

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 148**

51 Int. Cl.:

C07C 67/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014 PCT/EP2014/076682**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091018**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014 E 14809815 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 3083549**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ésteres insaturados partiendo de aldehídos mediante esterificación oxidativa directa**

30 Prioridad:

20.12.2013 EP 13198863

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

19.12.2017

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt , DE**

72 Inventor/es:

**KRILL, STEFFEN;
LYGIN, ALEXANDER;
BALDUF, TORSTEN;
BURGHARDT, RUDOLF;
TEPPERIS, ANDREAS y
GRÖMPING, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 647 148 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ésteres insaturados partiendo de aldehídos mediante esterificación oxidativa directa

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de metacrilato de metilo mediante esterificación oxidativa directa de metacroleína.

10 Metacrilato de metilo se emplea en grandes cantidades para la producción de polímeros y copolímeros con otros compuestos polimerizables. Además, metacrilato de metilo es un componente importante de diversos ésteres especiales basados en ácido metacrílico (MAS), que se pueden producir mediante transesterificación con el correspondiente alcohol.

De ello resulta un gran interés en procedimientos de producción para esta sustancia de partida lo más sencillos, económicos y ecológicos posible.

Estado de la técnica

15 Actualmente se produce metacrilato de metilo (MMA) predominantemente partiendo de ácido cianhídrico y acetona a través de la correspondiente acetocianhidrina (ACH) como intermedio central. Este procedimiento tiene el inconveniente de que se obtienen cantidades muy grandes de sulfato amónico, cuya elaboración está vinculada a costes muy elevados. Otros procedimientos que emplean una base de materia prima diferente a ACH se han descrito en la literatura de patentes pertinente y se han realizado entretanto a escala de producción. En este contexto, actualmente se emplean también materias primas basadas en C-4, como isobutileno o terc-butanol, como eductos, que se transforman en los derivados de ácido metacrílico deseados a través de varias etapas de procedimiento.

20 En este caso, en una primera etapa se oxida en general isobutileno o terc-butanol para dar metacroleína, que se hace reaccionar a continuación con oxígeno para dar ácido metacrílico. El ácido metacrílico obtenido se transforma a continuación en MMA con metanol. Se describen datos más detallados de estos procedimientos, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, editorial Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Methacrylic Acid and Derivatives, DOI: 10.1002/14356007.a16_441.pub2.

30 En un procedimiento ulterior se obtiene MMA mediante oxidación de isobutileno o terc-butanol con oxígeno ambiental en la fase gaseosa, en catalizador de contacto heterogéneo, para dar metacroleína, y subsiguiente reacción de esterificación oxidativa de metacroleína bajo empleo de metanol. Este procedimiento desarrollado por ASAHI se describe, entre otros, en los documentos US 5,969,178 y US 7,012,039. El inconveniente de este procedimiento es especialmente una demanda de energía muy elevada.

35 En el documento US 5,969,178 se describe un procedimiento para la reacción oxidativa de isobuteno o terc-butanol para dar metacroleína, y la subsiguiente esterificación oxidativa para dar MMA. En esta segunda etapa se hace reaccionar una mezcla líquida, reducida en contenido en agua, constituida por metacroleína y metanol, con oxígeno molecular y un catalizador de paladio, presentándose éste casi siempre sobre un soporte como catalizador de paladio-plomo. Según el documento US 6,040,472, tal catalizador de Pd-Pb, en el caso de una proporción de paladio óptima de un 5 %, conduce a una selectividad de MMA de hasta un 91 %, y a un rendimiento espacio-tiempo de 5,3 mmol de MMA / h*kg de catalizador. No obstante, los catalizadores de paladio(plomo) tienen el inconveniente de que se llega a pérdidas elevadas de componente de plomo (la denominada lixiviación) en un funcionamiento continuo. Por un lado, esto conduce a una eliminación de aguas residuales costosa, por otro lado se deben alimentar continuamente sales de plomo al sistema.

40 Los documentos EP 2 177 267 y EP 2 210 664 describen catalizadores de óxido de níquel con una fracción de oro entre un 1 y un 80 % en moles, que se disponen sobre un material soporte, para la esterificación oxidativa de aldehídos para dar ésteres. Estos catalizadores se emplean con un diámetro entre 10 y 200 µm. Estas partículas se presentan en especial con una estructura cubierta, en la que el óxido de níquel se encuentra en la superficie y el oro se encuentra en una capa interna. En el mejor de los casos, estos catalizadores conducen a una selectividad de MMA de hasta un 97,1 % con un rendimiento espacio-tiempo de 9,6 moles de MMA / h*kg de catalizador.

50 El documento EP 2 210 664 da a conocer una variante especial a tal efecto, en la que las partículas de catalizador en el intervalo de nanómetros están aplicadas sobre una partícula soporte con un diámetro entre 10 y 200 µm. En una variante, estas partículas soporte tienen un tamaño de 3 mm. El catalizador se puede disponer también en forma de cilindro o en forma de panal en un reactor de lecho fijo. Además, el control de proceso en tal variante de reactor no se describe.

En el documento EP 1 393 800 se describen partículas que contienen oro con un diámetro de menos de 6 nm sobre un material soporte, en especial sobre un óxido metálico, como catalizador. Se obtienen selectividades de MMA de hasta un 93 % y rendimientos espacio-tiempo de hasta 50,7 moles de MMA / h*kg de catalizador con un contenido en oro de las partículas de catalizador de un 4,5 % en moles. Además, el contenido divulgativo es análogo al del documento EP 2 210 664.

Además, el catalizador aplicado sobre un soporte (por ejemplo SiO₂) se emplea en forma de un catalizador en suspensión. En la catálisis en suspensión, en un tipo de reactor correspondiente, por ejemplo en un reactor de tipo suspensión, se agita un catalizador pulverulento como producto sólido y se pone en contacto con los eductos (en este caso el aldehído, el alcohol y un gas que contiene oxígeno), haciéndose circular la mezcla mecánicamente, y exponiéndose el catalizador a un esfuerzo mecánico mayor o menor. De este modo, el entremezclado con los reactivos es ciertamente muy bueno, pero también conduce a una descarga de cantidades de catalizador, o bien desgaste de catalizador, y con ello a un consumo más rápido del catalizador. De este modo, en un procedimiento similar en fase gaseosa según el documento JP 06080611A, los catalizadores se deben recuperar por medio de una filtración de sección transversal. En este caso, debido al desgaste se debe separar un espectro de grano completo, y no solo el grano de catalizador en su forma y tamaño empleados originalmente. En la filtración de la abrasión de catalizador se llega rápidamente a la obturación del filtro, y se deben instalar costosos controles para el lavado inverso y la regeneración de los filtros. Por otra parte se da el problema de esclusado de la fracción fina o de concentración en la caldera de reacción.

Según el documento CN 1931824A, este problema de una filtración adicional se puede solucionar mediante disposición de los catalizadores de paladio-plomo sobre un material soporte con un diámetro entre 2 y 5 mm en un lecho fijo. No obstante, este procedimiento conduce en principio a un rendimiento espacio-tiempo reducido y a otros inconvenientes.

Como producto secundario de la síntesis de MAL se forma ácido metacrílico, y el valor de pH de la mezcla de reacción se reduce correspondientemente. Esto conduce a otros problemas. De este modo, con valor de pH descendente se forma en cantidades crecientes el producto secundario 1,1-dimetoxiisobuteno (DMI) como acetal a partir de metacroleína y metanol. De este modo, una parte de la metacroleína en forma de un dimetilacetal ya no se encuentra disponible para una reacción ulterior para dar MMA, y el rendimiento espacio-tiempo de la síntesis de MMA se reduce correspondientemente. El dimetilacetal ocasiona además problemas en la siguiente elaboración destilativa de MMA. Además, una mezcla con un valor de pH demasiado reducido influye negativamente sobre la estabilidad y el período de aplicación del catalizador empleado (lixiviación, modificación de la estructura de poros del catalizador, etc.). De este modo, en relación con el límite inferior de pH = 5, el documento JP 2003048863 enseña que se puede añadir una disolución básica para la compensación del valor de pH. Esta disolución básica, por ejemplo en forma de una disolución de NaOH, presenta generalmente un valor de pH mayor que 10 en sí misma.

En el caso de reactores de tipo suspensión empleados según el estado de la técnica, sobre todo para la esterificación oxidativa, se trata de uno o varios reactores conectados en cascada, a los que se aplica circulación con un agitador. En los reactores, como se ha explicado, mediante control del valor de pH se puede controlar la adición de la base, con el objetivo de un pH constante. El reactor de caldera se enfría por medio de un cambiador de calor para descargar la exotermia de la reacción. Una distribución de calor homogénea en el reactor y en la superficie del catalizador – en especial en el caso de ausencia de los denominados “puntos calientes” – es muy importante para la consecución de selectividades elevadas, y para un aprovechamiento óptimo del catalizador. Se debe alimentar oxígeno gaseoso al sistema como reactivo. Debido al peligro de explosión se debe diluir oxígeno adicionalmente con un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno. De ello resulta a su vez una gran corriente gaseosa, que se debe poner en contacto con la superficie del catalizador simultáneamente con el líquido. Una menor conductividad térmica de gases conduce a una peor distribución de calor en comparación con líquidos.

En resumen requieren mejora los siguientes aspectos y procedimientos según el estado de la técnica:

- abrasión mecánica del catalizador,
- la separación continua de la mezcla de reacción del catalizador,
- lixiviación, y el tiempo de vida de catalizador relativamente reducido resultante de la misma,
- la descarga de calor, así como la distribución de calor homogénea en el reactor, o bien en la superficie del catalizador,
- como resultado, entre otros, de los inconvenientes citados, el rendimiento y la selectividad del proceso.

Cometido

Por lo tanto, considerando el estado de la técnica, es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento mejorado continuamente para la esterificación oxidativa de metacroleína, que no adolezca de los inconvenientes de los procedimientos convencionales.

Los procedimientos del estado de la técnica se deben mejorar en especial de tal manera que se forme menos 1,1-dimetoxiisobuteno, menos aducto de Michael y menos ácido metacrílico en forma libre durante la esterificación oxidativa de metacroleína. En este caso, 1,1-dimetoxiisobuteno se forma sobre todo en un medio ácido, mientras que el aducto de Michael se forma como producto secundario en un medio más bien demasiado básico.

- 5 Además, el procedimiento mejorado debe ser realizable durante un período de aplicación largo, con selectividades y rendimientos espacio-tiempo casi constantes y elevados simultáneamente.

Además, el procedimiento debe ser realizable de modo económico frente al estado de la técnica, en especial sin grandes pérdidas de catalizador debidas a desgaste o descarga.

- 10 Asimismo, el procedimiento se debe poder realizar con instalaciones relativamente sencillas y económicas. Por consiguiente, las instalaciones debían estar vinculadas a bajos costes de inversión. En este caso, las instalaciones deben ser sencillas de mantener, ocasionar bajos costes de mantenimiento, y ser seguras en su funcionamiento.

Otras tareas no citadas explícitamente resultan del contexto total de la siguiente descripción y de las reivindicaciones.

Solución

- 15 Las tareas se solucionan mediante un procedimiento novedoso para la producción de metacrilato de metilo a partir de metacroleína en una reacción de esterificación oxidativa continua con oxígeno y metanol. Según la invención, este procedimiento se lleva a cabo en fase líquida a una presión de 2 a 100 bar con un catalizador heterogéneo. En el caso del catalizador heterogéneo se trata de nanopartículas que contienen oro soportadas con un tamaño de partícula menor que 20 nm, preferentemente entre 0,2 y 20 nm. En especial, el procedimiento según la invención
20 está caracterizado por que la fase líquida se extrae continuamente del reactor y el valor de pH tras la extracción se ajusta a un valor de pH entre 5 y 9, preferentemente entre 6 y 8,5, y de modo especialmente preferente entre 6,5 y 8,0, por medio de adición de una disolución básica. Esta fase líquida extraída, con un valor de pH entre 5 y 9, se devuelve al reactor a continuación en al menos un 50 %, preferentemente en al menos un 70 %, y de modo especialmente preferente en al menos un 90 %.

- 25 Tal regulación según la invención del valor de pH de la mezcla de reacción fuera del reactor, y la recirculación al menos parcial de la mezcla al reactor, son una solución sorprendentemente fácil para la mejora del rendimiento, o bien de la selectividad de la reacción, frente al estado de la técnica.

La extracción de la fase líquida se puede efectuar de manera continua, semicontinua o por cargas, preferentemente de manera continua.

- 30 En el caso de valores de pH por encima de 9 se produce sobre todo una adición de Michael de metanol al doble enlace como reacción secundaria. También ésta influye negativamente sobre el rendimiento espacio-tiempo y la selectividad a MMA. Además, un medio con un valor de pH mayor que 9 influye negativamente sobre la estabilidad y el período de aplicación del catalizador empleado (lixiviación, modificación de la estructura de poros del catalizador, etc.). Este funciona eficazmente en especial si tal disolución básica entran en contacto directamente con el
35 catalizador. Estos problemas se pudieron evitar de modo sorprendentemente eficiente, o bien reducir a un mínimo, mediante la regulación del valor de pH según la invención.

- 40 En una forma de realización preferente, en el caso del reactor se trata de un reactor de lecho fijo, en el que las nanopartículas que contienen oro se encuentran sobre partículas soporte con un diámetro total entre 0,2 y 20 mm, que están dispuestas a su vez en el lecho fijo. En el caso de un reactor de lecho fijo, el catalizador está inmovilizado y se efectúa generalmente un flujo constante del reactor con la disolución de reacción desde abajo hacia arriba o viceversa. Preferentemente, para un reactor de lecho fijo no se requiere un agitador.

- 45 Un ajuste del valor de pH mediante adición de una disolución básica directamente en el reactor, como se describe según el estado de la técnica para reactores de agitación, es negativo para el período de aplicación del catalizador y la selectividad de la reacción en el caso de un reactor de lecho fijo, debido a la menor mezcla de la disolución básica con la disolución de reacción. Se producen diferencias locales de valor de pH, en especial en la proximidad del punto de introducción de la disolución básica.

Sorprendentemente se descubrió que, por medio del procedimiento inventivo, también es posible ajustar el valor de pH de la disolución de reacción para la reacción en un reactor de lecho fijo, y obtener en este caso simultáneamente períodos de aplicación de catalizador largos, una selectividad elevada y muy buenos rendimientos.

- 50 Sorprendentemente se descubrió además que, mediante el procedimiento según la invención, se puede aumentar no solo la selectividad mediante inhibición de reacciones secundarias, sino que también se pudo aumentar

5 adicionalmente el rendimiento espacio-tiempo frente a procedimientos del estado de la técnica también en reactores con catalizadores inmovilizados. Esto último se basa en otro efecto sorprendente del procedimiento según la invención. Mediante la conducción de una gran parte de la fase líquida en circuito aumenta la oferta total de oxígeno disuelto en la superficie del catalizador por unidad de tiempo. Esto sería diferente si la fase líquida se extrajera continuamente del reactor y no se recirculara. En tal procedimiento, para la realización de las mismas cantidades de oxígeno disueltas en la fase líquida se debían impulsar presiones parciales de oxígeno relevantemente más elevadas (por ejemplo en forma de proporción de oxígeno más elevada en la mezcla gaseosa de alimentación) en el reactor. No obstante, debido a la explosividad potencial de la mezcla de reacción y de la fase gaseosa mayor, esto va acompañado de riesgos de seguridad elevados en tal caso.

10 Por otra parte, si en un procedimiento sin circulación se debía prescindir de un aumento de la presión parcial de O₂, la oferta de oxígeno por unidad de tiempo se reduce directamente en el catalizador, y el rendimiento espacio-tiempo es correspondientemente menor. La solubilidad de oxígeno es en total muy reducida. De este modo, la fracción molar para 1 atmósfera de presión de O₂ a 50 °C en agua es 0,17*10⁻⁴, y en metanol es 4,01*10⁻⁴.

15 En una forma de realización alternativa, por así decirlo preferente, las nanopartículas que contienen oro se encuentran sobre partículas soporte con un diámetro total menor que 0,2 mm. En esta forma de realización, la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular, es decir, un reactor con dispositivo de agitación. En este caso, las partículas de catalizador se hacen circular correspondientemente en la disolución de reacción.

20 En otra forma de realización, por así decirlo preferente, las nanopartículas que contienen oro se encuentran igualmente sobre partículas soporte con un diámetro total menor que 0,2 mm. No obstante, en esta forma de realización, la reacción se lleva a cabo en un dispositivo de tipo lecho fluidizado. En este caso, las partículas de catalizador se hacen circular y se distribuyen correspondientemente en una carga de catalizador con una corriente líquida circulante.

Independientemente de la forma de realización, el procedimiento según la invención presenta varias ventajas frente al estado de la técnica:

- 25 - la abrasión en catalizadores se minimiza con valor de pH mantenido constante y mediante la selección del catalizador que contiene oro soportado empleado, o bien se evita casi completamente en la forma de realización de un reactor de lecho fijo. Esto prolonga por una parte el período de aplicación del catalizador, y evita por otra parte problemas potenciales en la filtración, como por ejemplo la adición de filtros.
- 30 - En el caso de la forma de realización de la invención en forma de un reactor de lecho fijo, el control de temperatura de la reacción exotérmica se garantiza convenientemente mediante un intercambio de calor eficiente en el procedimiento según la invención.
- 35 - Mediante el ajuste del valor de pH con una disolución básica (pH > 9) fuera del reactor se evita el contacto directo del catalizador con un medio demasiado básico, es decir, con un medio con un valor de pH mayor que 9, o un medio demasiado ácido, es decir, con un valor de pH menor que 5, como se puede producir en la formación de mayores cantidades de ácido metacrílico. De ello resulta una estabilidad de catalizador más elevada, y con ello un tiempo de vida, o bien un período de aplicación más largo.

40 Por regla general, la reacción de esterificación oxidativa se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 2 a 50 bar y una temperatura en el intervalo de 10 a 200°C. En este caso, es especialmente ventajoso llevar a cabo la reacción a una presión más elevada que la descrita en el estado de la técnica. Para la elaboración es ventajosa una presión de reacción acrecentada, ya que, sorprendentemente, se requiere menos energía de refrigeración. Además, la elaboración a presiones más elevadas es claramente más sencilla y se pueden reducir claramente pérdidas de sustancias. Estos efectos se pueden explicar al tratarse metacrilato de metilo (MMA), metacroleína (MAL), metanol y el producto secundario formiato de metilo, de componentes de bajo punto de ebullición. Los eductos gaseosos y líquidos se alimentan preferentemente de manera simultánea, preferentemente en la parte superior del reactor en el sentido de un reactor de lecho pulverizado. De este modo se obtiene una distribución de gas y líquido muy limitada, homogénea, con la cual se ocasionan a su vez una selectividad elevada y una actividad de catalizador constante.

45

La separación de la fase gaseosa remanente se puede efectuar, a modo de ejemplo, antes de la recirculación de la fase gaseosa en el reactor, por ejemplo directamente antes del depósito para el ajuste del valor de pH, por medio del separador de fases.

50 Además, la reacción de esterificación oxidativa se efectúa preferentemente con una mezcla de metanol y metacroleína conducida recientemente al reactor, que contienen una fracción de metacroleína, referida a la mezcla, en el intervalo entre un 20 y un 60 % en peso, preferentemente entre un 25 y un 40 % en peso.

55 En los procedimientos descritos, en los que se devuelve al reactor solo una fracción de fase líquida de al menos el 50 %, preferentemente al menos el 70 %, y de modo especialmente preferente al menos el 90 %, la fracción restante de fase líquida se alimenta a una elaboración para el aislamiento del MMA obtenido.

En una forma alternativa de realización de la presente invención, la fase líquida se devuelve al reactor en un 100 %. En esta forma de realización, en otro punto del reactor – y no en la circulación – se extrae fase líquida para la elaboración ulterior de modo continuo, semicontinuo o por cargas.

5 Además es preferente deshidratar esta fase líquida extraída continuamente del sistema, que contiene principalmente metacroleína, MMA y metanol, y devolver al reactor la metacroleína no transformada, reducida en agua, junto con metanol. Tal procedimiento se puede consultar, a modo de ejemplo, en el documento US 7,012,039.

10 La metacroleína alimentada al reactor desde una etapa previa o un depósito de reserva se puede deshidratar mediante destilación antes de la alimentación en el reactor, preferentemente en presencia de metanol. La mezcla deshidratada de este modo, que contiene MAL y metanol, se puede conducir entonces al reactor. alternativamente, esta metacroleína se puede conducir también directamente al dispositivo de destilación descrito para la deshidratación de la fase líquida extraída del reactor. De este modo, un dispositivo de destilación es suficiente para la deshidratación de ambas fases. Estos aspectos de tal forma de realización de la invención se pueden consultar, a modo de ejemplo, en la solicitud de Patente Europea depositada el 26-09-2013 con el número de expediente EP 13186137.

15 Debido al peligro de explosión se ha mostrado especialmente ventajoso llevar a cabo el procedimiento de modo que la concentración de oxígeno en el gas de escape del sistema ascienda a menos de un 8 % en volumen. Esto se puede ajustar mediante una correspondiente regulación del contenido en oxígeno en la mezcla gaseosa alimentada a la esterificación oxidativa. A tal efecto, por ejemplo en caso necesario se puede diluir aire con otro gas inerte en la reacción, como por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o argón. También se pueden poner a disposición mezclas
20 gaseosas constituidas por tales gases y oxígeno puro. El contenido en oxígeno del gas de escape se determina preferentemente de manera continua por medio de una sonda, y la composición de gas y/o la cantidad de gas en el aire de alimentación se regula de modo correspondientemente automático.

25 Además, en la forma de realización del procedimiento según la invención con un reactor de lecho fijo es ventajoso accionar este reactor de lecho fijo con una relación volumen de carga de catalizador/volumen de reactor mayor que 0,01, preferentemente 0,1, y de modo especialmente preferente mayor que 0,2.

Descripción ejemplar de una realización de la invención

30 En la fig. 1 se representa una posible forma de realización de la invención con un reactor de lecho fijo. Se alimenta al reactor A oxígeno o gas que contiene O₂ a través del conducto 1 y una disolución de metacroleína/metanol a través del conducto 2. Los componentes se mezclan, y la mezcla gaseosa/líquida heterogénea resultante se alimenta adicionalmente al reactor de lecho fijo A temperable con camisa externa a través del conducto 3. En este caso, tanto la mezcla gas/líquido, como también los componentes aislados, se pueden alimentar al reactor desde arriba, así como desde abajo. El reactor está cargado con el correspondiente catalizador de lecho fijo, debiendo ser suficientemente grande el tamaño de las partículas de catalizador aisladas ($D > 0,2$ mm) para evitar un desarrollo de presión en el reactor. Simultáneamente, las partículas de catalizador no debían sobrepasar un tamaño máximo
35 óptimo ($D < 20$ mm), para aumentar la superficie de contacto entre el catalizador y la mezcla de reacción. Preferentemente se emplean catalizadores revestidos en los que los componentes activos están distribuidos preferentemente en la superficie. La mezcla de reacción se enfría por medio de un cambiador de calor B y se alimenta ulteriormente al separador de fases (recipiente de separación gas/líquido) C. En este depósito se separa continuamente la fase líquida de la fase gaseosa, de modo preferente a baja temperatura y a presión elevada. El gas de escape se puede eliminar, o bien reciclar de modo preferente. La fase líquida llega a través del conducto 6 al depósito D, en el que se ajusta el pH a un valor de pH entre 5 y 9 mediante adición de una disolución alcalina (por ejemplo hidróxido sódico en metanol) a través del conducto 7. Una parte de esta mezcla se separa como producto a través del conducto 9, mientras que el resto se devuelve al reactor A a través del conducto 8.

45 En una variante especialmente preferente, la mezcla de reacción completa no se enfría por medio de un cambiador de calor (B) tras el reactor, sino sólo una parte de la misma, que no se devuelve al reactor. En este caso (se suprime el cambiador de calor B), la mayor parte de mezcla de reacción se recicla a una temperatura de reacción, y solo una parte de la misma se descarga como producto y se enfría a través de un cambiador de calor (E).

50 No obstante, en lugar del reactor de lecho fijo se puede emplear también uno diferente, por ejemplo un reactor de agitación. En este caso, el tamaño de partícula de catalizador se ajusta al tipo de reactor. En el caso de un reactor de lecho en suspensión se emplea, por ejemplo, un catalizador en polvo con tamaño de partícula $< 0,2$ mm.

Ejemplos

Producción de catalizador

Catalizador 1 (0,9% de Au-1,1% de NiO sobre SiO₂-Al₂O₃-MgO, bola de 1,16-2,36 mm)

5 Se mezcló una disolución de 37,5 g de nitrato de aluminio-nonahidrato, 25,6 g de nitrato de magnesio-hexahidrato y 5,4 g de ácido nítrico al 60 % en 100 ml de agua a temperatura ambiente con 108 g de un soporte de SiO₂ (Fuji Silicia, Cariact Q-10, bolas de 1,16-2,36 mm). La mezcla se agitó 24 h a 50°C, después se enfrió a temperatura ambiente, se secó a 130°C, y en total se calcinó 10 h a 300 hasta 600°C. Se mezclaron 30 g de este soporte de SiO₂-Al₂O₃-MgO con 100 ml de agua, y se calentaron a 90°C. A esta mezcla se añadió después de 15 min a 90 °C una disolución de 1,64 g de nitrato de níquel-hexahidrato y 530 mg de ácido áurico (HAuCl₄) en 100 mL de agua en el intervalo de 30 min. Después de otros 30 min de agitación a 90°C se enfrió y se separó el producto sólido, a 10 15 continuación se agitó tres veces más con 100 mL de agua fresca, respectivamente 5 min a 20°C, y se separó por filtración. El catalizador se secó a 105°C en el intervalo de 10 h, y se calcinó a 450°C en el intervalo de 5 h al aire. El catalizador obtenido de este modo contenía, según análisis ICP (espectroscopía de masas con plasma acoplado por inducción), un 1,1% de Ni y un 0,9% de Au. El tamaño de partícula medio de nanopartículas de oro (TEM) ascendía a menos de 5 nm.

Ejemplos

En el siguiente ejemplo se empleó una instalación para la adición continua de una disolución de NaOH y recirculación de una parte de la mezcla de productos.

20 La mezcla de reacción constituida por metacroleína y metanol (30,9 % en peso/69,1 % en peso) se ajustó a pH = 7 por medio de una disolución de NaOH al 1 % en metanol. Esta mezcla neutralizada se alimentó con una tasa de flujo de 20,9 g/h junto con una mezcla gaseosa de O₂/N₂ (7 % en volumen de O₂) a 11 bar a través de un conducto con un reactor tubular con camisa externa calentado a 70°C. El flujo de O₂/N₂ se ajustó de modo que la fracción de O₂ en el gas de escape ascendía a un 4 % en volumen. El reactor contenía 15 g de catalizador 1. En el recipiente de neutralización D se ajustó pH = 7 por medio de adición continua de disolución de NaOH al 1 % en metanol. La 25 proporción entre la corriente recirculada a través del conducto 8 y la corriente de productos ascendía a U/P = 0 hasta 10 (véase tabla). El producto se extrajo de la instalación a determinados tiempos de ejecución (véase tabla), y se analizó por medio de GC.

Tabla 1

Nr	Recirculación [%]	Tiempo de ejecución [h]	U (MAL) [%]	RZA [mol MMA/kg cat h]	S(MMA) [%]	S(DMI) [%]
1	90,9	73	70,8	4,12	97,4	0,1
	90,9	512	69,8	4,06	97,2	0,1
2	75	70	55,4	3,33	94,3	0,6
	75	250	53,2	3,20	94,1	0,6
3	0	24	34,5	2,15	90,9	5,2
	0	180	32,3	2,01	84,4	11,7

30 Como se desprende de la tabla 1, una realización como se representa anteriormente permite mantener constante la proporción de DMI en el producto a un nivel reducido, obtener una selectividad de MMA elevada y una actividad de catalizador elevada con una MAL elevada. En contrapartida, si no se aplica una recirculación (como en el n° 3 en la tabla 1), se forma mucho DMI, la selectividad a MMA es correspondientemente menor y el RZA (rendimiento espacio-tiempo) del catalizador desciende.

35 Índice del dibujo

ES 2 647 148 T3

- (A) Reactor
- (B) Cambiador de calor
- (C) Separador de fases
- (D) Depósito para el ajuste del valor de pH
- 5 (E) Cambiador de calor alternativo o adicional
- (1) Conducto de alimentación de la mezcla gaseosa que contiene O₂ (10)
- (2) Conducto de alimentación de la mezcla constituida por metacroleína y metanol (12)
- (3) Conducto para el mezclado de la fase líquida (12) y la fase gaseosa (10) para introducción en el reactor (A)
- 10 (4) Conducto para la transferencia de la fase líquida extraída del reactor (A) al separador de fases (C) a través del cambiador de calor (B)
- (5) Conducto de descarga de gas de escape (13) del separador de fases (C)
- (6) Conducto para la fase líquida del separador de fases (C) al depósito (D)
- (7) Conducto de alimentación de la disolución básica (11) para el ajuste del valor de pH en el depósito (D)
- 15 (8) Recirculación de la fase líquida de valor de pH ajustado del depósito (D) de vuelta al reactor (A) a través del conducto (3) y bajo enriquecimiento (1) con oxígeno de la mezcla gaseosa (10)
- (9) Descarga de la corriente de producto que contiene MMA (14) para la elaboración subsiguiente

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de metacrilato de metilo a partir de metacroleína en una reacción de esterificación oxidativa continua con oxígeno y metanol, que se lleva a cabo en fase líquida a una presión de 2 a 100 bar con un catalizador heterogéneo, en cuyo caso se trata de nanopartículas que contienen oro soportadas con un tamaño de partícula menor que 20 nm, caracterizado por que la fase líquida se extrae continuamente del reactor, y el valor de pH tras la extracción se ajusta a un valor de pH entre 5 y 9 tras la extracción por medio de adición de disolución básica fuera del reactor, y por que la fase líquida extraída se devuelve al reactor con un valor de pH entre 5 y 9 en al menos un 50 %.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase líquida extraída se devuelve al reactor con un valor de pH entre 5 y 9 en al menos un 70 %.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase líquida extraída se devuelve al reactor con un valor de pH entre 5 y 9 en al menos un 90 %.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las nanopartículas que contienen oro se encuentran sobre partículas soporte con un diámetro total entre 0,2 y 20 mm, y por que el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las nanopartículas que contienen oro se encuentran sobre partículas soporte con un diámetro total menor que 0,2 mm, y por que el procedimiento se lleva a cabo en un reactor con dispositivo de agitación.
- 20 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la reacción de esterificación oxidativa se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 2 a 50 bar, y a una temperatura en el intervalo de 10 a 200°C.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la mezcla de metanol y metacroleína recién alimentada se conduce al reactor con una fracción de metacroleína, referida a la mezcla, en el intervalo entre un 20 y un 60 % en peso, preferentemente entre un 25 y un 40 % en peso.
- 25 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se deshidrata la proporción restante de fase líquida extraída continuamente del reactor, que no se devuelve al reactor, y a continuación se devuelve al reactor la mezcla reducida en agua, que contiene metacroleína y metanol.
- 30 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la fase líquida se devuelve al reactor en un 100 %, y por que en otro punto del reactor se extrae fase líquida para la elaboración subsiguiente de manera continua, semicontinua o por cargas.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la concentración de oxígeno en el gas de escape del sistema asciende a menos de un 8 % en volumen.
- 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el valor de pH de la fase líquida extraída del reactor se ajusta a un valor entre 6 y 8,5, preferentemente entre 6,5 y 8,0.
- 35 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la metacroleína se deshidrata por destilación antes de la alimentación al reactor en presencia de metanol.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el reactor de lecho fijo se acciona con una relación volumen de catalizador/volumen de reactor mayor que 0,2.

Fig. 1: diagrama de flujo de procedimiento esquemático

