera preferida un compuesto de titanio, se encuentra en la columna de destilación. En el caso de un catalizador homogéneo, el catalizador se introduce dosificadamente de una manera continua en la columna de destilación. La utilización de unos catalizadores homogéneos en una columna de destilación, sin embargo, debido a un efecto de enjuague mediante el reflujo líquido en la columna de destilación, conduce a un consumo aumentado del catalizador, así como en el caso de la aparición de un precipitado a base de materiales sólidos del catalizador, conduce a un ensuciamiento de las estructuras internas de la columna. En el caso de un catalizador heterogéneo, este catalizador se encuentra en la columna de reacción. El posicionamiento del catalizador en la columna de destilación es no obstante desventajoso, puesto que en la columna de destilación aparece entonces una pérdida aumentada de presión, y adicionalmente, para la purificación regular de la columna de destilación se tiene que realizar un gasto muy alto. Además, unos catalizadores heterogéneos pueden ser desactivados, por ejemplo, debido a una polimerización indeseada.

No se indican datos acerca del modo de proceder para el reciclamiento de un catalizador homogéneo en la columna de reacción después de una separación precedente del éster en bruto.

Frente a los procedimientos antes mencionados, la solicitud de patente alemana n° 102 00 171.5 describe un procedimiento continuo manifiestamente mejorado para la preparación de (met)acrilatos de alquilo mediante una transesterificación de un (met)acrilato de metilo con unos alcoholes que hierven a altas temperaturas en comparación con el metanol (compárese la Figura 1).

Los eductos, el (met)acrilato de metilo (MMA, 11) y un alcohol (12) son aportados continuamente a un adecuado aparato de reacción (1), pudiéndose emplear tanto un recipiente individual de reacción así como también una cascada de varios recipientes de reacción conectados unos tras de otros. Es conveniente que todos los recipientes de reacción posean un sistema para la evacuación de vapores hacia la columna de destilación azeotrópica (2) con el fin de eliminar el metanol que se libera en la reacción. El catalizador homogéneo, un titanato de tetraalquilo, que se utiliza de manera preferida, (el contenido de tetraalcoxítitanio, referido al MMA empleado, es de manera preferida de 0,2 - 0,5 % en peso) al igual que el/los agente(s) inhibidor(es) de la polimerización, se añaden dosificadamente de manera continua en el aparato de reacción (1). Como catalizadores de transesterificación se pueden emplear también, sin embargo, todos los catalizadores de transesterificación conocidos a partir del estado de la técnica. Como un agente inhibidor de la polimerización entra en cuestión, por ejemplo, el éter monometílico de hidroquinona en unión con oxígeno. Puesto que el alcohol empleado puede contener agua (la cantidad de agua en el alcohol empleado se sitúa en el caso del n-butanol entre 0,05 y 0,005 % en peso), el alcohol antes de la entrada en el aparato de reacción, es de manera preferida deshidratado por destilación a través de la columna azeotrópica (2). En este caso, el agua contenida en el alcohol, se retira por la cabeza. Para la evitación de una ispurificación del azeótropo de metanol y MMA (13) con el alcohol empleado, la alimentación del alcohol se efectúa de manera preferida por la parte inferior de la columna de destilación (2). Sin embargo, el alcohol empleado se puede deshidratar también mediante una columna de destilación para deshidratación conectada delante, mediante tratamiento con un agente de deshidratación, tal como por ejemplo un tamiz molecular, o mediante un procedimiento de separación a través de membranas, tal como, por ejemplo una pervaporación. La deshidratación es, por lo tanto, importante, puesto que el agua contenida en el alcohol puede conducir a un daño irreversible para el catalizador (p.ej. un titanato de tetraalquilo) en el reactor. Mediante esta etapa de deshidratación se evitan la hidrólisis del catalizador y los costes que resultan de ésta, por causa de unas cantidades empleadas aumentadas del catalizador y por causa de los problemas con unos precipitados de materiales sólidos. La conversión química se efectúa en el aparato de reacción a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 80 y 160 °C. Es preferido el intervalo de temperaturas comprendido entre 110 y 135 °C. Para el influjo positivo sobre el equilibrio de la reacción, el metanol, que se libera en el caso de la reacción se retira (por 13) a través de la columna de destilación (2) desde la mezcla de reacción en forma de un azeótropo con MMA. La mezcla de reacción, que se compone en su mayor parte del (met)acrilato de alquilo producto, del MMA no convertido químicamente y de un alcohol así como de unas pequeñas cantidades de metanol, del catalizador, de los agentes inhibidores de la polimerización y de una muy pequeña proporción de productos secundarios, después de un período de tiempo de permanencia en el reactor de aproximadamente 0,5 - 3 horas (se prefiere un período de tiempo de permanencia de 0,75 - 1,5 horas) es aportada a una columna de destilación (3) para sustancias que hierven a bajas temperaturas, que se hace funcionar continuamente. Allí se efectúa, a una presión reducida, de manera preferida situada en el intervalo de 20 - 200 mbar, la separación de los componentes que hierven a bajas temperaturas con respecto al éster producto, que son predominantemente metanol, MMA y el alcohol educto no convertido químicamente. Éstos son retirados a través de la cabeza de la columna de destilación y son devueltos a la zona del reactor (14). Mediante esta corriente en circuito se garantiza que, referido al proceso global, se presente una conversión química prácticamente completa en lo que respecta a los eductos, el MMA y un alcohol. El éster en bruto (15), que resulta en el sumidero de la columna de destilación (3), que está todavía impurificado con el catalizador, el agente inhibidor de la polimerización y unos productos secundarios que hierven altas temperaturas, contiene de manera preferida > 98 % en peso del éster producto, y es aportado para la elaboración de manera continua a otra etapa de destilación en vacío (4, 5), que trabaja en el preferido intervalo de presiones comprendidas entre 20 y 200 mbar. En el presente caso, se efectúa la

separación continua por destilación del éster producto muy puro como un producto de la cabeza (16). Si para la separación del catalizador y de los agentes inhibidores de la polimerización así como de los productos secundarios, que hierven a altas temperaturas, desde el éster en bruto (15), se utiliza una convencional columna de destilación en vacío, tal como se ha descrito en el estado de la técnica, entonces en el sumidero de la columna se llega a una descomposición del catalizador como consecuencia de una carga térmica inadmisiblemente alta, y por consiguiente a una liberación del alcohol educto y parcialmente también a una formación de éteres del alcohol educto. Ambos compuestos (el alcohol educto y un éter del alcohol educto) constituyen, en relación con el éster producto, unos componentes que hierven a bajas temperaturas, y por consiguiente acceden al éster producto como una impureza, con lo cual se disminuye manifiestamente la calidad del producto. Este problema se puede resolver mediante el recurso de que para la separación del éster producto con respecto del catalizador y de los agentes inhibidores de la polimerización así como de los productos secundarios que hierven a altas temperaturas, se emplea un aparato con una moderada evaporación en película (5). Como aparatos adecuados para esto se conocen unos evaporadores de película descendente, de capa fina y de recorrido corto. Para la consecución de la pureza más alta del éster producto (éster producto > 99,9 % en peso, alcohol < 120 ppm (partes por millón), MMA < 10 ppm, éter < 5 ppm, índice cromático (Apha) < 1) sirve otra etapa de destilación (4) para compuestos que hierven a altas temperaturas, conectada detrás. En este caso, un aparato individual con una evaporación en película tiene sin embargo la desventaja de ofrecer un insuficiente rendimiento de purificación, de tal manera que los productos secundarios que hierven a altas temperaturas, acceden concomitantemente al éster producto puro (16). Este problema se resuelve mediante el recurso de que para la separación de los productos secundarios que hierven a altas temperaturas con respecto del éster producto puro, por encima del aparato con una evaporación en película se dispone una columna de rectificación en vacío (4). Después de una separación del catalizador y de los agentes inhibidores de la polimerización así como de los productos secundarios que hierven a altas temperaturas desde el éster en bruto, queda una cierta proporción del éster producto en el producto del sumidero, para que la corriente de salida del sumidero permanezca todavía bien capaz de fluir y transportarse. Con el fin de minimizar la pérdida de éster producto en el caso de la retirada del catalizador, de los agentes inhibidores de la polimerización y de los productos secundarios (17) que hierven a altas temperaturas, se debería conectar detrás (en 6) una etapa de concentración por evaporación en vacío, que trabaje en el intervalo preferido de presiones de 20 - 200 mbar. Para esta misión, entra en cuestión de nuevo un aparato con una evaporación en película. Como aparatos adecuados para esto se conocen, de nuevo, unos evaporadores de película descendente, de capa fina y de recorrido corto. El éster producto retirado por la cabeza en la etapa de concentración por evaporación no cumple la especificación exigida para el éster producto puro, debido a un contenido inadmisiblemente de unos componentes que hierven a altas temperaturas. Además, él contiene todavía, a causa de la descomposición térmica del catalizador, todavía un alcohol educto y parcialmente también unos éteres del alcohol educto. Por estos motivos, la corriente de material destilado no puede ser devuelta directamente a la columna de destilación (4) para compuestos que hierven a altas temperaturas, con la meta de recuperar el éster producto contenido en ella, sino que debe de efectuarse más bien la devolución al aparato de reacción (1) o ventajosamente a la columna de destilación (3) para compuestos que hierven a bajas temperaturas, con el fin de separar a los compuestos que hierven a bajas temperaturas antes de la primera etapa de concentración por evaporación (5).

El procedimiento posee la desventaja de que el catalizador homogéneo parcialmente inactivo, que ha sido solicitado térmicamente múltiples veces y que por consiguiente posiblemente ha resultado dañado, después de su separación desde el éster producto es retirado completamente en común con los agentes inhibidores de la polimerización y con los productos secundarios que hierven a altas temperaturas, y no es utilizado de manera renovada mediante un reciclamiento. Esto conduce, debido al precio relativamente alto del catalizador, a unos costes aumentados para sustancias auxiliares.

El documento DE 101 27 939 (de BASF) describe un procedimiento continuo de transesterificación. Como una misión parcial que debe de ser resuelta, se formula el hecho de que el catalizador debe de ser utilizable de manera renovada sin problemas.

El presente invento se basó por consiguiente en la misión de desarrollar un procedimiento, que esté exento de las mencionadas debilidades y que cumpla los siguientes criterios:

1. Las sustancias de partida (el catalizador, el agente estabilizador y el éster de orden inferior de ácido (met)acrílico) deben de ser baratas y manipulables sin problemas y estar disponibles en una cantidad técnica.
2. El catalizador debe de ser estable a una temperatura elevada y en presencia de pequeñas cantidades de agua.
3. La pérdida de actividad del catalizador debe de ser pequeña y éste debe de poder ser utilizado de manera renovada sin problemas.
4. En la reacción de transesterificación no se debe de introducir ningún alcohol ajeno al sistema a través del catalizador de transesterificación.

5. Unos altos períodos de tiempo de funcionamiento de la instalación, es decir unos problemas de polimerización lo más pequeños que sean posibles y la utilización de unos aparatos que en lo posible sean menos susceptibles a reparaciones.
- 5 6. Una directa utilización renovada o respectivamente un directo aprovechamiento de la mezcla resultante o respectivamente del azeótropo a base del alcohol de orden inferior y del correspondiente éster.
7. Una amplia recuperación de los productos valiosos restantes a partir de las corrientes de residuos y de los productos secundarios.
- 10 8. La transesterificación debe de realizarse de manera preferida continuamente.
9. El éster diano debe de tener una alta pureza (de por lo menos 99,9 %) y en el caso de la preparación de unos (met)acrilatos de dialquil-amino-metilo, la formación de di(met)acrilato de etilenglicol y (met)acrilato de viniloxietilo se debe de disminuir, a ser posible hasta por debajo de 100 ppm.
- 15 10. Las cantidades de residuos deben de ser lo más pequeñas que sean posibles y bien manipulables.
11. El grado de conversión y el rendimiento deben de ser altos (> 95 %).
- 20 12. Los períodos de tiempo de permanencia deben de ser pequeños.
13. El procedimiento global debe de ser sencillo y rentable.
- 25 Esta misión ha sido ciertamente formulada, pero en la descripción no se encuentra ninguna mención acerca de una devolución deliberada del catalizador activo o parcialmente activo. Además, faltan datos acerca de las relaciones numéricas cuantitativas en el caso de la devolución del catalizador y datos acerca de unas eventuales modificaciones de la calidad del producto en el caso de la utilización de un catalizador de transesterificación total o parcialmente reciclado.

30 Misión

La misión del presente invento consiste en poner a disposición un procedimiento continuo para la transesterificación de un éster metílico de ácido (met)acrílico (A) con unos alcoholes (B) que hierven a más altas temperaturas en comparación con el metanol (D), en cuyo caso el catalizador homogéneo empleado se pueda utilizar múltiples veces mediante un reciclamiento parcial. Por el concepto de "unos ésteres de ácido (met)acrílico o (met)acrilatos de alquilo" se entienden en lo sucesivo unos ésteres y derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico. Además de esto, mediante el nuevo procedimiento se debe de poner a disposición un producto, que sea mejor en su calidad que los que actualmente se encuentran en el mercado. Además, con el nuevo procedimiento se deben de preparar unos (met)acrilatos de alquilo con un gasto lo más pequeño que sea posible y de un modo energéticamente más favorable, y con una cantidad empleada más pequeña de sustancias auxiliares (es decir que sea más barato). El problema planteado por éstas misiones así como por otras misiones, que no se han expuesto más detalladamente, pero que se pueden descubrir o deducir sin problemas a partir de la exposición introductoria del estado de la técnica, es resuelto mediante un procedimiento como se ilustra a continuación.

45 Solución

Partiendo del estado de la técnica establecido por Röhm (véase el documento DE 102 00 171.5) se encontró sorprendentemente, que el catalizador homogéneo empleado de manera preferente, un titanato de tetraalquilo (tetraalcoxitanio), sigue poseyendo todavía una considerable actividad en diferentes sitios del procedimiento, a pesar de una sollicitación térmica en los sumideros de las columnas y en los evaporadores de película. Una utilización múltiple del catalizador, que va más allá de una simple pasada por la columna, es por consiguiente posible. De esta manera se pueden reducir manifiestamente los costes de las sustancias auxiliares con unas calidades inalteradas de los productos y unos rendimientos inalterados de espacio-tiempo o respectivamente globales. Para esto se necesitan adicionalmente sólo un divisor de la corriente de líquido así como una bomba. La regulación de la cantidad devuelta del catalizador se efectúa con ayuda del grado de conversión del alcohol (B) o del MMA (A) en el aparato de reacción (1), como medida para la actividad del catalizador actualmente existente. Como otro indicador de la actividad del catalizador actualmente existente se pueden aprovechar también la cantidad y la composición de la corriente en circuito (14) de compuestos que hierven a bajas temperaturas. Para la realización técnica del reciclamiento del catalizador son posibles en principio las siguientes variantes de solución:

Variante de solución 1 (Figura 2):

La corriente de salida del sumidero, que contiene el catalizador, los agentes inhibidores de la polimerización así como los productos secundarios que hierven a altas temperaturas y los restantes ésteres productos, procedente de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6), se subdivide y se devuelve (por 18) parcialmente al aparato de reacción (1). La corriente residual remanente se retira (por 17). La retirada (por 17) se efectúa de una manera correspondiente a la cantidad formada estacionariamente de los componentes secundarios que hierven a altas temperaturas y de una manera correspondiente a la actividad residual remanente del catalizador en la salida del sumidero de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6). La cantidad fresca del catalizador en la corriente (11) es reducida de una manera correspondiente a la cantidad reciclada del catalizador en comparación con el funcionamiento sin ningún reciclamiento del catalizador.

La corriente de retorno (18) constituye entre un 1 y un 95 % en peso, de manera preferida entre un 40 y un 90 % en peso, y de manera muy especialmente preferida entre un 60 y un 85 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).

Variante de solución 2 (Figura 3):

La corriente de salida del sumidero, que queda después de la separación del éster producto muy puro, la cual procede del aparato con una moderada evaporación en película (5), que contiene el catalizador, los agentes inhibidores de la polimerización así como unos productos secundarios que hierven a altas temperaturas y el éster producto restante, se subdivide y se devuelve (por 18) parcialmente al aparato de reacción (1). La corriente residual remanente se aporta, de una manera correspondiente al estado de la técnica, a una etapa de concentración por evaporación en vacío (6), en donde la mayor parte del éster producto se separa y se devuelve al aparato de reacción (1) o ventajosamente a la columna de destilación (3) para compuestos que hierven a bajas temperaturas. La corriente de salida del sumidero, que contiene el catalizador, los agentes inhibidores de la polimerización así como los productos secundarios que hierven a altas temperaturas y el éster producto restante, procedente de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6) se retira (por 17). La retirada (por 17) se efectúa de una manera correspondiente a la cantidad formada estacionariamente de los componentes secundarios que hierven a altas temperaturas y de una manera correspondiente a la actividad residual remanente del catalizador en la salida del sumidero de la etapa de destilación en vacío (4, 5). La cantidad fresca del catalizador en la corriente (11) se reduce de una manera correspondiente a la cantidad reciclada del catalizador en comparación con el funcionamiento sin ningún reciclamiento del catalizador.

La corriente de retorno (18) constituye entre un 1 y un 95 % en peso, de manera preferida entre un 40 y un 90 % en peso, y de manera muy especialmente preferida un 60 y un 85 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente del evaporador de película (5).

Variante de solución 3 (Figura 4):

La corriente de salida del sumidero, que queda después de la separación del éster producto muy puro desde el aparato con una moderada evaporación en película (5), que contiene el catalizador, los agentes inhibidores de la polimerización así como unos productos secundarios que hierven a altas temperaturas y el éster producto restante, se subdivide y se devuelve parcialmente (por 18) al aparato de reacción (1). La corriente residual remanente se aporta de una manera correspondiente al estado de la técnica a una etapa de concentración por evaporación en vacío (6), en donde la mayor parte del éster producto se separa y se devuelve al aparato de reacción (1) o ventajosamente a la columna de destilación (3) para compuestos que hierven a bajas temperaturas. La corriente de salida del sumidero, que contiene el catalizador, los agentes inhibidores de la polimerización así como los productos secundarios que hierven a altas temperaturas y el éster producto restante, procedente de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6) se subdivide y se devuelve (por 18) asimismo parcialmente al aparato de reacción (1). La corriente residual remanente se retira (por 17). La retirada (por 17) se efectúa de una manera correspondiente a la cantidad formada estacionariamente de los componentes secundarios que hierven a altas temperaturas y de una manera correspondiente a la actividad residual remanente del catalizador en la corriente reciclada (18). La cantidad fresca de catalizador en la corriente (11) se reduce de una manera correspondiente a la cantidad reciclada de catalizador en comparación con el funcionamiento sin ningún reciclamiento del catalizador.

La corriente de retorno (18) constituye entre un 1 y un 95 % en peso, de manera preferida entre un 40 y un 90 % en peso y de manera muy especialmente preferida un 60 y un 85 % en peso de la corriente de salida del evaporador de película (5) y de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).

Ejemplos

El procedimiento conforme al invento se ilustra más detalladamente mediante los siguientes Ejemplos, sin estar restringido a ellos.

Los Ejemplos expuestos se llevaron a cabo en una instalación de ensayo a la escala experimental (caudal de paso por hora: 6 - 8 kg de la alimentación (el MMA y un alcohol) o respectivamente 5 - 6 kg del éster producto). La estructura de la instalación de ensayo fue tal como se ha representado en la Figura 3 o respectivamente en una forma ligeramente modificada de ésta.

5

Ejemplo (comparativo) 1: Ningún reciclamiento del catalizador (preparación de metacrilato de n-i-butilo).

Como aparato de reacción (1) se utilizó un recipiente de reacción de acero inoxidable calentado con vapor de agua con un volumen máximo de llenado de 15 l. El reactor estaba unido a través de una conducción para vapores con una columna de destilación azeotrópica (2) montada por encima de él. En el caso de la columna de destilación azeotrópica (presión en la cabeza = 1 bar absoluto) se trataba de una columna de vidrio Technikum equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer CY, H (altura) = 2 m, con un diámetro de D = 0,1 m. En el centro de la columna (H = 1 m) se encontraba la conducción de entrada para el alcohol educto. La corriente de salida desde el reactor se aportó continuamente a una columna de destilación (3) para compuestos que hierven a bajas temperaturas. En el caso de esta columna de destilación se trataba de una columna de vidrio en vacío Technikum (presión en la cabeza = 120 mbar absolutos) equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer CY, H = 3,8 m, con un diámetro de D = 0,1 m. La conducción de entrada se encontraba en H = 2 m. El calentamiento del sumidero se efectuó con vapor de agua. La cantidad descargada condensada de la cabeza (corriente en circuito) (14) se devolvió continuamente al reactor. En lugar del evaporador de película descendente (5) representado en la Figura 3, en el caso de la elaboración continua de la corriente de salida del sumidero de la columna de destilación (15) para compuestos que hierven a bajas temperaturas pasó a emplearse un evaporador de capa fina de vidrio calentado con un aceite térmico, que tenía un área de superficie de evaporación A = 0,1 m². Los vapores procedentes de este evaporador de capa fina de vidrio se condujeron continuamente a una columna de destilación (4) para compuestos que hierven a altas temperaturas, montada por encima de él. En este caso, se trataba de una columna de vidrio en vacío Technikum equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer EX, H = 0,5 m, con un diámetro de D = 0,05 m. La corriente de salida del sumidero se aportó continuamente a un segundo evaporador de capa fina de vidrio (6) más pequeño, calentado asimismo con un aceite térmico (presión en la cabeza = 120 mbar absolutos) con un área de superficie de evaporación de A = 0,02 m². Los vapores procedentes de este segundo evaporador de capa fina de vidrio se separaron por condensación y, reunidos con la corriente de salida desde el reactor, se aportaron continuamente a la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas. La corriente de salida del sumidero (17) se retiró continuamente desde el proceso. La adición dosificada de los eductos (el MMA y un alcohol) se efectuó continuamente mediante unas bombas dosificadoras de émbolos, añadiéndose el catalizador (un titanato de tetraalquilo) dosificadamente en estado disuelto a la alimentación de MMA (anhidra por especificación). La alimentación de MMA y del catalizador se aportó directamente al reactor, la alimentación del alcohol, calentada previamente (a la temperatura interna de la columna), se añadió por el centro de la columna de destilación azeotrópica. La adición continua de 50 - 100 g/h de la solución de un agente estabilizador (0,2 % en peso del éter monometílico de hidroquinona en MMA o respectivamente en el éster producto) se efectuó con ayuda de unas bombas peristálticas en la corriente de retorno de las columnas de destilación. El transporte continuo de las corrientes de sustancias entre las partes de la instalación se efectuó o bien con ayuda de la bombas dosificadoras de émbolos o mediante el efecto de aspiración del vacío. Se evitaron siempre que fuese posible unos recipientes intermedios (volúmenes amortiguadores). La composición de las corrientes de sustancias (el contenido del MMA, del alcohol, del MeOH y del éster producto) se determinó con ayuda de un cromatógrafo de gases.

Para la preparación continua de metacrilato de n-butilo (n-BuMA) se añadieron dosificadamente (por 11) al recipiente de reacción 4 kg/h de una alimentación de MMA, 18 g/h de titanato de tetra-n-butilo (Ti(n-OBu)₄) y 2,7 kg/h de una alimentación de n-BuOH. Además, la corriente de retorno en circuito procedente de la cabeza de la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas fluía continuamente al reactor (2,8 kg/h con la siguiente composición: 1,0 % en peso de n-BuMA, 38,3 % en peso de n-BuOH, 57,3 % en peso de MMA y 3,4 % en peso de MeOH). La relación molar de MMA:n-BuOH en la conducción de entrada en el reactor fue de 1,1:1. En el caso de un período de tiempo de permanencia en el reactor de 1 h y de un caudal retirado del azeótropo de MMA y MeOH de 1,5 kg/h, se ajustó una temperatura de 115 °C en el reactor. La composición del azeótropo de MMA y MeOH fue de 82 % en peso de MeOH, 18 % en peso de MMA y < 5 ppm de n-BuOH. La resultante corriente de salida desde el reactor, de 8 kg/h, se componía de la siguiente manera: 64,6 % en peso de n-BuMA, 13,5 % en peso de n-BuOH, 20,3 % en peso de MMA, 1,3 % en peso de MeOH y 0,3 % en peso de productos secundarios. El rendimiento de espacio-tiempo del reactor, referido al n-BuMA, fue por consiguiente de 570 kg/h/m³. A causa de la separación casi total de los componentes que hierven a bajas temperaturas, referido al n-BuMA, en la corriente de descarga desde el sumidero de la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas, se obtuvo un éster en bruto (5,8 kg/h), que ya contenía > 99,5 % en peso de n-BuMA así como la totalidad del catalizador y del agente estabilizador. El rendimiento de n-BuOH, referido al proceso global, fue en consecuencia de casi 100 %. El rendimiento de MMA, referido al proceso global, restando la pérdida de MMA calculada previamente a través del azeótropo de MMA y MeOH, fue asimismo de casi 100 %. En el caso de una relación de concentración por evaporación (relación de la corriente de vapores a la corriente de alimentación) en el primer evaporador de capa fina de mayor tamaño, de aproximadamente 90 %, en la cabeza de la columna de destilación para compuestos que

hierven a altas temperaturas se obtienen finalmente 5,1 kg/h de n-BuMA puro con la siguiente composición: > 99,92 % en peso de n-BuMA, < 120 ppm de n-BuOH, < 10 ppm de MMA, < 5 ppm de di-n-butil-éter, índice cromático (Apha) < 0,2. En el caso de una relación de concentración por evaporación en el segundo evaporador de capa fina, de menor tamaño, de aproximadamente 90 %, el caudal retirado total del proceso (que se compone del catalizador, del agente estabilizador, de los productos secundarios que hierven a altas temperaturas, y del n-BuMA) es de 0,1 kg/h y la pérdida de rendimiento de n-BuMA, referida al n-BuMA puro producido, es de < 0,5 % en peso.

El consumo de catalizador es de 3,5 g de titanato de tetra-n-butilo / kg de n-BuMA puro.

Para la preparación continua de metacrilato de iso-butilo (i-BuMA), se añadieron dosificadamente al recipiente de reacción 3,4 kg/h de una alimentación de MMA, 19 g/h de titanato de tetra-i-butilo (Ti(OBu)₄) y 2,36 kg/h de una alimentación de i-BuOH. Además, fluía continuamente al reactor la corriente de retorno en circuito procedente de la cabeza de la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas (2,4 kg/h con la siguiente composición: 6,2 % en peso de i-BuMA, 35,3 % en peso de i-BuOH, 56,3 % en peso de MMA y 2,2 % en peso de MeOH). La relación molar de MMA:i-BuOH en la conducción de entrada en el reactor fue de 1,1:1. En el caso de un período de tiempo de permanencia en el reactor de 1,2 h y de un caudal retirado del azeótropo de MMA y MeOH de 1,26 kg/h, se ajustó una temperatura en el reactor de 115 °C. La composición del azeótropo de MMA y MeOH fue de 82 % en peso de MeOH, 18 % en peso de MMA y < 5 ppm de i-BuOH. La resultante corriente de salida desde el reactor, de 6,9 kg/h, se componía de la siguiente manera: 67,3 % en peso de i-BuMA, 12,0 % en peso de i-BuOH, 19,4 % en peso de MMA, 0,8 % en peso de MeOH y 0,5 % en peso de productos secundarios. El rendimiento de espacio-tiempo del reactor referido al i-BuMA fue por consiguiente de 516 kg/h/m³. A causa de la separación casi total de los componentes que hierven a bajas temperaturas, referido al i-BuMA, en la cantidad descargada del sumidero de la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas, se obtuvo un éster en bruto (5,0 kg/h), que ya contenía > 99,5 % en peso de i-BuMA así como la totalidad del catalizador y del agente estabilizador. El rendimiento de i-BuOH, referido al proceso global, fue en consecuencia de casi 100 %. El rendimiento de MMA, referido al proceso global, restando la pérdida de MMA calculada previamente a través del azeótropo de MMA y MeOH, fue asimismo de casi 100 %. En el caso de una relación de concentración por evaporación (relación de la corriente de vapores a la corriente de alimentación) en el primer evaporador de capa fina, de mayor tamaño, de aproximadamente 90 %, en la cabeza de la columna de destilación para compuestos que hierven a altas temperaturas, se obtienen finalmente 4,5 kg/h de i-BuMA puro con la siguiente composición: > 99,9 % en peso de i-BuMA, < 150 ppm de i-BuOH, < 10 ppm de MMA, 0 ppm de di-i-butil-éter, índice cromático (Apha) < 0,2. En el caso de una relación de concentración por evaporación en el segundo evaporador de capa fina de menor tamaño de aproximadamente 90 %, el caudal retirado total del proceso (que se compone del catalizador, del agente estabilizador, de los productos secundarios, que hierven a altas temperaturas, y de i-BuMA) es de 0,05 kg/h y la pérdida de rendimiento de i-BuMA, referida al i-BuMA puro producido, es de < 0,5 % en peso.

El consumo de catalizador fue de 4,2 g de titanato de tetra-i-butilo / kg de i-BuMA puro.

Ejemplo 2: Reciclamiento total del catalizador (preparación de metacrilato de n-butilo)

Como aparato de reacción (1) se utilizó un recipiente de reacción de acero inoxidable calentado con vapor de agua con un volumen máximo de llenado de 15 l. El reactor estaba unido a través de una conducción para vapores con una columna de destilación azeotrópica (2) montada por encima de él. En el caso de la columna de destilación azeotrópica (presión en la cabeza = 1 bar absoluto) se trataba de una columna de vidrio Technikum equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer CY, H = 2 m, con un diámetro de D = 0,1 m. En el centro de la columna (H = 1 m) se encontraba la conducción de entrada para el alcohol educto. La corriente de salida desde el reactor se aportó continuamente a una columna de destilación (3) para compuestos que hierven a bajas temperaturas. En el caso de esta columna de destilación se trataba de una columna de vidrio en vacío Technikum (presión en la cabeza = 120 mbar absolutos) equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer CY, H = 3,8 m, con un diámetro de D = 0,1 m. La conducción de entrada se encontraba a H = 2 m. El calentamiento del sumidero se efectuó con vapor de agua. La cantidad descargada condensada de la cabeza (corriente en circuito) (14) se aportó continuamente al reactor. En lugar del evaporador de película descendente (5) representado en la Figura 3, en el caso de la elaboración continua de la corriente de salida del sumidero procedente de la columna de destilación (15) para compuestos que hierven a bajas temperaturas, pasó a emplearse un evaporador de capa fina de vidrio, calentado con un aceite térmico, que tenía un área de superficie de evaporación A de = 0,1 m². Los vapores de este evaporador de capa fina de vidrio se condujeron continuamente a una columna de destilación (4) para compuestos que hierven a altas temperaturas, montada por encima de él. En este caso, se trataba de una columna de vidrio en vacío Technikum (presión en la cabeza = 150 mbar absoluto) equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer EX, H = 0,5 m, con un diámetro de D = 0,05 m. La corriente de salida del sumidero se devolvió (por 18) continuamente al recipiente de reacción así como se descargó parcialmente de manera continua desde el proceso (por 17). En el momento t = 0 h, la corriente de salida del sumidero se devolvió (por 18) completamente de manera continua al recipiente de reacción, y ya no se efectuaron ni una retirada (17) ni una adición dosificada del catalizador fresco. La adición dosificada de los eductos (el MMA y un alcohol) se efectuó continuamente mediante unas bombas dosificadoras de émbolos, añadiéndose el catalizador (un titanato de

tetraalquilo) dosificadamente en estado disuelto a la alimentación de MMA (anhidra por especificación). La alimentación de MMA y del catalizador se aportó directamente al reactor, la alimentación del alcohol, calentada previamente (a la temperatura interna de la columna), se añadió por el centro de la columna de destilación azeotrópica. La adición continua de 50 - 100 g/h de la solución de un agente estabilizador (0,2 % en peso del éter monometílico de hidroquinona en MMA o respectivamente en el éster producto) se efectuó con ayuda de bombas peristálticas a la corriente de retorno de las columnas de destilación. El transporte continuo de las corrientes de sustancias entre las partes de la instalación se efectuó o bien con ayuda de unas bombas dosificadoras de émbolos o mediante el efecto de aspiración del vacío. Se evitaron siempre que fuese posible unos recipientes intermedios (volúmenes amortiguadores).. La composición de las corrientes de sustancias (el contenido del MMA, del alcohol, del MeOH y del éster producto) se determinó con ayuda de un cromatógrafo de gases.

Para la preparación continua de metacrilato de n-butilo (n-BuMA), se añadieron dosificadamente al recipiente de reacción en primer lugar 3,8 kg/h de una alimentación de MMA, 18 g/h de titanato de tetra-n-butilo ($\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$) y 2,7 kg/h de una alimentación de n-BuOH. Además, la corriente de retorno en circuito de la cabeza de la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas fluía continuamente al reactor (3,0 kg/h con la siguiente composición: 0,2 % en peso de n-BuMA, 31,1 % en peso de n-BuOH, 66,4 % en peso de MMA y 1,9 % en peso de MeOH). La relación molar de MMA:n-BuOH en la conducción de entrada del reactor fue de 1,2:1. En el caso de un período de tiempo de permanencia en el reactor de 1 h y de un caudal retirado del azeótropo de MMA y MeOH de 1,4 kg/h, se ajustó una temperatura en el reactor de 115 °C. La composición del azeótropo de MMA y MeOH fue de 80,4 % en peso de MeOH, 19,6 % en peso de MMA y < 5 ppm de n-BuOH. La resultante corriente de salida desde el reactor, de 8,1 kg/h, se componía de la siguiente manera: 63,8 % en peso de n-BuMA, 11,3 % en peso de n-BuOH, 24,0 % en peso de MMA, 0,7 % en peso de MeOH y 0,2 % en peso de productos secundarios. el grado de conversión de n-BuOH en el reactor fue por consiguiente de 74 %. Después de que en el momento $t = 0$ ya no se efectuaron ni una retirada (por 17) ni ninguna aportación de catalizador fresco, el grado de conversión de n-BuOH (como indicador de la actividad del catalizador) se vigiló a lo largo de un período de tiempo de 24 h. Tal como se puede deducir de la Figura 5, el grado de conversión de n-BuOH disminuye en el transcurso de 24 h sorprendentemente sólo en un 18 % hasta un 56 %, a pesar de que ni se retiraron los componentes secundarios que hierven a altas temperaturas ni se aportó un catalizador fresco, y de que el catalizador había circulado en este caso aproximadamente 8 veces a través del procedimiento global.

Ejemplo 3: Reciclamiento parcial del catalizador (preparación de metacrilato de i-butilo)

Como aparato de reacción (1) se utilizó un recipiente de reacción de acero inoxidable calentado con vapor de agua con un volumen máximo de llenado de 15 l. El reactor estaba unido a través de una conducción para vapores con una columna de destilación azeotrópica (2) montada por encima de él. En el caso de la columna de destilación azeotrópica (presión en la cabeza = 1 bar absoluto) se trataba de una columna de vidrio Technikum equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer CY, H = 2 m, con un diámetro de $D = 0,1$ m. En el centro de la columna (H = 1 m) se encontraba la conducción de entrada para el alcohol educto. La corriente de salida desde el reactor se aportó continuamente a una columna de destilación (3) para compuestos que hierven a bajas temperaturas. En el caso de esta columna de destilación se trataba de una columna de vidrio en vacío Technikum (presión en la cabeza = 120 mbar absolutos) equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer CY, H = 3,8 m, con un diámetro de $D = 0,1$ m. La conducción de entrada se encontraba a H = 2 m. El calentamiento del sumidero se efectuó con vapor de agua. La cantidad descargada condensada de la cabeza (corriente en circuito) (14) se devolvió continuamente al reactor. En lugar del evaporador de película descendente (5) representado en la Figura 3, en el caso de la elaboración continua de la corriente de salida del sumidero de la columna de destilación (15) para compuestos que hierven a bajas temperaturas, pasó a emplearse un evaporador de capa fina de vidrio calentado con un aceite térmico, que tenía un área de superficie de evaporación $A = 0,1 \text{ m}^2$. Los vapores de este evaporador de capa fina de vidrio se condujeron continuamente a una columna de destilación (4) para compuestos que hierven a altas temperaturas, montada por encima de él. En este caso, se trataba de una columna de vidrio en vacío Technikum (presión en la cabeza = 150 mbar absolutos) equipada con empaquetaduras de tejido de alambre metálico Sulzer EX, H = 0,5 m, con un diámetro de $D = 0,05$ m. La corriente de salida del sumidero se subdividió y se devolvió (por 18) parcialmente de manera continua al recipiente de reacción así como se retiró (por 17) parcialmente de manera continua desde el proceso. La adición dosificada de los eductos (el MMA y un alcohol) se efectuó continuamente mediante unas bombas dosificadoras de émbolos, añadiéndose el catalizador (un titanato de tetraalquilo) dosificadamente en estado disuelto a la alimentación de MMA (anhidra por especificación). La alimentación de MMA y del catalizador se aportó directamente al reactor, la alimentación del alcohol, calentada previamente (a la temperatura interna de la columna), se añadió por el centro de la columna de destilación azeotrópica. La adición continua de 50 - 100 g/h de la solución de un agente estabilizador (0,2 % en peso del éter monometílico de hidroquinona en MMA o respectivamente en el éster producto) se efectuó con ayuda de unas bombas peristálticas a la corriente de retorno de las columnas de destilación. El transporte continuo de las corrientes de sustancias entre las partes de la instalación se efectuó o bien con ayuda de las bombas dosificadoras de émbolos o mediante el efecto de aspiración del vacío. Se evitaron siempre que fuese posible unos recipientes intermedios (volúmenes amortiguadores).. La composición de las corrientes de sustancias (el contenido de MMA, de alcohol, de MeOH y del éster producto) se determinó con ayuda de un cromatógrafo de gases.

Para la preparación continua de metacrilato de iso-butilo (i-BuMA), se añadieron dosificadamente al recipiente de reacción 2,78 kg/h de una alimentación de MMA, 3 g/h de titanato de tetra-i-butilo ($\text{Ti}(\text{i-OBu})_4$) y 1,9 kg/h de una alimentación de i-BuOH. Además, la corriente de retorno en circuito de la cabeza de la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas aflúa continuamente al reactor (2,2 kg/h con la siguiente composición: 2,8 % en peso de i-BuMA, 39,3 % en peso de i-BuOH, 56,2 % en peso de MMA y 1,7 % en peso de MeOH). La relación molar de MMA:i-BuOH en la conducción de entrada del reactor fue de 1,1:1. En el caso de un período de tiempo de permanencia en el reactor de 1,2 h y de un caudal retirado del azeótropo de MMA y MeOH de 1,04 kg/h, se ajustó una temperatura en el reactor de 116 °C. La composición del azeótropo de MMA y MeOH fue de 79 % en peso de MeOH, 21 % en peso de MMA y < 5 ppm de i-BuOH. La resultante corriente de salida desde el reactor, de 6,5 kg/h, se componía de la siguiente manera: 66,8 % en peso de i-BuMA, 13,1 % en peso de i-BuOH, 19,0 % en peso de MMA, 0,5 % en peso de MeOH y 0,6 % en peso de productos secundarios. El rendimiento de espacio-tiempo del reactor referido al i-BuMA fue por consiguiente de 417 kg/h/m³. A causa de la separación casi total de los componentes que hierven a bajas temperaturas, referidos al i-BuMA, en la descarga del sumidero de la columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas se obtuvo un éster en bruto (4,25 kg/h), que ya contenía > 99,5 % en peso de i-BuMA así como la totalidad del catalizador y del agente estabilizador. El rendimiento de i-BuOH, referido al proceso global, fue en consecuencia de casi 100 %. El rendimiento de MMA, referido al proceso global, restando la pérdida de MMA calculada previamente a través del azeótropo de MMA y MeOH, fue asimismo de casi 100 %. En el caso de una relación de concentración por evaporación (relación de la corriente de vapores a la corriente de alimentación) en el evaporador de capa fina, de aproximadamente 90 %, en la cabeza de la columna de destilación para compuestos que hierven a altas temperaturas se obtienen finalmente 3,81 kg/h de i-BuMA puro con la siguiente composición: > 99,9 % en peso de i-BuMA, < 150 ppm de i-BuOH, < 10 ppm de MMA, 0 ppm de di-i-butil-éter, índice cromático (A_{pha}) < 0,2. En el caso de una proporción retirada de 10 por ciento (0,05 kg/h) o respectivamente de una proporción devuelta de aproximadamente 90 tantos por ciento (0,45 kg/h) de la corriente de salida del sumidero procedente del evaporador de capa fina, el consumo de catalizador es de 0,8 g de titanato de tetra-i-butilo / kg de i-BuMA puro.

En comparación con el Ejemplo 1, el ahorro de catalizador es por consiguiente de aproximadamente 80 %.

Explicación de la lista de referencias:

- | | |
|----|---|
| 1 | Aparato de reacción |
| 2 | Columna de destilación azeotrópica |
| 3 | Columna de destilación para compuestos que hierven a bajas temperaturas |
| 35 | 4 Columna de destilación para compuestos que hierven a altas temperaturas |
| 5 | Evaporador de película |
| 6 | Evaporador de película |
| 11 | Alimentación de (met)acrilato de metilo y del catalizador |
| 12 | Alimentación del alcohol |
| 40 | 13 Azeótropo de metanol y (met)acrilato de metilo |
| 14 | Corriente en circuito de los compuestos que hierven a bajas temperaturas |
| 15 | Éster en bruto |
| 16 | Éster puro |
| 17 | Compuestos que hierven a altas temperaturas y catalizador |
| 45 | 18 Reciclamiento del catalizador |

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de ésteres de orden superior de ácido (met)acrílico (C) mediante una transesterificación del éster metílico de ácido (met)acrílico (A) con alcoholes de orden superior (B) en presencia de un catalizador o de una mezcla de catalizadores
5
caracterizado por que
la corriente de salida del sumidero de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6) se subdivide y se aporta parcialmente al aparato de reacción (1), entendiéndose por el concepto de "alcoholes de orden superior" unos alcoholes con 2 hasta 12 átomos de C.
10
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación continua de ésteres de orden superior de ácido (met)acrílico (C) mediante una transesterificación del éster metílico de ácido (met)acrílico (A) con alcoholes de orden superior (B) en presencia de un catalizador o de una mezcla de catalizadores
15
caracterizado por que
la corriente de salida del sumidero procedente del evaporador de película (5) se subdivide y se aporta parcialmente al aparato de reacción (1).
20
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación continua de ésteres de orden superior de ácido (met)acrílico (C) mediante una transesterificación del éster metílico de ácido (met)acrílico (A) con alcoholes de orden superior (B) en presencia de un catalizador o de una mezcla de catalizadores
25
caracterizado por que
la corriente de salida del sumidero procedente del evaporador de película (5) se subdivide y se aporta parcialmente al aparato de reacción (1) y por que la corriente de salida del sumidero de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6) se subdivide y se aporta al aparato de reacción (1).
30
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3,
35
caracterizado por que
como alcoholes se utilizan n-butanol, iso-butanol o 2-etil-hexanol.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3,
40
caracterizado por que
como catalizador se utilizan unos catalizadores homogéneos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5,
45
caracterizado por que
como catalizador se emplea el titanato del alcohol (B).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
50
caracterizado por que
se aporta al aparato de reacción un 1 - 95 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).
55
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,
60
caracterizado por que
se aporta al aparato de reacción (1) un 40 - 90 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8,

caracterizado por que

5 se aporta al aparato de reacción (1) un 60 - 85 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,

10 caracterizado por que

se aporta al aparato de reacción (1) un 1 - 95 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente del evaporador de película (5).

15 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,

caracterizado por que

20 se aporta al aparato de reacción (1) un 40 - 90 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente del evaporador de película (5).

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,

caracterizado por que

25 se aporta al aparato de reacción (1) un 60 - 85 % en peso de la corriente de salida del sumidero procedente del evaporador de película (5).

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3,

30 caracterizado por que

se aporta al aparato de reacción (1) un 1 - 95 % en peso de la suma de las corrientes de salida del sumidero procedentes del evaporador de película (5) y de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).

35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13,

caracterizado por que

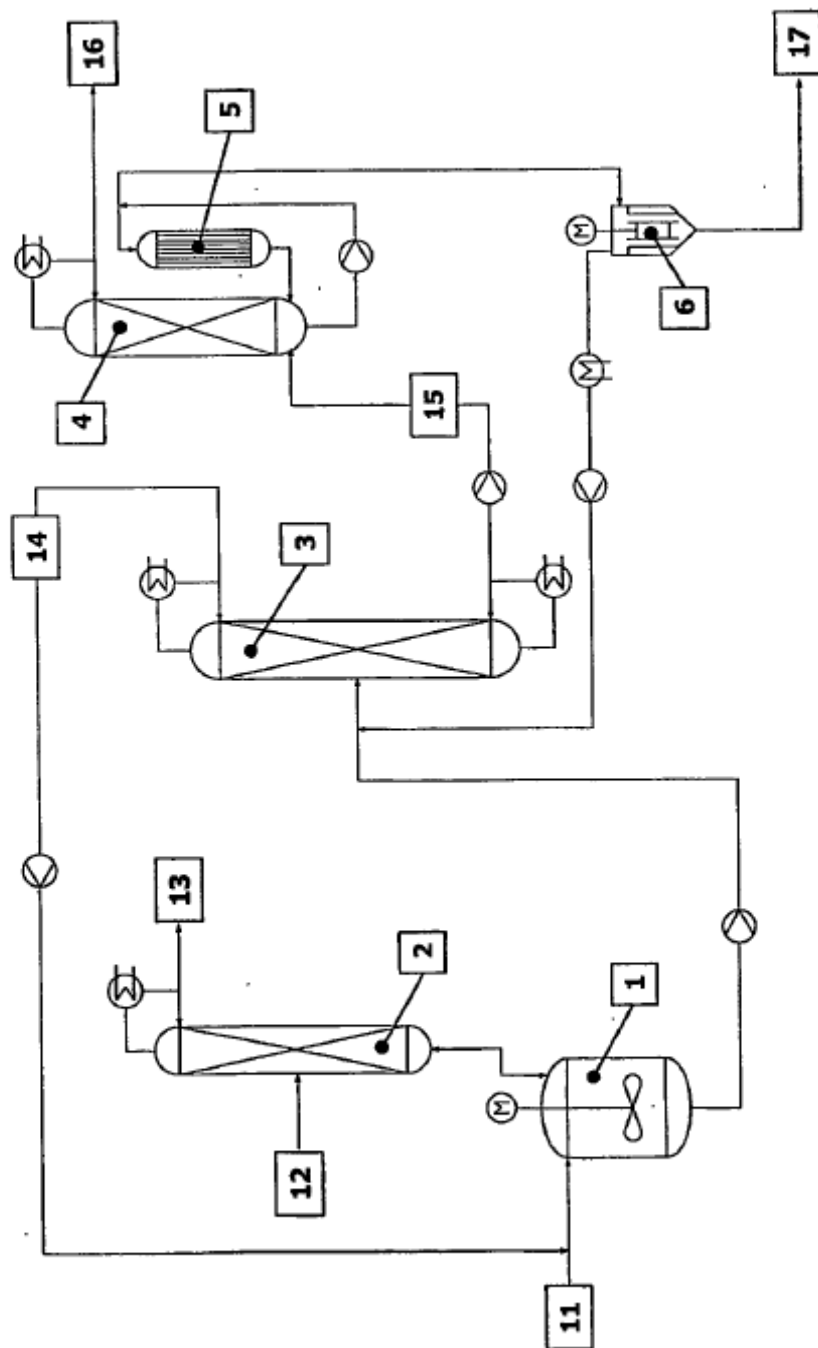
40 se aporta al aparato de reacción (1) un 40 - 90 % en peso de la suma de las corrientes de salida del sumidero procedentes del evaporador de película (5) y de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14,

45 caracterizado por que

se aporta al aparato de reacción (1) un 60 - 85 % en peso de la suma de las corrientes de salida del sumidero procedentes del evaporador de película (5) y de la etapa de concentración por evaporación en vacío (6).

Figura 1: Estado de la técnica



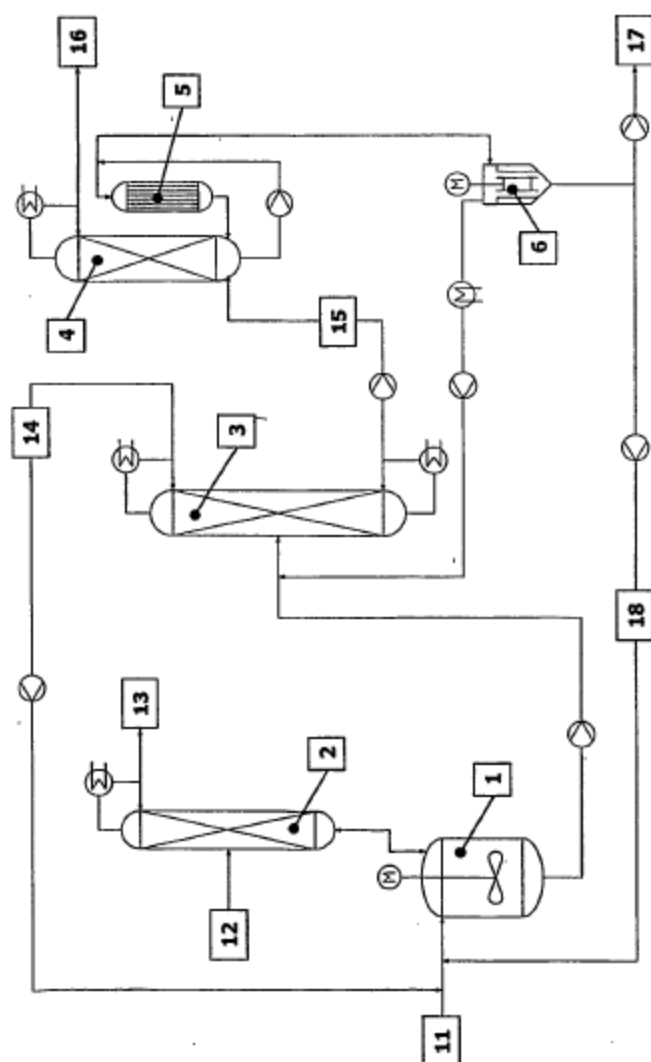


Figura 2: Variante de solución 1

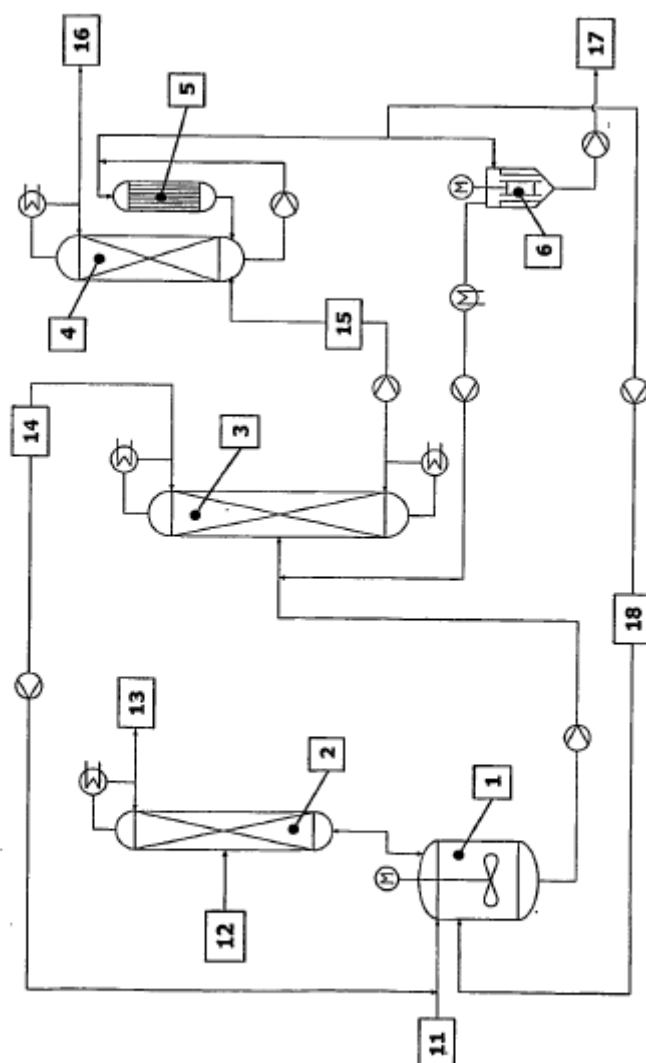


Figura 3: Variante de solución 2

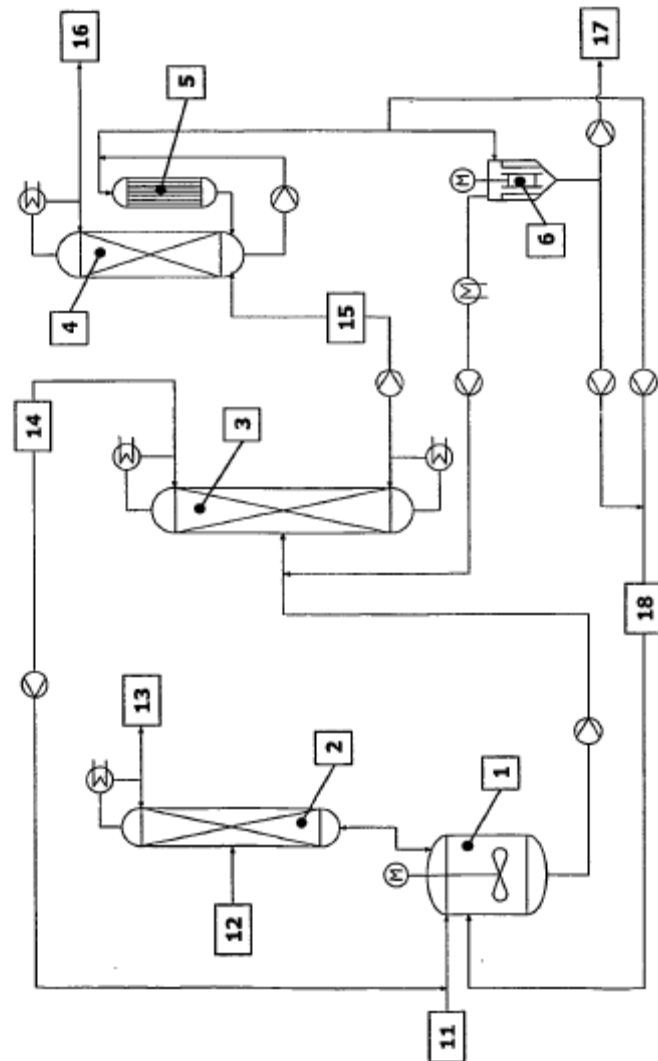


Figura 4: Variante de solución 3

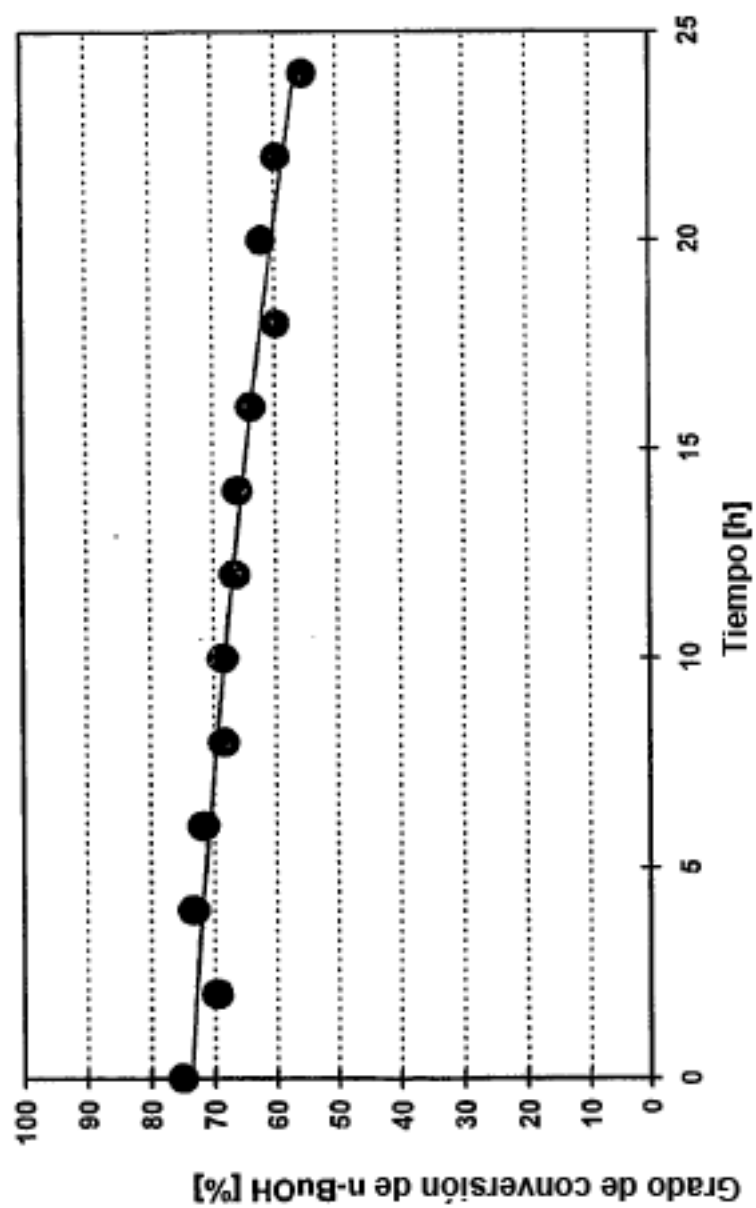


Figura 5: Grado de conversión de n-butanol (n-BuOH) en dependencia del tiempo en el caso de un reciclamiento completo del catalizador