

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 553**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/44** (2006.01)

**C07C 69/54** (2006.01)

**C07C 67/39** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2014 PCT/EP2014/077302**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091173**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2014 E 14821533 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3083550**

54 Título: **Proceso para producir metacrilato de metilo**

30 Prioridad:

**20.12.2013 EP 13198873**

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

**30.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 670 553 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

Proceso para producir metacrilato de metilo

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para elaborar metacrilato de metilo mediante una esterificación oxidativa directa de la metacroleína.

10 **Antecedentes de la invención**

Se utilizan grandes cantidades de metacrilato de metilo (MMA, por sus siglas en inglés) para producir polímeros y copolímeros con otros compuestos polimerizables. La principal aplicación, que consume aproximadamente un 80% del MMA, consiste en la elaboración de plásticos acrílicos de metacrilato de polimetilo (PMMA, por sus siglas en inglés). El metacrilato de metilo también se utiliza para la producción de copolímeros tales como metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS, por sus siglas en inglés), utilizado, por ejemplo, como modificador para el PVC. Por consiguiente, resulta muy deseable que el metacrilato de metilo se pueda producir mediante un proceso que sea tan simple como sea posible, que sea rentable y que proteja el medio ambiente.

20 En la actualidad, el metacrilato de metilo (MMA) se elabora mediante varios métodos industriales, siendo el principal la vía de la cianohidrina de la acetona (ACH, por sus siglas en inglés), que utiliza acetona y cianuro de hidrógeno como materias primas pasando por la ACH resultante como intermedio principal. La ACH intermedia se convierte a continuación con ácido sulfúrico en un éster de tipo sulfato de la metacrilamida, cuya metanólisis proporciona bisulfato de amonio y MMA. Aunque se utiliza de forma generalizada, la vía de la ACH coproduce cantidades sustanciales de sulfato de amonio, cuyo tratamiento genera costes muy elevados.

Otros procesos, que no se basan en la vía de la ACH mencionada anteriormente, se describen en la bibliografía de patentes relevante y también están bien establecidos a escala de producción. Entre las materias primas utilizadas en este contexto como materiales de partida se encuentran las basadas en compuestos C-4, por ejemplo, isobutileno o *tert*-butanol, los cuales se convierten mediante una pluralidad de etapas en los derivados del ácido metacrílico deseados.

En particular, Asahi Kasei ha desarrollado un proceso de dos pasos para producir MMA, en primer lugar mediante la oxidación de isobutileno o *tert*-butanol a temperaturas elevadas con oxígeno atmosférico en fase gaseosa con un catalizador heterogéneo para obtener metacroleína (MAL), seguida de un segundo paso con una reacción de esterificación oxidativa de MAL con metanol y oxígeno en presencia de un catalizador. Este proceso se describe, entre otras, en las publicaciones US 5 969 178 y US 7 012 039. También se proporciona información detallada sobre este proceso en el artículo *Trends and Future of Monomer-MMA Technologies*, SUMITOMO KAGAKU 2004-II. En esta publicación, se describe con detalle el proceso de oxidación directa desarrollado por Asahi y, en particular, las desventajas del segundo paso correspondiente al paso de esterificación oxidativa directa que convierte MAL en MMA. En efecto, se puede asumir que la recolección de MAL, el reciclaje del metanol en exceso, la separación de los productos secundarios y similares requieren una gran cantidad de energía. Al parecer existe el problema de que el rendimiento se reduce cuando se intenta incrementar la productividad y se reduce el exceso de metanol con el objetivo de reducir el reciclaje. En términos generales, la formación de productos secundarios durante la esterificación oxidativa, tales como dióxido de carbono, formiato de metilo, éster carboxílico no deseado, requiere pasos complicados para aislar el producto final MMA. Por ejemplo, el material de partida MAL, utilizado en la esterificación oxidativa, es un compuesto extremadamente inestable que es probable que experimente con facilidad una reacción de polimerización. Estas reacciones secundarias en el reactor de esterificación oxidativa se deben evitar a toda costa, ya que la polimerización de MAL da como resultado la obstrucción y desactivación de los sitios activos sobre la superficie del catalizador y provoca una reducción en el rendimiento del catalizador. Como consecuencia, en realidad resulta difícil llevar a cabo un procedimiento continuo a largo plazo ya que los productos secundarios, tales como polímeros, tienen tendencia a acumularse de forma desfavorable.

Este problema se destaca en el documento JP2004-345974, presentado a nombre de Asahi Kasei Chemicals Corporation. En dicho documento, se explica que el pequeño orificio del difusor de oxígeno se atasca habitualmente con productos secundarios poliméricos, lo que da como resultado un suministro y circulación deficientes de oxígeno gaseoso en el reactor. La solución propuesta en dicho documento consiste en un proceso de esterificación oxidativa continua, donde la temperatura del oxígeno en el reactor se debe mantener entre 0 °C y 80 °C con el fin de reducir la obstrucción en el reactor de esterificación oxidativa directa.

60 En el documento JP2004-345975, presentado a nombre de Asahi Kasei Chemicals Corporation, se proporciona otra solución para este problema de obstrucción en el reactor. En dicho documento, se describe un proceso de esterificación oxidativa continua de MAL para obtener MMA utilizando oxígeno y metanol en presencia de un catalizador que contiene un metal noble heterogéneo, donde los productos secundarios poliméricos se disuelven en metanol y posteriormente se eliminan del reactor.

5 En el documento US 6 040 472 B1 se explica que el proceso de Asahi tan solo es satisfactorio desde el punto de vista comercial cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones especiales, a saber, una temperatura de reacción tan elevada como 60 °C o superior y una concentración de alimentación de MAL del sistema de reacción tan elevada como un 20% p o superior.

10 A pesar de ello, en estas condiciones de reacción, la selectividad para la obtención de MMA se vuelve baja y la producción del producto secundario formiato de metilo debida a la oxidación de metanol se incrementa considerablemente.

15 Según se describe en el documento US 6 040 472 B1, con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente, Asahi desarrolló un nuevo catalizador de Pd para utilizarlo en un proceso de un paso para preparar MMA mediante una esterificación oxidativa de MAL con metanol y oxígeno, que permite trabajar en estas condiciones de reacción y aun así obtener un rendimiento y una selectividad satisfactorios en la esterificación oxidativa directa de MAL en MMA.

20 A pesar de ello, sigue siendo necesario investigar adicionalmente posibles soluciones alternativas con el fin de proporcionar un proceso de producción de MMA rentable y eficaz desde el punto de vista técnico con una selectividad elevada, que no presente las desventajas de los procesos mencionados anteriormente como, por ejemplo, la formación de productos secundarios, periodos de funcionamiento demasiado cortos para un proceso continuo debidos a problemas de obstrucción, conversión baja de MAL y selectividad baja en la producción de MMA.

### **Descripción de la invención**

25 Por consiguiente, el propósito de la presente invención consiste en proporcionar un proceso para producir MMA de forma económica mediante una esterificación oxidativa directa de MAL con metanol y oxígeno en presencia de un catalizador que contiene un metal noble heterogéneo de un modo técnicamente factible, con buen rendimiento, selectividad elevada y una actividad catalítica adecuada, a la vez que se mantiene un uso energético relativamente bajo y un nivel elevado de protección del medio ambiente.

30 Tras una investigación exhaustiva, los inventores han descubierto inesperadamente que, modificando ciertos parámetros de reacción, la esterificación oxidativa directa de un solo paso de MAL para producir MMA se podría llevar a cabo de forma continua a gran escala con buen rendimiento y selectividad elevada. En las condiciones de reacción del proceso continuo de producción de MMA según se define en la reivindicación 1, se puede producir MMA de forma favorable en campañas continuas a largo plazo sin problemas de obstrucción en el sistema de producción, manteniendo una selectividad de MMA elevada y una buena actividad de reacción. La formación de productos secundarios, tales como polímeros u otros productos de condensación, se reduce y, como consecuencia, los productos secundarios ya no se acumulan de forma desfavorable en el sistema de producción y ya no interfieren con el rendimiento del catalizador utilizado en la esterificación oxidativa. Esto hace que el proceso continuo resultante de la presente invención sea particularmente favorable desde el punto de vista económico, ya que permite preparar MMA con una selectividad elevada en campañas continuas a largo plazo.

45 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso catalítico continuo para producir metacrilato de metilo que comprende el paso de hacer reaccionar MAL con oxígeno y metanol en presencia de un catalizador que contiene un metal noble heterogéneo en una reacción de esterificación oxidativa, caracterizado por que

- (a) la concentración estacionaria de MAL en el reactor del sistema de proceso de producción es inferior o igual a un 15% p del peso total de la mezcla de reacción en el reactor, y
- (b) la relación F, correspondiente al volumen líquido total de la mezcla de reacción en el reactor expresado en litros dividido por el peso total de catalizador en el reactor expresado en kilogramos, es inferior o igual a 4.

50 Dicho proceso según se define en la reivindicación 1, no solo consigue los objetivos mencionados anteriormente, sino que también proporciona convenientemente un tiempo de residencia favorable inferior a dos horas en el reactor manteniendo su volumen relativamente pequeño, lo cual es un requisito muy importante en procesos a gran escala.

55 El proceso de la presente se lleva a cabo en un proceso continuo. La introducción de los materiales de partida en la planta para llevar a cabo un proceso de acuerdo con la presente invención y la eliminación de los productos de la planta tienen lugar en la presente de forma continua durante cualquier periodo de tiempo deseado.

60 Las reivindicaciones dependientes 2 a 14 protegen realizaciones favorables del proceso continuo de producción de MMA reivindicado.

65 Por lo tanto, de acuerdo con otras realizaciones de la invención, el proceso catalítico continuo se lleva a cabo preferentemente con una concentración estacionaria del material de partida MAL inferior a un 12% p del peso total de la mezcla de reacción en el reactor, aún más preferentemente con una concentración estacionaria de MAL inferior a un 8% p del peso total de la mezcla de reacción en el reactor.

De acuerdo con otras realizaciones de la invención, el tiempo de residencia en el reactor es inferior a 10 h, preferentemente inferior a 5 h y aún más preferentemente inferior a 3 h. La expresión "tiempo de residencia" se refiere a la cantidad media de tiempo que los materiales de partida están presentes en el reactor.

El proceso catalítico continuo se puede llevar a cabo a una temperatura inferior a 120 °C, preferentemente inferior a 100 °C y aún más preferentemente entre 60 y 90 °C.

De acuerdo con una realización de la invención, la reacción de esterificación oxidativa se lleva a cabo a una presión de 2 a 50 bar.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el reactor utilizado en el proceso reivindicado es un reactor de lecho fijo.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el reactor utilizado en el proceso es un reactor de lecho fluidizado.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la reacción de esterificación oxidativa tiene lugar con una relación molar de metanol respecto a MAL comprendida en el intervalo de 1:1 a 50:1.

Preferentemente, el catalizador que contiene un metal noble heterogéneo utilizado en la reacción de esterificación oxidativa comprende uno o más metales dispersados de forma ultrafina con un tamaño medio de partícula inferior a 20 nm seleccionados del grupo constituido por oro, paladio, rutenio, rodio y plata. Especialmente, el catalizador que contiene un metal noble heterogéneo comprende uno o más miembros del grupo constituido por litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, escandio, itrio, lantano y otros lantanoides con números atómicos de 58 a 71, silicio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, zinc, cadmio, boro, aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, telurio, estando estos presentes respectivamente en forma metálica y/u oxidada.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la invención, el material de partida MAL se prepara haciendo reaccionar propanal con formaldehído, opcionalmente proporcionado como una solución acuosa de formaldehído, aún más preferentemente en presencia de una amina secundaria como base orgánica y al menos un ácido orgánico.

### **Breve descripción de los dibujos**

La presente invención se puede comprender más fácilmente, y las ventajas adicionales se ponen de manifiesto más rápidamente, cuando se considera teniendo en cuenta la descripción detallada y la siguiente figura, en la cual:

La Figura 1 ilustra, a modo de ejemplo, un diagrama en flujo de un proceso para la esterificación oxidativa directa de MAL para obtener MMA de acuerdo con la presente invención.

### **Leyenda**

#### **Figura 1**

- (A) Reactor
- (B) Intercambiador de calor
- (C) Separador de gas/líquido
- (D) Recipiente de neutralización, donde el pH se ajusta a un pH = 5-9
- (E) Intercambiador de calor alternativo o adicional
- (1) Línea de suministro para la fase gaseosa que comprende oxígeno (11)
- (2) Línea de suministro para reactivos líquidos (metanol y MAL) (13)
- (3) Línea de suministro para mezclar la fase gaseosa (11) con los reactivos líquidos (13)
- (4) Línea desde el reactor (A) hasta el separador de gas/líquido (C) y el intercambiador de calor (B)
- (5) Línea de salida para el gas efluente (14) procedente del separador de gas/líquido (C)
- (6) Línea desde el separador de gas/líquido (C) hasta el recipiente de neutralización (D)
- (7) Línea de suministro para la solución básica (12) en el recipiente de neutralización (D)
- (8) Línea de reciclaje para volver a enviar una parte de la mezcla de reacción con el pH ajustado hacia el reactor (A) mediante la línea (3) mezclándose con la fase gaseosa (11), que se suministra mediante la línea (1)
- (9) Línea de salida para la fase líquida (15) que contiene MMA para su purificación
- (10) Fase gaseosa que comprende oxígeno
- (11) Solución básica
- (12) Reactivos líquidos (metanol y MAL)

- (13) Gas efluente
- (14) Fase líquida que contiene MMA
- (15) Línea de reciclaje para enviar parte del gas que contiene oxígeno de vuelta hacia el suministro de gas que contiene oxígeno

5

### **Implementación ilustrativa de la invención**

Según se ha indicado anteriormente, en la Figura 1 se muestra una posible implementación de la invención descrita. En el proceso, se suministra oxígeno o gas que contiene oxígeno (preferentemente una mezcla con un componente inerte, p. ej., N<sub>2</sub>) a través de la línea 1, mientras que la mezcla de MAL/metanol se suministra a través de la línea 2 al reactor A. Estos componentes se mezclan y la mezcla de gas/líquido heterogénea resultante se suministra a través de la línea 3 a un reactor de lecho fijo A con un intercambiador de calor externo, de modo que la mezcla de gas/líquido así como los componentes individuales de esta se pueden suministrar tanto desde la parte superior como desde la parte inferior del reactor.

15 El reactor se rellena con un catalizador de lecho fijo correspondiente con un diámetro medio superior a 200 µm. En este punto, este tamaño de partícula fue necesario para prevenir una acumulación de presión dentro del reactor. Por otro lado, el tamaño de partícula está limitado a un máximo de 20 mm para optimizar el área de contacto entre el catalizador y los reactivos. Se utilizan preferentemente catalizadores con una distribución de núcleo-cubierta del componente activo sobre un núcleo de soporte.

20 La mezcla se suministra después de la reacción a través de la línea 4 desde el reactor A hacia el interior del intercambiador de calor B, donde se enfría. Después de la refrigeración, la mezcla se suministra a un separador de gas/líquido C, donde la fase gaseosa se separa de forma continua de la fase líquida (preferentemente a una temperatura más baja y una presión más elevada).

25 El gas efluente se puede eliminar a través de la línea 5 o preferentemente reciclar a través de la línea 16. La fase líquida se suministra opcionalmente a través de la línea 6 a un recipiente de neutralización D, donde el pH se ajusta para que esté comprendido entre 5 y 9 añadiendo una solución básica (p. ej., NaOH en MeOH).

30 La mezcla de reacción que comprende MMA se separa de este recipiente de neutralización D a través de la línea de salida 9 para realizar una purificación adicional, mientras que el resto de la mezcla de reacción se vuelve a suministrar al reactor A a través de la línea 8.

35 En una realización especialmente preferida de la invención, la mezcla no se enfría en el intercambiador de calor B (B no se aplica en este caso). De este modo, la fracción reciclada se suministra al reactor A a la temperatura de reacción, mientras que la fracción desviada para su purificación se suministra al intercambiador de calor E, donde se enfría.

40 En otras realizaciones de la invención, se pueden utilizar otros reactores que no sean reactores de lecho fijo. Dependiendo de la tecnología del reactor, el tamaño de partícula del catalizador puede variar. En el caso de un reactor de lecho en suspensión densa, por ejemplo, se prefiere un catalizador en polvo con un tamaño de partícula inferior a 0.2 mm.

45 Se pueden elegir cualesquiera reactores convencionales para llevar a cabo la esterificación oxidativa de acuerdo con la invención. Los reactores adecuados para el proceso de producción reivindicado son, a modo de ejemplo, un reactor de tanque agitado o una columna de burbujas con catalizador suspendido. Estos reactores ofrecen una estrategia parecida a las condiciones de operación isotérmicas. De acuerdo con la invención, resulta favorable utilizar un reactor de lecho fijo catalítico en el proceso de producción reivindicado porque estos reactores son adecuados para procesos de presión elevada debido a su diseño sencillo. Los reactores de lecho fijo también hacen posible operar procesos catalíticos continuos con un uso favorable del volumen de catalizador sin que se produzca desgaste ni pérdida de los catalizadores. Un reactor de lecho fluidizado es otra posible forma de reactor que se puede aplicar.

50 Los volúmenes típicos del reactor para una planta de producción operada de forma continua pueden ser, a modo de ejemplo, un reactor de haz de tubos/tubular con una capacidad de 10 a 15 m<sup>3</sup> o un tanque agitado operado de forma continua con una capacidad de 50 a 100 m<sup>3</sup>, pero no se pretende que estos datos supongan ninguna restricción.

55 Según se ha indicado anteriormente, el catalizador que contiene un metal noble heterogéneo utilizado en la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la invención comprende uno o más metales dispersados de forma ultrafina con un tamaño medio de partícula inferior a 20 nm seleccionados del grupo constituido por oro, paladio, rutenio, rodio y plata. Se prefiere particularmente el oro como componente catalíticamente activo. Se utilizan preferentemente los catalizadores con una distribución de núcleo-cubierta del componente activo sobre un soporte.

60 El diámetro medio del catalizador para la esterificación oxidativa directa de MAL para obtener metacrilato de metilo más adecuado para su aplicación en un tanque agitado o un reactor de lecho fluidizado/columna de burbujas con catalizador suspendido es de 200 µm o inferior.

65 El diámetro medio del catalizador para la esterificación oxidativa directa de MAL para obtener metacrilato de metilo más adecuado para su aplicación en un reactor de lecho fijo es superior a 200 µm.

## Ejemplos

5 La invención se ilustra a continuación en los siguientes ejemplos no limitantes 1-3 y ejemplos comparativos 1 y 2. Los ejemplos 1-3 que se muestran a continuación sirven como explicación adicional de las realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención, pero no se pretende que restrinjan la invención. En la Tabla 1 se muestran todos los resultados.

### Ejemplo 1: Preparación del catalizador 1 (0.9% de Au - 1.1% de NiO sobre SiO<sub>2</sub>-MgO)

10 Una solución de 51.2 g de nitrato de magnesio hexahidratado y 5.4 g de ácido nítrico al 60% en 100 mL de agua se añadió a 20 °C a 108 g del portador SiO<sub>2</sub> (Fuji Silicia, Cariact Q-10, 0.85-1.75 mm). La mezcla se agitó a 50 °C durante 24 horas, a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente, se secó y se calcinó. Se suspendieron 30 g de este soporte de SiO<sub>2</sub>-MgO en 100 mL de agua y se calentaron hasta 90 °C. Después de 15 min a 90 °C, una solución de 1.64 g de nitrato de níquel hexahidratado y 530 mg de ácido áurico (HAuCl<sub>4</sub>) en 100 mL de agua se añadió gota a gota durante 30 min a esta suspensión. Después de agitar a 90 °C durante 30 minutos adicionales, la mezcla se enfrió y se separó el sólido, a continuación se lavó tres veces con 100 mL de agua fresca y en cada caso se agitó a 20 °C durante 5 minutos y se separó por filtración. El catalizador se secó a 105 °C durante un periodo de 10 horas y se calcinó a 450 °C durante un periodo de 5 horas. El análisis de ICP (siglas en inglés referentes a la espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo) mostró que el polvo violeta resultante comprendía un 1.1% de Ni y un 0.9% de Au. El tamaño medio de las nanopartículas de oro (TEM) fue inferior a 5 nm.

### Ejemplo 2: Preparación de MMA mediante esterificación oxidativa directa de MAL

25 Una mezcla de un 30.9% p de MAL y un 69.1% p de metal se llevó hasta un pH = 7 mediante la adición de una solución de hidróxido sódico al 1% en metanol. A continuación, esta mezcla neutralizada se suministró con una tasa de flujo de 20.9 g/h junto con una mezcla gaseosa de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (7% vol de O<sub>2</sub>) a 6 bar a un reactor tubular con un intercambiador de calor externo (80 °C). El contenido de O<sub>2</sub> residual del gas efluente se ajustó hasta un 4% vol. El reactor contenía 15 g de catalizador 1. Mediante la adición continua de una solución de hidróxido sódico al 1% en metanol en el recipiente de neutralización, el pH se mantuvo a un pH de 7 en el sistema. La relación de mezcla reciclada en la línea 12 y salida de producto 11 fue de R/P = 10. La mezcla de producto se analizó mediante cromatografía de gases. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos después de 73 h de tener el proceso de producción de MMA en funcionamiento, así como también después de 512 h.

### Ejemplo 3: Preparación de MMA mediante esterificación oxidativa directa de MAL con una tasa de suministro más baja y una concentración de MAL más baja en el suministro

35 El Ejemplo 3 se llevó a cabo con las mismas condiciones de operación que el Ejemplo 2, pero con una tasa de flujo de suministro de 15.1 g/h, y una concentración del suministro de un 45.3% p de MAL y un 54.7% p de metanol.

### Ejemplo comparativo 1: Preparación de MMA mediante esterificación oxidativa directa de MAL con una concentración estacionaria de MAL superior a un 15% p en el reactor

40 El Ejemplo comparativo 1 se llevó a cabo con las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 2, pero con una tasa de flujo de suministro de 10.3 g/h, y una concentración del suministro de un 63% p de MAL y un 27% p de metanol. La concentración estacionaria de MAL en el reactor fue superior a un 15% p.

### Ejemplo comparativo 2: Preparación de MMA mediante esterificación oxidativa directa de MAL con una concentración estacionaria de MAL superior a un 15% p y con una relación F superior a 4

45 El Ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo con las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 2, pero con una tasa de flujo de suministro de 21 g/h, 5 g de catalizador 1 y una concentración del suministro de un 33.3% p de MAL y un 66.7% p de metanol. La concentración estacionaria de MAL fue superior a un 15% p y la relación F según se ha definido anteriormente fue superior a 4.

55 Tabla 1

N. °	Tiempo en la corriente [h]	Conversión de MAL [%]	Conc. de MAL en el suministro [% p]	Conc. de MAL en el reactor [% p]	Suministro [g/h]	Tiempo de residencia en el reactor [h]	F [mL/g]	Rendimiento de espacio tiempo [mol de MMA/ kg de cat h]	Selectividad de MMA [%]
Ejemplo 2	73	70.8	30.9	6.58	20.9	1	1.7	4.12	97.4
	512	69.8	30.9	6.75	20.9	1	1.7	4.06	97.2

N. °	Tiempo en la corriente [h]	Conversión de MAL [%]	Conc. de MAL en el suministro [% p]	Conc. de MAL en el reactor [% p]	Suministro [g/h]	Tiempo de residencia en el reactor [h]	F [mL/g]	Rendimiento de espacio tiempo [mol de MMA/ kg de cat h]	Selectividad de MMA [%]
Ejemplo 3	48	65.1	45.3	9.76	15.1	1.3	1.7	3.84	91.3
	311	54.3	45.3	13.2	15.1	1.3	1.7	3.16	90.2
Ej. comp. 1	71	45.1	63	20.2	10.3	2	1.7	2.25	82.5
	173	27.8	63	32.1	10.3	2	1.7	1.20	68.7
Ej. comp. 2	71	36.8	33.3	18.66	21.0	1	5	6.14	83.5
	236	37.2	34.5	19.60	21.0	1	5	6.16	79.6

Según se muestra en la Tabla 1, se obtienen muy buenos resultados durante tiempos prolongados en la corriente cuando la producción de MMA se lleva a cabo utilizando los parámetros de reacción específicos que se reivindican en la presente invención, a saber, una concentración estacionaria de MAL en el reactor inferior a un 15% p combinada con una relación F según se define la reivindicación 1 inferior a 4 (remítase a los Ejemplos 2 y 3). En efecto, según se muestra en el Ejemplo 2, 73 horas después del inicio de la producción, la tasa de conversión de MAL fue de un 70.8% y la tasa de selectividad de MMA fue de un 97.4%. 512 h después del inicio de la producción, la tasa de conversión de MAL fue de un 69.8% y la tasa de selectividad de MMA fue de un 97.2%, lo que muestra por lo tanto que no se produjo prácticamente ningún cambio en la reactividad. El proceso seguía funcionando sin ningún problema de obstrucción de las líneas (sin formación de productos secundarios poliméricos) y la selectividad de MMA seguía siendo muy elevada.

Por el contrario, los Ejemplos comparativos 1 y 2 muestran una reducción en la actividad de reacción y la selectividad de MMA cuando al menos uno de los parámetros de reacción (a saber, la relación F y/o la concentración estacionaria de MAL) no cumple con la combinación reivindicada de parámetros de reacción según se define en la reivindicación 1 de la presente invención.

Según se muestra en el Ejemplo comparativo 1, cuando la relación F es inferior a 4 ( $F = 1.7$ ), pero la concentración estacionaria de MAL es superior a un 15% p, a saber, un 20.2% p para un tiempo en la corriente de 71 h o un 32.1% p para un tiempo en la corriente de 173 h, entonces la selectividad de MMA es de únicamente un 82.5% o un 68.7%, respectivamente. La tasa de conversión de MAL también se ha reducido dramáticamente, con un 45.1% para un tiempo en la corriente de 71 h y únicamente un 27.8% para un tiempo en la corriente de 173 h, lo que muestra por lo tanto reducciones en la actividad y la selectividad de la reacción.

En el Ejemplo comparativo 2, aunque el rendimiento de espacio tiempo es bueno con una media de 6.1 mol de MMA/kg de cat h, la selectividad de MMA es baja, con únicamente un 83.5% después de 71 h e incluso una selectividad menor después de 236 h, de tan solo un 79.6%. En un proceso continuo de producción, el rendimiento de espacio tiempo no es demasiado importante, ya que la mezcla de reacción siempre se vuelve a reciclar en el reactor y, por lo tanto, el factor clave es el rendimiento global. Por consiguiente, se requiere una selectividad elevada con el fin de obtener un rendimiento global elevado, lo cual es crucial para hacer que el proceso sea eficaz y favorable desde un punto de vista económico.

Basándose en los resultados anteriores, se demuestra claramente que ambos parámetros de reacción, a saber, una concentración estacionaria de MAL en el reactor inferior a un 15% p y una relación F inferior a 4 según se reivindica en la presente invención, son necesarios con el fin de producir MMA en campañas continuas de largo plazo sin problemas de obstrucción en el sistema de producción, manteniendo una selectividad de MMA elevada y una actividad de reacción buena. Además, en estas condiciones de reacción, se reduce la formación de productos secundarios, con lo que se mejora de este modo el comportamiento del catalizador utilizado en la esterificación oxidativa.

Aunque se ha ilustrado y descrito en la presente haciendo referencia a ciertas realizaciones específicas, no se pretende que la presente invención se limite a pesar de ello a los detalles mostrados, en su lugar, se pueden realizar varias modificaciones en los detalles dentro del alcance de las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso catalítico continuo para producir metacrilato de metilo que comprende el paso de hacer reaccionar metacroleína con oxígeno y metanol en presencia de un catalizador que contiene un metal noble heterogéneo en una reacción de esterificación oxidativa, caracterizado por que
- 5 (a) la concentración estacionaria de metacroleína es inferior o igual a un 15% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción en el reactor y
- (b) la relación F, entre el volumen de líquido total dentro del reactor expresado en litros dividido por el peso total de catalizador en el reactor expresado en kilogramos, es inferior o igual a 4 L/kg.
- 10
2. El proceso catalítico continuo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración estacionaria de metacroleína en el sistema del proceso de producción es inferior a un 12% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción en el reactor.
- 15
3. El proceso catalítico continuo de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la concentración estacionaria de metacroleína en el sistema del proceso de producción es inferior a un 8% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción en el reactor.
- 20
4. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que el tiempo de residencia en el reactor es inferior a 10 h.
5. El proceso catalítico continuo de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el tiempo de residencia en el reactor es inferior a 3 h.
- 25
6. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que la esterificación oxidativa se lleva a cabo a una temperatura en el reactor inferior a 120 °C, preferentemente entre 60 y 90 °C.
- 30
7. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que la reacción de esterificación oxidativa se lleva a cabo una presión de 2 a 50 bar.
- 35
8. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el reactor es un reactor de lecho fijo.
9. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el reactor es un reactor de lecho fluidizado.
- 40
10. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que la reacción de esterificación oxidativa tiene lugar con una relación molar de metanol respecto a metacroleína comprendida en el intervalo de 1:1 a 50:1.
- 45
11. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que el catalizador que contiene un metal noble heterogéneo utilizado para la reacción de esterificación oxidativa comprende uno o más metales dispersados de forma ultrafina con un tamaño medio de partícula inferior a 20 nm seleccionados del grupo constituido por oro, paladio, rutenio, rodio y plata.
- 50
12. El proceso catalítico continuo de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que el catalizador que contiene un metal noble heterogéneo utilizado para la reacción de esterificación oxidativa comprende uno o más miembros del grupo constituido por litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, escandio, itrio, lantano y otros lantanoides con números atómicos de 58 a 71, silicio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, zinc, cadmio, boro, aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, telurio, estando estos presentes respectivamente en forma metálica y/u oxidada.
- 55
13. El proceso catalítico continuo de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 11, caracterizado por que el catalizador que contiene un metal noble heterogéneo utilizado para la reacción de esterificación oxidativa tiene un diámetro medio de 200 µm o inferior.
- 60
14. El proceso catalítico continuo de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 11, caracterizado por que el catalizador que contiene un metal noble heterogéneo utilizado para la reacción de esterificación oxidativa tiene un diámetro medio superior a 200 µm.
- 65
15. El proceso catalítico continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que la metacroleína se prepara haciendo reaccionar propanal con formaldehído en una reacción de condensación de Mannich en presencia de una amina secundaria como base orgánica y al menos un ácido orgánico.



Figura 1: Ejemplo de un diagrama en flujo de un proceso para la esterificación oxidativa directa de MAL para obtener MMA de acuerdo con la presente invención

