(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 673 104**

(51) Int. CI.:

***C07C 45/75*** (2006.01)
***C07C 67/39*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2014 PCT/EP2014/057380**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170223**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2014 E 14720514 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2986589**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo**

(30) Prioridad:

**19.04.2013 EP 13002076**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**19.06.2018**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

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 preparación de metacrilato de metilo

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo mediante una esterificación oxidativa directa de metacroleína y a la preparación de metacroleína.

El metacrilato de metilo se emplea en grandes cantidades para la preparación de polímeros y copolímeros con otros compuestos polimerizables. Además, el metacrilato de metilo es un importante compuesto eslabón para diversos ésteres especiales, que se basan en el ácido metacrílico (MAS, acrónimo del alemán Methacrylsäure), los cuales se preparan mediante transesterificación con el correspondiente alcohol.

A partir de este hecho resulta un gran interés en unos procedimientos de preparación para esta sustancia de partida, que sean lo más sencillos, rentables y respetuosos con el medio ambiente que resulte posible.

El metacrilato de metilo (MMA, acrónimo del alemán Methylmethacrylat) se prepara hoy en día predominantemente partiendo del ácido cianhídrico y de la acetona pasando por la resultante cianhidrina de acetona (ACH, acrónimo del alemán Acetoncyanhydrin) como compuesto intermedio principal. Este procedimiento tiene la desventaja de que se obtienen unas cantidades muy grandes de sulfato de amonio, cuyo tratamiento está vinculado con unos costos muy altos. Otros procedimientos, que utilizan una materia prima de base distinta de la ACH, se han descrito en la bibliografía especializada de patentes y entretanto han sido realizados a la escala de producción. En este contexto, hoy en día unas materias primas basadas en compuestos de C-4 (= con 4 átomos de carbono) tales como isobutileno o terc.-butanol, se utilizan como eductos (productos de partida), que son transformados pasando por diversas etapas de procedimiento en los deseados derivados de ácido metacrílico.

En el presente caso, en una primera etapa se oxida por regla general isobutileno o terc.-butanol para dar metacroleína, la cual a continuación se convierte químicamente con oxígeno en ácido metacrílico. El ácido metacrílico obtenido se transforma seguidamente con metanol en MMA. Más detalles acerca de este procedimiento se han expuesto, entre otras, en las obras Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Methacrylic Acid and Derivatives, DOI: 10.1002/14356007.a16_441.pub2 y Trends and Future of Monomer-MMA Technologies, SUMITOMO KAGAKU 2004- II.

Según una modificación de este método de preparación, en lugar de un compuesto eslabón de C4, tal como isobutileno, se puede partir también de etileno, que primeramente se convierte químicamente con un gas de síntesis en propanal y a continuación con formaldehído en metacroleína. La metacroleína obtenida se oxida con aire en la fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo para dar ácido metacrílico, el cual se esterifica con metanol para dar MMA (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Methacrylic Acid from Ethylene y Trends and Future of Monomer-MMA Technologies, SUMITOMO KAGAKU 2004- II). Este procedimiento es llevado a cabo por BASF desde 1990 en una instalación con una capacidad de 40.000 t/a para la preparación de ácido metacrílico. Según el artículo de SUMITOMO, en el presente caso se trata de un procedimiento que fue desarrollado por BASF para unas necesidades específicas, de tal manera que es difícil emplear por ello este procedimiento de un modo general para la preparación de unas cantidades mayores de MMA.

En otro procedimiento se obtiene MMA mediante oxidación de isobutileno o terc.-butanol con oxígeno del aire en la fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo para dar metacroleína y una subsiguiente reacción de esterificación oxidativa de metacroleína mediando utilización de metanol. Este procedimiento desarrollado por la entidad ASAHI se ha descrito, entre otros, en los documentos de patentes de los EE.UU. US 5.969.178 y US 7.012.039. Este procedimiento se ha descrito también en el artículo de SUMITOMO, haciéndose mención detalladamente a las desventajas de este procedimiento, que consisten, en particular, en un alto consumo de energía, que es condicionado, entre otros, por el modo de funcionamiento sin presión.

En todos los procedimientos expuestos más arriba sigue siendo problemático en particular también el rendimiento relativamente insatisfactorio, las altas pérdidas en las etapas de oxidación, y la consiguiente formación de $CO_2$, y en general una formación asociada con ello de productos secundarios, que condiciona unas costosas etapas de procedimiento para el aislamiento del producto. Así, todos los procedimientos que parten de isobutileno o de unas equivalentes materias primas basadas en compuestos de C-4 tales como TBA o MTBE, en la oxidación en fase gaseosa en presencia de un sistema de catalizador heterogéneo, alcanzan unos rendimientos situados por debajo de 90%, en la bibliografía pertinente se describen unos rendimientos situados por debajo de 85% para la preparación de metacroleína partiendo de isobutileno (véase p.ej. la tabla 5 en Ullmann's Encyclopedia/Sumitomo, véase más arriba). Por naturaleza, el procedimiento en fase gaseosa transcurre a unas presiones moderadas de entre 1 y 2 bares absolutos y produce un gas de proceso, en el que está contenido el componente de producto solamente en aprox. 4-6 % en volumen. El aislamiento del producto valioso con respecto del lastre gaseoso inerte es de manera correspondiente energéticamente costosa, y consume grandes cantidades de energía de refrigeración así como de vapor para unas etapas de elaboración por destilación en múltiples etapas.

En el caso de la preparación de MMA de acuerdo con los métodos descritos hasta ahora se forman unas cantidades relativamente grandes de desechos, en particular de gases de escape o de aguas residuales, que se tienen que eliminar costosamente.

Además de esto, para la realización de algunos de los procedimientos precedentemente descritos se requieren unas instalaciones muy complejas y por consiguiente caras, que están vinculadas con unos altos costos de inversión y mantenimiento.

En el artículo de recopilación de SUMITOMO precedentemente mencionado se han expuesto detalladamente las respectivas desventajas, de tal manera que se puede hacer referencia a éste.

Además de esto, en la solicitud de patente china CN 101074192 se describe un procedimiento para la preparación de MMA, en el que primeramente, a partir de propanal y formaldehído, a una temperatura situada en el intervalo de 40 hasta 45 °C y en un período de tiempo de reacción situado en el intervalo de 30 hasta 100 minutos, se forma metacroleína, la cual se oxida a continuación con metanol para dar MMA. Un procedimiento similar se propone además en la cita bibliográfica de Yuchao Li y colaboradores "Synthesis of methacrolein by condensation of propionaldehyde with formaldehyde", Advance Materials Research Vols. 396-398 (2012) páginas 1.094 - 1.097. En este documento de patente se desaconseja expresamente trabajar a una temperatura elevada o a una sobrepresión. En el caso de este procedimiento es desventajoso el alto consumo del ácido y de la amina, que se emplean para la catálisis de la reacción. De esta manera resultan grandes cantidades de productos de desecho, puesto que, en las mencionadas condiciones, la amina se destruye en una considerable proporción. Una de las reacciones secundarias, que desactiva al catalizador, es la reacción de Eschweiler-Clarke, que conduce a la formación de una amina terciaria metilada, que ya no es capaz de catalizar la reacción de Mannich (véase el documento US 4.408.079, columna 2, líneas 15 y siguientes). Así, por ejemplo, a partir de dimetilamina resulta trimetilamina.

Ahora bien, si, como se ha descrito en la cita bibliográfica de Li, se trabaja a la presión normal o cerca de ella con unas cantidades estequiométricas de la base catalizadora, se llega a una desactivación acrecentada del catalizador, lo que en última instancia no constituye un modo de trabajo rentable. Debido a esta problemática resultan altos costos, que hacen que el procedimiento descrito sea relativamente antieconómico. El largo período de tiempo de reacción condicionado por la conducción de la reacción sin presión constituye otra grave desventaja de estos dos procedimientos.

El documento de patente europea EP 0 890 569 divulga un procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo mediante una esterificación oxidativa directa de metacroleína con metanol. En este caso, el documento EP 0 890 569 enseña explícitamente que un bajo contenido de agua en la metacroleína, situado por debajo de 2 % en peso, de manera preferida por debajo de 1 % en peso, es esencial para la esterificación oxidativa. En los ejemplos se exponen exclusivamente unas conversiones químicas con un contenido de agua de menos que 0,8 % en peso. Además, según esta enseñanza es importante que el contenido de agua en las impurezas tenga que ser pequeño en conjunto. Por lo tanto, el documento EP 0 890 069 enseña que la metacroleína se prepara en la fase gaseosa a partir de isobutileno por oxidación con oxígeno, y a continuación se deshidrata costosamente en una columna.

El documento EP 0 092 097 y el documento de patente alemana DE 28 55 504 enseñan ciertamente un procedimiento alternativo de síntesis para la metacroleína en fase líquida. En el caso de este procedimiento el propanal se convierte químicamente con formaldehído. Sin embargo, en el caso de este procedimiento resulta una gran cantidad de agua, la cual, según la enseñanza del documento EP 0 890 569, hace que este procedimiento, sin una purificación costosa, sea inapropiado como una etapa precursora para la esterificación oxidativa de la metacroleína para dar el metacrilato de metilo. No obstante, junto al alto contenido de agua, los eductos y productos secundarios empleados en este procedimiento, tales como por ejemplo la metacroleína dimérica, tienen un efecto potencialmente disminuidor del rendimiento o respectivamente nocivo en una esterificación oxidativa. Así, el producto de acuerdo con el documento DE 28 55 504 contiene más de 5 % en peso de un producto secundario aldólico, que sería nocivo en una esterificación oxidativa y que haría indispensable realizar una costosa purificación de la metacroleína.

En vista del estado de la técnica, es por lo tanto una misión del presente invento poner a disposición un procedimiento mejorado técnicamente para la preparación de MMA, el cual no tenga las desventajas de los procedimientos habituales.

En particular, se ha de hacer posible producir MMA con un menor consumo de energía. Además, el procedimiento se ha de llevar a cabo de una manera respetuosa del medio ambiente, de tal manera que se obtengan unas cantidades muy pequeñas de desechos. En particular, es una misión del presente invento mejorar el rendimiento total de MMA referido a las materias primas empleadas, por ejemplo mediante el descubrimiento y la combinación de unas etapas de reacción individuales con una alta selectividad para el producto.

Por lo demás, el procedimiento se debería poder llevar a cabo con el menor número posible de etapas, debiendo ser éstas sencillas y reproducibles.

Por añadidura, el procedimiento se debería llevar a cabo con unas instalaciones relativamente sencillas y baratas. Conforme a ello, las instalaciones deberían estar vinculadas con unos bajos costos de inversión. En el presente caso, las instalaciones deberían ser sencillas de mantener y deberían provocar unos bajos costos de mantenimiento.

Otras misiones no mencionadas explícitamente resultan del contexto global de la siguiente descripción y de las reivindicaciones.

Los problemas planteados por las misiones más arriba mencionadas así como por otras misiones no mencionadas explícitamente, pero que se pueden deducir o descubrir sin problemas a partir de los contextos discutidos en la introducción, son resueltos mediante un procedimiento con todas las características de la reivindicación 1. Unas convenientes modificaciones del procedimiento conforme al invento para la preparación de MMA se ponen bajo protección en las reivindicaciones subordinadas 2 hasta 18.

De modo correspondiente, es un objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de MMA que comprende las etapas de:

A) preparación de metacroleína a partir de propanal y formaldehído y

B) conversión química de la metacroleína obtenida en la etapa A) en una reacción de esterificación oxidativa para dar MMA,

el cual está caracterizado por que las dos etapas A) y B) se efectúan en fase líquida a una presión de 2 hasta 100 bares, y la etapa B) se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene metales nobles, y que comprende metales y/u óxidos de metales.

Mediante el procedimiento conforme al invento se consigue, de un modo que no era previsible, poner a disposición un procedimiento para la preparación de MMA, que no está acompañado de las desventajas de los procedimientos habituales. Sorprendentemente, en el presente caso se ha comprobado que las etapas de procedimiento A) y B), en contraposición a la enseñanza general del estado de la técnica, son combinables también sin una costosa purificación o respectivamente deshidratación intercalada de metacroleína, y conducen a unos altos rendimientos de metacrilato de metilo.

En particular, el MMA se puede producir con un consumo más pequeño de energía. Además, el procedimiento se puede llevar a cabo de una manera muy respetuosa para el medio ambiente, obteniéndose unas cantidades relativamente pequeñas de residuos, y aumentándose esencialmente la economía atómica.

En particular, en el caso del procedimiento conforme al invento, en ninguna de las etapas de procedimiento A) y B) se tiene que aportar un agua adicional a la mezcla de reacción, ni separarla seguidamente otra vez, con lo cual los volúmenes de reacción y los caudales se pueden mantener en conjunto a un nivel bajo.

Por lo demás, el procedimiento se puede llevar a cabo con relativamente pocas etapas de procedimiento, siendo éstas sencillas y reproducibles y transcurriendo con unos más altos rendimientos de espacio-tiempo.

Además, el consumo de catalizador, en particular de una base orgánica, por tonelada del MMA preparado, es muy pequeño.

Por añadidura, el procedimiento se puede llevar a cabo con unas instalaciones relativamente sencillas y baratas. Las instalaciones están vinculadas con unos bajos costos de inversión. En el presente caso, las instalaciones son sencillas de mantener y causan bajos costes de mantenimiento.

En este contexto se puede comprobar que el número y el tamaño de las corrientes de retorno son reducidos, en comparación con el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica.

Por añadidura, los productos secundarios resultantes pueden ser separados muy sencillamente desde las mezclas de reacción, de tal manera que el procedimiento se puede llevar a cabo en conjunto con un rendimiento muy alto, sin que sean necesarias unas costosas etapas de purificación.

Etapa A)

El procedimiento conforme al invento comprende la preparación de metacroleína. Los procedimientos apropiados para ello son conocidos por un experto en la especialidad y son objeto de los correspondientes artículos recopilativos, por ejemplo en la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Acrolein and Methacrolein, DOI: 10.1002/14356007.a01_149.pub2.

En la primera etapa de procedimiento, el procedimiento conforme al invento comprende la conversión química de propanal con formalina en metacroleína.

Son apropiados en particular los procedimientos, en los que la cantidad total de agua o respectivamente de vapor de agua, que se añaden por separado durante la realización del procedimiento, no es mayor que 100 % en moles, de manera preferida que 50 % en moles, de manera especialmente preferida que 30 % en moles y de la manera más preferida que 10 % en moles, en cada caso referida a la metacroleína. Los procedimientos más adecuados para la preparación de metacroleína son aquéllos en los que en ninguna etapa de reacción se añade agua por separado a la mezcla de reacción. De esto se excluye el agua introducida con los reaccionantes y/o catalizadores, así como el agua de reacción resultante.

Sin embargo, es sorprendente que el contenido de agua sea menos relevante, o respectivamente que hasta unas concentraciones de 5 % en peso no sean casi perturbadoras para la esterificación oxidativa de la etapa de procedimiento B). De esta manera, en lo que respecta al citado estado de la técnica es sorprendente en particular el hecho de que la síntesis de metacroleína a partir de propanal y formaldehído se puede combinar con la esterificación oxidativa, y que en este caso se puede incluso prescindir opcionalmente de realizar una deshidratación después de la etapa de procedimiento A).

La conversión química, que se consigue a través de una condensación aldólica o respectivamente una condensación de Mannich, no es crítica como tal. No obstante, se prefieren unos procedimientos, que se distinguen por un alto rendimiento y una pequeña formación de productos secundarios.

De manera preferida, se emplean por lo tanto unas reacciones que tienen una selectividad de por lo menos 80 %, de manera preferida de por lo menos 90 % y de manera especialmente preferida de por lo menos 92 %, referida a la cantidad empleada de propanal.

Por añadidura, se prefieren unas reacciones que tienen un alto rendimiento y unos altos grados de conversión al pasar una única vez por la zona de reacción. Unas reacciones preferidas se distinguen por un rendimiento y unos grados de conversión de por lo menos 80 %, de manera preferida de por lo menos 90 % y de manera especialmente preferida de por lo menos 92 %, referidos a la cantidad empleada de propanal.

Por añadidura, se puede prever que la conversión química de acuerdo con la etapa A) se efectúe de manera preferida con una relación molar del propanal al aldehído situada en el intervalo de 2:1 hasta 1:2, de manera particularmente preferida de 1,5:1 hasta 1:1,5 y de manera especialmente preferida de 1,1:1 hasta 1:1,1. De manera muy especialmente preferida, se emplea una relación equimolar del propanal al formaldehído. De esta manera, en particular en el caso de unos altos grados de conversión, se puede prescindir de una separación y una devolución de propanal y/o formaldehído desde la mezcla obtenida después de la conversión química de acuerdo con la etapa A).

En general, para la conversión química de propanal con formaldehído se emplean ciertos catalizadores, conociéndose diferentes sistemas, que conducen a un alto rendimiento de metacroleína con una alta selectividad.

Unos procedimientos preferidos para la preparación de metacroleína, partiendo de propanal y formaldehído, se han descrito, entre otros, en los documentos US 7.141.702; DE 32 13 681 A1; US 4.408.079; US 2.848.499; en los documentos de patentes japonesas JP 4173757A (JP 19900300135); JP 3069420B2, y en el documento de patente europea EP 0 317 909 A2, incluyéndose mediante referencia expresa las enseñanzas de estos documentos en la presente solicitud para finalidades de divulgación.

La conversión química de propanal con formaldehído se lleva a cabo en presencia de un ácido, por regla general de un ácido inorgánico, un ácido mono-, di- o respectivamente policarboxílico orgánico, de manera preferida un ácido monocarboxílico, en particular un ácido monocarboxílico alifático.

Como ácidos carboxílicos se utilizan convenientemente unos ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 hasta 10, de manera preferida 2 hasta 4 átomos de carbono, o unos ácidos di- y policarboxílicos con 2 hasta 10, de manera preferida 2 y 4 hasta 6 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos y policarboxílicos pueden ser unos ácidos monocarboxílicos aromáticos, aralifáticos, y de manera preferida alifáticos. Son apropiados p.ej. ácido acético, ácido propiónico, ácido metoxiacético, ácido n-butírico, ácido iso-butírico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico y ácido fumárico. En principio se pueden utilizar asimismo otros ácidos orgánicos, pero por regla general esto es menos conveniente por motivos de precio. Como ácidos inorgánicos se emplean por regla general ácido sulfúrico y ácido fosfórico. También se pueden utilizar unas mezclas de ácidos.

Para la conversión química de propanal y formaldehído se emplea de manera especialmente preferida por lo menos un ácido orgánico, de manera especialmente preferida el ácido acético.

La proporción del ácido se sitúa entre 0,1 y 20, ventajosamente de 0,5 hasta 10, de manera preferida de 1 hasta 5 % en moles, referida al propanal.

La conversión química de propanal con formaldehído se lleva a cabo en presencia de bases orgánicas, de manera preferida de aminas, de manera especialmente preferida de aminas secundarias. Como aminas entran en consideración en particular las tales de la fórmula $R^1R^2NH$, en las que $R^1$ y $R^2$ son iguales o diferentes, y significan en cada caso un radical alquilo con 1 hasta 10, ventajosamente 1 hasta 8, en particular 1 hasta 4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos todavía con grupos de éter, hidroxi, amino secundarios o terciarios, en particular con 1 hasta 2 de estos grupos, un radical aralquilo con 7 hasta 12 átomos de carbono, un radical cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono, $R^1$ y $R^2$ también con el nitrógeno contiguo pueden ser designados como miembros de un anillo heterocíclico, ventajosamente de 5 a 7 miembros, que puede contener todavía otro átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno, y que puede estar sustituido con grupos hidroxialquilo o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

Como aminas entran en consideración por ejemplo: dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, metilpropilamina, dipropilamina, dibutilamina, di-iso-propilamina, di-iso-butilamina, metil-iso-propilamina, metil-iso-butilamina, metil-sec.-butilamina, metil-(2-metilpentil)-amina, metil-(2-etilhexil)-amina, pirrolidina, piperidina, morfolina, N-metilpiperazina, N-hidroxietil-piperazina, piperazina, hexametilenimina, dietanolamina, metiletanolamina, metilciclohexilamina, metilciclopentalamina, diciclohexilamina o unas mezclas correspondientes.

Por añadidura, puede estar previsto que por lo menos una de las aminas empleadas no tenga ningún grupo hidroxi. De manera especialmente preferida, la proporción de aminas con por lo menos un grupo hidroxi es a lo sumo de 50 % en peso, de manera preferida a lo sumo de 30 % en peso, y de manera especialmente preferida a lo sumo de 10 % en peso, referida al peso de las aminas empleadas.

La proporción de la base orgánica, de manera preferida de unas aminas secundarias, se sitúa entre 0,1 y 20, ventajosamente ella es de 0,5 hasta 10, de manera preferida de 1 hasta 5 % en moles, referida al propanal.

La relación de los equivalentes de amina a los de ácido se escoge de manera preferida de tal manera que, antes de la reacción, en la mezcla de reacción resulte un valor del pH de 2,5 hasta 9.

Por añadidura, se puede prever que la relación molar del ácido a la base orgánica, preferiblemente una amina, se sitúe en el intervalo de 20:1 hasta 1:20, de manera preferida en el intervalo de 10:1 hasta 1:10, de manera particularmente preferida en el intervalo de 5:1 hasta 1:5, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 2:1 hasta 1:2.

La temperatura de reacción de la conversión química de propanal con formaldehído junto a la salida de la zona de reacción se sitúa entre 100 y 300 °C, de manera preferida entre 130 y 250 °C, preferiblemente ella es de 140 hasta 220 °C, en particular de 150 hasta 210 °C.

La presión de reacción se sitúa en el intervalo de 2 hasta 300, de manera preferida de 5 hasta 250, de manera especialmente preferida de 10 hasta 200 bares, ventajosamente de 15 hasta 150 bares, de manera preferida de 20 hasta 100 bares y en particular de 40 hasta 80 bares. La presión y la temperatura se ajustan de tal manera que la conversión química se efectúe siempre por debajo del punto de ebullición de la mezcla de reacción, es decir que la reacción tenga lugar en una fase líquida.

Todos los datos de presiones dentro del marco de la presente solicitud se efectúan como una presión absoluta en la unidad de medida.

El período de tiempo de permanencia o respectivamente el período de tiempo de reacción es de manera preferida a lo sumo de 25, convenientemente de 0,01 hasta 25, ventajosamente de 0,015 hasta 10, de manera especialmente preferida de 0,03 hasta 2 minutos. De manera especialmente preferida, el período de tiempo de permanencia o respectivamente el período de tiempo de reacción se sitúa en el intervalo de 0,1 hasta 300 segundos, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 hasta 30 segundos. En el caso de unos períodos de tiempo de permanencia situados por debajo de 10 minutos, como reactor se emplea ventajosamente un reactor tubular. El período de tiempo de permanencia se refiere en este contexto al período de tiempo durante el cual la mezcla de reacción se convierte químicamente. En el presente caso, todos los componentes se presentan a la presión y a la temperatura de reacción, de tal manera que este período de tiempo se puede calcular a partir del tramo entre el punto de mezcladura y el punto de descompresión. El punto de descompresión es el punto en el que la mezcla se lleva desde la presión de reacción hasta una presión situada por debajo de 5 bares.

En las mezclas de reacción pueden estar contenidos, junto al agua, adicionalmente unos disolventes orgánicos, tales como p.ej. propanol, dioxano, tetrahidrofurano y metoxietanol.

Por añadidura, puede estar previsto que la conversión química de propanal con formaldehído en metacroleína de acuerdo con la etapa A) se efectúe preferiblemente en presencia de por lo menos 0,1 % en peso, de manera preferida de por lo menos 0,2 % en peso y de manera especialmente preferida de por lo menos 0,5 % en peso de metanol, referido a la formalina. A pesar de esas más altas concentraciones de metanol, debido a la conducción

conforme al invento de la reacción para la etapa B) subsiguiente se puede prescindir de una costosa separación de metanol en la etapa de la preparación de formalina y/o de la purificación de metacroleína.

Según una forma especial de realización, se pueden mezclar formaldehído y propanal, antes de llevar estos productos a la presión y/o temperatura de reacción.

La reacción se puede llevar a cabo como sigue: Una mezcla de propanal, una amina, formaldehído y convenientemente agua y/o un ácido y/o una base se mantiene durante el período de tiempo de reacción a la temperatura de reacción y la presión de reacción.

En una forma preferida de realización, se puede calentar una mezcla (convenientemente una mezcla equimolar) a base de formaldehído y propanal a la deseada temperatura de reacción a través de un intercambiador de calor y aportarla a un reactor tubular. En esta mezcla se puede inyectar junto a la entrada en el reactor una solución de catalizador (una solución de la amina secundaria y de un ácido, convenientemente en $H_2O$), la cual se calienta asimismo a la temperatura de reacción eventualmente a través de un intercambiador de calor. Entonces comienza la reacción fuertemente exotérmica y la mezcla de reacción se calienta adicionalmente. La presión, bajo la que transcurre la reacción, se mantiene de manera preferida por medio de una válvula de mantenimiento de la presión, que está situada junto a la salida del reactor, a unos valores tales que la mezcla de reacción siga siendo líquida, también a unas altas temperaturas, en el reactor durante el período de tiempo de reacción. Después de la conversión química, la mezcla de reacción puede ser descomprimida hasta la presión normal y puede ser elaborada. En el caso de la preparación de metacroleína a partir de propanal y formaldehído, la mezcla de reacción se aporta de manera preferida a una columna y allí se separa por arrastre con vapor de agua. La metacroleína abandona la columna por la cabeza en común con el agua. La mezcla se condensa y se separa por medio de un recipiente de separación de fases en una fase superior y una fase inferior. La fase superior contiene la metacroleína y se convierte químicamente en una esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B), en MMA. La fase inferior se compone predominantemente de agua. De manera preferida, para la eliminación de la metacroleína que todavía está disuelta en ella, ella puede ser devuelta otra vez, por lo menos parcialmente, a la columna.

La solución acuosa de catalizador se puede retirar por el sumidero de la columna en común con el agua que se ha formado en la reacción y el agua de la solución de formaldehído. Para la elaboración ulterior, cuando se emplee muy poca/o amina y/o ácido, y por ello ya no valga la pena realizar la devolución del catalizador, se puede desechar el líquido de colas del sumidero.

No obstante, en el caso de la presencia de unas mayores concentraciones de amina y/o ácido en el material evacuado del sumidero, también se puede separar el agua parcialmente por destilación, y la solución de catalizador se puede devolver otra vez al reactor. Además, es posible dividir el material evacuado del sumidero en dos corrientes parciales de tal manera que una corriente parcial lleve consigo precisamente la cantidad de agua que se había formado en la reacción y que se había introducido con las sustancias de partida. Esta corriente parcial se retira luego, y la porción restante se devuelve al reactor. El formaldehído y el propanal acuosos se pueden calentar previamente también por separado y se pueden conducir al reactor.

El propanal empleado para la preparación de metacroleína se puede obtener comercialmente a gran escala. De manera preferida, este compuesto se puede obtener mediante conversión química de etileno con monóxido de carbono (CO) e hidrógeno ($H_2$). La reacción de hidroformilación que se lleva a cabo en general para ello, se conoce de un modo general, remitiéndose para ello a la bibliografía clásica, por ejemplo, a la obra Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., OXO Process, y a la cita bibliográfica de Franke y colaboradores, Applied Hydroformylation, dx.doi.org/10.1021/cr3001803, Chem. Rev. 2012, 112, 5.675-5.732, incluyéndose estos documentos de patentes mediante referencia expresa a ellos en la presente solicitud para finalidades de divulgación.

En general, para esta reacción se emplean unos catalizadores. Entre los catalizadores preferidos se cuentan en particular unos compuestos que comprenden rodio, iridio, paladio y/o cobalto, prefiriéndose especialmente el rodio.

Según una forma especial de realización, para la catálisis se pueden emplear en particular unos compuestos complejos, que comprenden por lo menos un compuesto fosforado como ligando. Unos compuestos fosforados preferidos comprenden unos grupos aromáticos y por lo menos uno, de manera especialmente preferida dos, átomo(s) de fósforo. Entre los compuestos fosforados se cuentan en particular fosfinas, fosfitos, fosfinitos, fosfonitos. Ejemplos de fosfinas son trifenilfosfina, tris(p-tolil)fosfina, tris(m-tolil)fosfina, tris(o-tolil)fosfina, tris(p-metoxifenil)fosfina, tris(p-dimetilaminofenil)fosfina, triciclohexilfosfina, triciclopentilfosfina, trietilfosfina, tri-(1-naftil)fosfina, tribencilfosfina, tri-n-butilfosfina, tri-t-butilfosfina. Ejemplos de fosfitos son fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tri-n-propilo, fosfito de tri-i-propilo, fosfito de tri-n-butilo, fosfito de tri-i-butilo, fosfito de tri-t-butilo, fosfito de tris(2-etilhexilo), fosfito de trifenilo, fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), fosfito de tris(2-t-butil-4-metoxifenilo), fosfito de tris(2-t-butil-4-metilfenilo), fosfito de tris(p-cresilo). Ejemplos de fosfonitos son metildietoxifosfina, fenildimetoxifosfina, fenildifenoxifosfina, 2-fenoxi-2H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina y sus derivados, en los cuales los átomos de hidrógeno son reemplazados total o parcialmente por radicales alquilo y/o arilo o por átomos de halógenos. Unos habituales ligandos de fosfinito son difenil(fenoxi)fosfina y sus derivados difenil(metoxi)fosfina y difenil(etoxi)fosfina.

Unos catalizadores y ligandos para la hidroformilación se han expuesto por ejemplo en los documentos WO 2010/030339 A1, WO 2008/071508 A1, EP 982 314 B1, WO 2008/012128 A1, WO 2008/006633 A1, WO 2007/036424 A1, WO 2007/028660 A1, WO 2005/090276 A1, haciéndose referencia expresa a estos documentos para finalidades de divulgación, e incluyéndose los catalizadores y ligandos allí divulgados en esta solicitud de patente. En esos documentos de patentes se exponen también ciertas condiciones de reacción, que son recogidas asimismo en la presente solicitud.

Para la hidroformilación de eteno se emplean monóxido de carbono e hidrógeno usualmente en forma de una mezcla, el denominado gas de síntesis. La composición del gas de síntesis empleado para la hidroformilación puede variar en amplios intervalos. La relación molar de monóxido de carbono e hidrógeno es por regla general de 2:1 hasta 1:2, en particular aproximadamente de 45:55 hasta 50:50.

En el caso de la reacción de hidroformilación, la temperatura se sitúa en general en un intervalo de aproximadamente 50 hasta 200 °C, de manera preferida de aproximadamente 60 hasta 190 °C, en particular de aproximadamente 90 hasta 190 °C. La conversión química se lleva a cabo de manera preferida a una presión situada en el intervalo de aproximadamente 5 hasta 700 bares, de manera preferida de 10 hasta 200 bares, en particular de 15 hasta 60 bares. La presión de reacción puede variar en dependencia de la actividad del catalizador de hidroformilación empleado.

Unos apropiados equipos de reacción, que son resistentes a la presión, para realizar la hidroformilación son conocidos por un experto en la especialidad. Entre estos se cuentan los reactores generalmente usuales para las reacciones del tipo gas-líquido, tales como p.ej. reactores con circulación de gas, columnas de burbujas etc., que se pueden subdividir eventualmente mediante unas estructuras internas.

Otras realizaciones preferidas de una reacción de hidroformilación se han expuesto, entre otros, en el documento EP 1 294 668 B1, incluyéndose el contenido de este documento mediante referencia expresa a él en la presente solicitud.

Según una forma de realización especialmente preferida, la preparación de metacroleína a partir de propanal y formaldehído se puede efectuar en una reacción en tándem, obteniéndose el propanal mediante la conversión química de etileno, monóxido de carbono e hidrógeno, y siendo convertido químicamente él con formaldehído de manera inmediata. Este procedimiento ha sido descrito detalladamente por Deshpande y colaboradores, Biphasic catalysis for a selective oxo-Mannich tandem synthesis of methacrolein, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 211 (2004) 49-53, doi:10.1016/j.molcata.2003.10.010 y en el documento US 7.141.702 B2, incluyéndose estos documentos para finalidades de divulgación en la presente solicitud mediante referencia a ellos.

Etapa B)

Conforme al invento, la metacroleína obtenida en la etapa A) se convierte químicamente en MMA en una reacción de esterificación oxidativa directa.

Por el concepto de "una reacción de esterificación oxidativa directa" dentro del marco del presente invento se entiende un procedimiento, en el que se convierte químicamente metacroleína en MMA en presencia de metanol y un agente de oxidación, de manera preferida oxígeno, directamente, es decir sin la formación de grandes cantidades de ácido metacrílico.

En unos procedimientos, que son llevados a cabo por ejemplo por la entidad BASF, en contraposición a esto, en primer lugar se oxida metacroleína para dar ácido metacrílico, el cual se esterifica a continuación en otra etapa de reacción con metanol para dar MMA.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la entidad BASF, debido al metanol que está contenido en el formaldehído empleado para la estabilización o por el procedimiento de preparación, se pueden formar asimismo unas pequeñas cantidades de MMA durante la oxidación de metacroleína. Sin embargo, este MMA no se puede separar con respecto de la metacroleína devuelta con unos procedimientos de purificación baratos, y en general se descompone en las condiciones escogidas, de tal manera que el rendimiento final de MMA es disminuido por el metanol que está contenido en el formaldehído. Como solución de este problema, el formaldehído tiene que ser liberado costosamente del metanol. Alternativamente, el MMA, que está contenido en la composición prevista para la devolución, se puede separar ciertamente mediante una etapa de purificación, pero las dos soluciones están vinculadas, no obstante, con un gran gasto, en el que no vale la pena incurrir debido a las cantidades relativamente pequeñas de MMA obtenido.

En general, en el caso de la oxidación de metacroleína, en una reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) del procedimiento del presente invento resultan a lo sumo 30 % en peso, de manera preferida, a lo sumo 15 % en peso, de manera especialmente preferida a lo sumo 5 % en peso, de ácido metacrílico.

Una reacción de esterificación oxidativa se lleva a cabo con un agente de oxidación, empleándose para esto de manera preferida oxígeno ($O_2$). Por motivos de costos, se puede emplear de manera preferida un aire, que puede comprender diferentes proporciones de oxígeno, sin que este hecho sea crítico para el presente invento.

Además, para la realización de una reacción de acuerdo con la etapa B) se emplea por lo menos un catalizador de oxidación heterogéneo, que acelera selectivamente a la reacción de oxidación que se ha definido precedentemente de manera más detallada. Unos apropiados catalizadores son ampliamente conocidos en el mundo especializado y se han expuesto por ejemplo en los documentos EP 0 857 512 A1, EP 1 393 800 A1, EP 2 177 267 A1, y EP 2 210 664 A1, haciéndose referencia expresa a estos documentos para finalidades de divulgación, e incluyéndose en esta solicitud los catalizadores allí divulgados. En estos documentos se exponen también unas condiciones de reacción, que son recogidas asimismo en la presente solicitud.

De manera preferida, unos catalizadores de oxidación heterogéneos comprenden por lo menos un metal noble y/o por lo menos un óxido de metal. En el presente caso se prefieren unos catalizadores de oxidación, que comprenden oro y/o paladio y/o rutenio y/o rodio y/o plata. Se prefieren especialmente unos catalizadores que contienen oro y/o paladio.

Entre los catalizadores apropiados para la realización del presente procedimiento se cuentan, entre otros, unos catalizadores de paladio, que contienen de manera preferida paladio y plomo, y que se emplean en general sobre un soporte.

Además, un catalizador de paladio puede contener también por lo menos un compuesto, que se escoge entre el conjunto que se compone de un compuesto de metal alcalino y un compuesto de metal alcalino-térreo. Se prefiere, que un catalizador de paladio contenga de 0,01 hasta 30 % en peso, de manera más ventajosa de 0,01 hasta 5 % en peso de por lo menos un compuesto, que se escoge entre el conjunto que se compone de un compuesto de metal alcalino y un compuesto de metal alcalino-térreo.

La introducción del compuesto de metal alcalino y/o del compuesto de metal alcalino-térreo en el catalizador se puede llevar a cabo mediante un procedimiento, en el que un tal compuesto se añade a una solución, que contiene un compuesto de paladio y/o un compuesto de plomo, y un soporte es tratado con la solución, con lo cual el compuesto de metal alcalino y/o el compuesto de metal alcalino-térreo es/son absorbido(s) en el soporte o se adhiere(n) al soporte en común con el compuesto de paladio y/o el compuesto de plomo. Alternativamente a esto, un soporte, que contiene un compuesto de metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalino-térreo aplicado(s) sobre él, se puede emplear para la preparación de un catalizador. En lugar del empleo de un soporte, una solución que contiene un compuesto de metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalino-térreo se puede añadir a la mezcla de reacción en el caso de la conversión química de acuerdo con la etapa B).

En lo que respecta a la cantidad del paladio llevado por el soporte no existe ninguna limitación especial, no obstante la cantidad es de manera preferida de 0,1 hasta 20 % en peso, de manera más grandemente preferida de 1 hasta 10 % en peso, referida al peso del soporte. En lo que respecta a la cantidad del plomo llevado por el soporte no existe ninguna limitación, no obstante la cantidad es de manera preferida de 0,05 hasta 17 % en peso, de manera más grandemente preferida de 0,45 hasta 8,5 % en peso, referida al peso del soporte. La relación atómica del paladio al plomo se sitúa de manera preferida en el intervalo de 3:0,7 hasta 3:1,3, de manera más preferida en el intervalo de 3:0,9 hasta 3:1,1.

En el caso de los catalizadores de paladio precedentemente descritos es desventajoso el hecho de que el plomo, que está contenido usualmente, puede causar daños al medio ambiente, de tal manera que las aguas residuales tienen que ser tratadas de un modo costoso con el fin de separar los restos de plomo.

En una forma de realización alternativa se emplea para la esterificación oxidativa un catalizador que tiene unas cantidades lo más pequeñas que sean posibles de plomo. Después de esto, la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) se puede llevar a cabo mediando utilización de un catalizador, cuyo contenido de plomo es preferiblemente a lo sumo de 20 % en peso, de manera preferida a lo sumo de 10 % en peso, de manera particularmente preferida a lo sumo de 5 % en peso, de manera especialmente preferida a lo sumo de 2 % en peso y de manera muy especialmente preferida a lo sumo de 1 % en peso. Según una forma de realización especialmente preferida, en la etapa B) se emplea un catalizador que comprende preferiblemente a lo sumo 1,5 % en peso, de manera preferida a lo sumo 1 % en peso, de manera particularmente preferida a lo sumo 0,5 % en peso, de manera especialmente preferida a lo sumo 0,2 % en peso y de manera muy especialmente preferida a lo sumo 0,1 % en peso de plomo. Por lo demás, en la etapa B) se puede emplear un catalizador, que no comprende ninguna proporción medible de plomo.

Por añadidura, se puede prever que la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) se lleve a cabo mediando utilización de un catalizador, que contiene uno o varios metales, que se escogen entre el conjunto que se compone de oro y/o paladio y/o rutenio y/o rodio y/o plata. De manera preferida, estos metales se presentan como unos metales distribuidos ultrafinamente, es decir en forma de nanopartículas, que son aplicadas sobre un soporte. De manera preferida, las partículas metálicas tienen un diámetro promedio de partículas a lo sumo de 20

nm, de manera preferida a lo sumo de 10 nm, de manera especialmente preferida de 5 nm, refiriéndose este valor a un promedio numérico determinado mediante un TEM (acrónimo de "Transmission Electron Microscope" = microscopio electrónico de transmisión). El "diámetro promedio de partículas" de las partículas se calcula a partir del diámetro de 100 partículas, que se escogen entre 120 partículas, no siendo tomadas en cuenta las diez partículas más grandes ni las diez partículas más pequeñas de las 120 partículas.

Junto a las partículas de oro y/o paladio y/o rutenio y/o rodio y/o plata, un catalizador preferido puede comprender otros componentes catalíticamente activos. A los otros componentes catalíticamente activos pertenecen, entre otros, magnesio, escandio, itrio, lantano y otros lantanoides con los números atómicos 58 hasta 71, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, hierro, osmio, cobalto, iridio, níquel, platino, cobre, zinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, los cuales se pueden presentar en cada caso en forma metálica y/u oxidada (p.ej. como óxidos, hidróxidos o sales). Estos otros componentes catalíticamente activos se presentan en forma de unas partículas, que tienen de manera preferida un diámetro promedio de partículas a lo sumo de 20 nm, de manera preferida a lo sumo de 10 nm, de manera especialmente preferida a lo sumo de 5 nm. En el presente caso, las partículas de oro y/o paladio y/o rutenio y/o rodio y/o plata, y las partículas se pueden presentar sobre el soporte en común con otros componentes catalíticamente activos o por separado de ellos, en particular en una forma aleada o no aleada. De manera preferida, las partículas de oro y/o paladio y/o rutenio y/o rodio y/o plata comprenden los otros componentes catalíticamente activos.

La proporción de partículas catalíticamente activas del catalizador puede variar en amplios intervalos. De manera preferida, las proporciones de las partículas catalíticamente activas se sitúan en el intervalo de aproximadamente 0,01 hasta 20 partes en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,1 hasta 10 partes en peso, por 100 partes en peso del catalizador.

En caso de que el catalizador comprenda, junto a unas partículas de oro, otros elementos como componentes catalíticamente activos, la relación atómica del oro a la suma de los otros elementos se sitúa en el intervalo de 1:0,001-1:1.000, de manera preferida de 1:0,01-1:100, de manera particularmente preferida de 1:0.1-1:10 y de manera especialmente preferida de 1:0.2-1:5.

Por añadidura, se puede prever que la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) se lleve a cabo mediando utilización de un catalizador que contiene níquel. De manera preferida, los catalizadores que contienen níquel comprenden unas proporciones de un metal noble, de manera preferida de oro. De manera preferida, los catalizadores que contienen níquel comprenden un óxido de níquel, que se emplea en combinación con níquel, paladio, platino, rutenio, oro, plata y/o cobre. De manera preferida, la relación atómica de $NiO_x$ a ($NiO_x$ + X) se sitúa en el intervalo de 0,20 hasta 0,99, de manera preferida de 0,30 hasta 0,90 y de manera especialmente preferida de 0,50 hasta 0,90, escogiéndose el X entre níquel, paladio, platino, rutenio, oro, plata y/o cobre, prefiriéndose especialmente el oro. En el presente caso, en esta fórmula el $NiO_x$ se presenta como un óxido, mientras que el X se presenta en una forma metálica.

El óxido de níquel ($NiO_x$) se puede presentar por ejemplo como $Ni_2O$, NiO, $NiO_2$, $Ni_3O_4$ o $Ni_2O_3$.

El óxido de níquel y otros componentes, en particular los componentes metálicos, tales como níquel, paladio, platino, rutenio, oro, plata y/o cobre se pueden emplear en el presente caso preferiblemente como nanopartículas con un tamaño situado en el intervalo de 2 hasta 15 nm, de manera preferida de 2 hasta 10 nm y de manera especialmente preferida de 2 hasta 6 nm, refiriéndose este valor a la media numérica determinada mediante un TEM (Transmission Electron Microscope), tal como se ha definido detalladamente más arriba. Las nanopartículas se fijan de manera preferida sobre un soporte.

Los catalizadores precedentemente descritos se aplican en general sobre un soporte, pudiendo comprender estos soportes unos óxidos de metales (tales como p.ej. dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio u óxido de magnesio), unos óxidos mixtos (tales como dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de titanio-dióxido de silicio o dióxido de silicio-óxido de magnesio), unas zeolitas (tales como ZSM-5), unos silicatos mesoporosos (tales como MCM-41), unos minerales naturales (tales como una arcilla, una tierra de diatomeas o una piedra pomez), unos materiales de carbono (tales como p.ej. carbón activo o grafito). De manera preferida, se emplean unos soportes inorgánicos constituidos sobre la base de óxidos.

Es especialmente favorable la utilización de un soporte inorgánico constituido sobre la base de óxidos, que comprenden silicio, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio, lantano y otros lantanoides con los números atómicos 58 hasta 71, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, platino, paladio, cobre, plata, zinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y/o telurio.

Un soporte preferido constituido sobre la base de óxidos comprende un óxido de silicio como componente principal y uno o varios miembros del conjunto que se compone de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio, lantano y otros lantanoides con los números atómicos 58 hasta 71, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo,

molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata, zinc, cadmio, aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, antimonio y bismuto.

No existe ningún tipo de limitaciones en lo que respecta al procedimiento para la preparación de los soportes inorgánicos más arriba mencionados, constituidos sobre la base de óxidos, y se puede emplear cualquier conocido procedimiento de preparación. Unos ejemplos de ellos comprenden una impregnación, una precipitación concomitante, un intercambio de iones, una deposición química en fase gaseosa, una amasadura o una síntesis hidrotérmica.

De manera preferida, se emplea un soporte poroso. De manera especialmente preferida, la superficie específica (según el procedimiento BET) es por regla general de por lo menos 50 $m^2$/g, de manera preferida de por lo menos 100 $m^2$/g.

El procedimiento para la carga del soporte con los componentes catalíticamente activos no está sometido a ninguna restricción especial. Entre otros, se adecuan una precipitación concomitante, una precipitación por deposición, una impregnación o una deposición química desde la fase de vapor.

Los catalizadores precedentemente expuestos, que están constituidos sobre la base de oro y/u óxido de níquel, son preferidos con respecto a los catalizadores de paladio. De manera preferida, los catalizadores que contienen níquel y oro se pueden estructurar exentos de plomo.

De manera preferida, se puede prever que el contenido de agua de la mezcla de reacción empleada en la etapa B) para la esterificación oxidativa sea de manera preferida a lo sumo de 10 % en peso y preferiblemente a lo sumo de 5 % en peso.

Estas bajas proporciones de agua se pueden conseguir opcionalmente mediante el empleo de un separador de fases, pudiendo variar el contenido de agua de la fase de metacroleína de una manera condicionada por la temperatura. De manera preferida, la mezcla de reacción obtenida después de la conversión química de formaldehído con propanal se enfría conforme a ello a una temperatura, a la que el contenido de agua en la fase de metacroleína es ajustado a los mencionados valores. De manera preferida, la temperatura se puede ajustar en el separador de fases a unos valores entre 0 y 50 °C, de manera preferida entre 5 y 30 °C y de manera especialmente preferida entre 10 y 25 °C. Una separación del agua es necesaria, no obstante, sólo en el caso de unos contenidos de agua especialmente altos, de más que 10 % en peso, por cuanto que se puede realizar un aumento manifiesto del rendimiento de espacio-tiempo. En el caso de unos contenidos de agua de más que 5 %, mediante la separación del agua hasta un contenido situado por debajo de 5 % en peso se puede realizar un ligero aumento del rendimiento del metacrilato de metilo.

Sorprendentemente, se comprobó que también con un contenido residual de eductos o productos secundarios procedentes de la etapa de procedimiento A), en contraposición a los prejuicios existentes dentro del estado de la técnica, se pueden realizar unos altos rendimientos de espacio-tiempo de metacrilato de metilo. Así, ciertamente el propanal, el formaldehído y la metacroleína dimérica se convierten químicamente en el propionato de metilo, el formiato de metilo y el éster metílico de la metacroleína dimérica oxidada. No obstante, estos componentes perturban al proceso global solamente en lo que se refiere a esta formación de productos secundarios. Por consiguiente, el rendimiento total de MMA es sorprendentemente muy alto y los mencionados productos secundarios se pueden separar fácilmente al realizar la elaboración del MMA.

También se prefiere que el contenido de metacroleína en la mezcla de reacción empleada en la etapa B) para la esterificación oxidativa sea por lo menos de 5, de manera preferida por lo menos de 15 y de manera especialmente preferida por lo menos de 25 % en peso.

Por añadidura, se puede prever que la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) se efectúe de manera preferida con una relación molar de metanol a metacroleína situada en el intervalo de 1:1 hasta 50:1, de manera particularmente preferida de 1,5:1 hasta 25:1 y de manera especialmente preferida de 2:1 hasta 10:1.

La cantidad del catalizador que se ha de emplear varía en dependencia de la composición de la mezcla alimentada y del catalizador, de las condiciones de reacción, de los tipos de reacción y similares. Cuando el catalizador se emplea en forma de una suspensión, se prefiere emplear el catalizador en una cantidad de 0,01 hasta 0,5 kg/l de la solución del sistema de reacción.

La reacción de esterificación oxidativa se puede llevar a cabo con cualquier habitual tipo de reacción, tal como mediante una reacción en fase líquida o una reacción en lecho en corrimiento. Por ejemplo, se puede emplear cualquier reactor conocido, tal como p.ej. un reactor de columna de burbujas, un reactor tubular con circulación de aire o un reactor con mecanismo agitador.

La presión a la que se lleva a cabo esta conversión química puede variar en un amplio intervalo. Se pueden alcanzar unas sorprendentes ventajas mediante una presión de reacción situada en el intervalo de 2 hasta 100 bares,

preferiblemente de 3 hasta 80 bares, más preferiblemente de 4 hasta 50 bares y de manera especialmente preferida de 5 hasta 20 bares.

Se prefiere mantener el sistema de reacción a un valor del pH de 5 hasta 9, de manera especialmente preferida de 6,5 hasta 8, mediante adición de por lo menos un compuesto básico, que se escoge preferiblemente entre el conjunto que se compone de un compuesto de metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalino-térreo, tal como un óxido, hidróxido, carbonato, carboxilato y similares.

La reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) se puede efectuar a una temperatura situada en el intervalo de manera preferida de 10 °C hasta 200 °C, de manera particularmente preferida de 40 hasta 150 °C y de manera especialmente preferida de 60 hasta 120 °C.

El período de tiempo de reacción o el período de tiempo de permanencia varía en dependencia de otras condiciones de reacción; así, él se sitúa, no obstante, preferiblemente en el intervalo de 10 minutos hasta 48 horas, de manera preferida de 30 minutos hasta 24 horas y de manera especialmente preferida de 45 hasta 2 horas.

Otras menciones acerca de la realización de una reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) para la síntesis de MMA se encuentran, entre otros, en los documentos US 4.249.019 o DE 3018071A1.

Mediante la esterificación oxidativa en las condiciones precedentemente mencionadas se obtiene una mezcla de reacción, que contiene MMA como el producto principal de la reacción. Adicionalmente al MMA, la mezcla de reacción obtenida contiene como productos secundarios también la metacroleína que no se ha convertido químicamente y el metanol que no se ha convertido químicamente, y unas pequeñas cantidades de agua y ácido metacrílico. La mezcla de reacción contiene además de ello unas trazas de otros productos secundarios, que comprenden la dimetacroleína y similares.

El producto de reacción obtenido en la etapa B) se puede elaborar de un modo conocido, con el fin de obtener un MMA puro. Así, la mezcla de reacción convertida químicamente, que se obtiene mediante la esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B), se puede elaborar en primer lugar mediante una destilación.

Según una forma de realización preferida, la mezcla de reacción se puede introducir en una torre de destilación, siendo introducida ella preferiblemente en la parte central de la misma: En general, una mezcla azeótropa de metacroleína y metanol se puede separar por destilación por la cabeza.

Desde el sumidero de la torre de destilación se obtiene una mezcla, que contiene MMA líquido, metanol, agua y otros productos secundarios. Esta mezcla líquida se purifica mediante un procedimiento habitual. En general, en esta unidad de purificación puede(n) estar contenida(s) por lo menos una, de manera preferida dos o más, destiladora(s) para la separación de los compuestos de alto punto de ebullición y de los de bajo punto de ebullición.

En el presente invento no existe ninguna limitación en lo que respecta al tipo de la torre de destilación, que se emplea de manera preferida, con el fin de elaborar la mezcla de reacción obtenida mediante la esterificación oxidativa, y se puede emplear cualquier habitual torre de destilación arbitraria, tal como una columna de platos o una columna con empaquetadura.

Sin embargo, puesto que la metacroleína, el MMA y el ácido metacrílico, que se introducen en la torre de destilación, son unos compuestos fácilmente polimerizables, se prefiere emplear una destiladora con una estructura, en la que ya no se presenta ninguna obstrucción con productos de polimerización y/o los productos de polimerización pueden ser eliminados fácilmente. Unos ejemplos específicos de torres de destilación comprenden unas columnas de platos, que están provistas de platos perforados, platos en cascadas, platos del tipo de turborrejillas, platos estriados o similares, y unas columnas con empaquetaduras, que están empaquetadas con materiales de empaquetadura regularmente (tales como p.ej. Mellapak de la entidad Sulzer) o irregularmente (tales como p.ej. Raschig Superring de la entidad Raschig).

En el procedimiento conforme al invento, la temperatura de destilación apropiada en la torre de destilación, que se emplea de manera preferida, con el fin de elaborar la mezcla de reacción obtenida mediante la esterificación oxidativa, varía en dependencia de la presión de destilación, de la composición del líquido en la torre de destilación, del número de platos en la torre de destilación y similares. Sin embargo, con el fin de restringir a un mínimo la formación de los productos de polimerización precedentemente mencionados y la formación de unos compuestos de alto punto de ebullición, que constituyen una pérdida de rendimiento en metacroleína o MMA, se prefiere que la temperatura de destilación sea lo más pequeña posible. Sin embargo, cuando se escoge muy pequeña la temperatura de destilación, pueden presentarse ciertas desventajas. A éstas pertenece, por ejemplo, la de que se tiene que escoger pequeña también la presión de destilación. Por ello puede ser necesario emplear la torre de destilación con un tamaño desfavorablemente grande. Además, puede hacerse necesario el empleo de un agente refrigerante para la concentración de la fase gaseosa en la parte superior de la torre de destilación. De manera preferida, la temperatura de destilación o la temperatura del líquido en la columna se sitúa en el intervalo de 20 a

100 °C, de manera especialmente preferida de 40 a 85 °C. La presión de destilación se establece a partir de esta temperatura.

Tal como se ha mencionado precedentemente, en una torre de destilación se pueden introducir la metacroleína, el MMA y eventualmente otros productos secundarios polimerizables, por ejemplo el ácido metacrílico, con el fin de separar el producto de reacción de la esterificación oxidativa en unas mezclas a base de metanol/metacroleína y de MMA/agua.

Debido a la polimerizabilidad se prefiere añadir al proceso uno o varios inhibidores de la polimerización. Unos inhibidores de la polimerización, tales como por ejemplo hidroquinonas, hidroquinona-éteres, tales como hidroquinona-monometiléter o di-terc.-butil-pirocatequina, fenotiazina, N,N'-(difenil)-p-fenilendiamina, 4 hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, p-fenilendiamina, azul de metileno o unos fenoles impedidos estéricamente, son conocidos en el mundo especializado. Estos compuestos se pueden emplear individualmente o en forma de mezclas y en general son obtenibles comercialmente. El efecto de los estabilizadores consiste en la mayoría de los casos en que ellos actúan como capturadores de radicales para los radicales libres que se presentan en el caso de la polimerización. Para más detalles se remite a la habitual bibliografía especializada, en particular a la obra Römpp-Lexikon Chemie; Coordinador de edición: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10ª edición (1996); palabra clave "Antioxidantien" y a los citas bibliográficas mencionadas en ella.

De manera preferida, como inhibidor de la polimerización se emplean en particular fenoles. En el caso de la utilización del hidroquinona-monometiléter se pueden conseguir unas ventajas especialmente sorprendentes. La proporción de los inhibidores a solas o como una mezcla puede ser en general de 0,001 - 0,5 % en peso, referida al peso de la composición global.

De manera preferida, las etapas A) y B) se llevan a cabo en un procedimiento continuo. En el presente caso, a lo largo de un período de tiempo arbitrario los eductos se aportan duradera y constantemente a la instalación para la realización de un procedimiento de acuerdo con el presente invento, y los productos se retiran de la instalación. Este período de tiempo puede ser interrumpido, sin embargo, por unas tareas de mantenimiento y reparación.

Por añadidura, se puede prever que el volumen del reactor en la etapa A) sea menor que el volumen del reactor en la etapa B). El volumen del reactor se refiere en el presente caso a los volúmenes en la etapa A) y en la etapa B), en las que los eductos empleados se convierten químicamente en los productos en una fase líquida bajo la presión elevada de la respectiva reacción.

Ventajosamente, la relación del volumen del reactor en la etapa A) al volumen del reactor en la etapa B) se sitúa en el intervalo de 1:1.000 hasta 1:100, de manera preferida en el intervalo de 1.800 hasta 1:200 y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1:50 hasta 1:300

Unos típicos volúmenes de los reactores de una instalación de producción que se hace funcionar continuamente pueden ser, por ejemplo para la etapa A), un reactor (de haz) tubular con 0,1 hasta 0,5 $m^3$, y para la etapa B), un reactor (de haz) tubular con 10 hasta 15 $m^3$, o un recipiente con sistema de agitación que se hace funcionar continuamente con un contenido de 50 hasta 100 $m^3$, sin que estos datos deban significar una restricción.

Sorprendentemente, mediante el presente procedimiento, en comparación con unos procedimientos convencionales, en los que se oxidan unos compuestos eslabones de C4, por ejemplo el isobutileno, se consigue disminuir manifiestamente el volumen que ha de ser comprimido, en particular el del gas.

En el caso del procedimiento conforme al invento, que se compone de la combinación de las etapas de reacción A) y B), en ninguna de las etapas de reacción individuales es obligatoriamente necesario aportar a la mezcla de reacción, un agua adicional es decir un agua que no esté ya contenida en los reaccionantes. Este hecho constituye una ventaja decisiva en comparación con el estado de la técnica, puesto que un agua aportada adicionalmente aumenta las corrientes de reacción y por consiguiente aumenta también los equipos requeridos, y por regla general tiene que ser separada otra vez de los productos finales deseados, lo que significa un gasto energético adicional y unos costos adicionales. Por consiguiente, en el caso del procedimiento conforme al invento, los volúmenes de reacción y las corrientes se pueden mantener pequeños/as.

El procedimiento de la entidad Asahi de acuerdo con los documentos US 5.969.178 y US 7.012.039 requiere, por ejemplo durante la oxidación en fase gaseosa del componente de $C_4$, la adición y la subsiguiente separación renovada de unas cantidades de agua superiores a las estequiométricas. También los procedimientos conocidos hasta ahora, en los que se prepara metacroleína partiendo de etileno pasando por el aldehído propiónico, y se oxida a ésta luego para dar ácido metacrílico y se esterifica ulteriormente para dar MMA, en el caso de la oxidación en fase gaseosa de la metacroleína para dar ácido metacrílico, requieren la adición de unas cantidades de agua superiores a las estequiométricas, con el fin de garantizar duraderamente la actividad del catalizador de oxidación.

En el caso del procedimiento conforme al invento, que se compone de la combinación de las etapas de reacción A) y B), por lo tanto, la cantidad total del agua añadida por separado durante la realización de la reacción no es mayor

que 100 % en moles, de manera preferida es de 50 % en moles, de manera especialmente preferida es de 30 % en moles y de manera todavía más preferida no es mayor que 10 % en moles, en cada caso referida a la metacroleína. En una forma de realización especialmente ventajosa del procedimiento conforme al invento, en ninguna de las etapas de reacción A) y B) se añade agua por separado a la mezcla de reacción durante la realización de la reacción. El agua de reacción y la adición de agua para las etapas de elaboración se excluyen en cada caso de esto.

La Fig. 1 muestra a modo de ejemplo una representación esquemática del procedimiento conforme al invento, sin que de este modo deba de efectuarse una limitación del invento.

El formaldehído (FA) y el propanal (PA) se aportan al reactor 1 en forma mezclada previamente o de manera individual, y la base orgánica (OB) y el catalizador ácido (S) se aportan asimismo en forma mezclada previamente o de manera individual. Después de haberse efectuado la condensación aldólica y la separación del catalizador, se aísla la metacroleína (MAL). El catalizador se puede aportar al reactor a través de una corriente (1). La MAL y el metanol (MeOH) se aportan al reactor de esterificación oxidativa (reactor DOE). Éste se alimenta con un gas que contiene oxígeno ($O_2$). La MAL que no se ha convertido químicamente se separa desde el reactor de esterificación como un azeótropo de MAL y metanol en una separación de MMA/agua - MAL/MeOH, y se devuelve al reactor DOE a través de la corriente (2). Después de esto se efectúa una separación de MMA/agua y otra purificación del MMA en bruto.

En la Fig. 2 se muestra una posible instalación para la conversión química de formaldehído con propanal en metacroleína (etapa A). La formalina acuosa (101) se mezcla con el aldehído propiónico (102) y se conduce al calentador previo (11) como una corriente (103). Se mezclan la dimetilamina (una solución acuosa al 40 %) (104) y el ácido acético (105) y se conducen al calentador previo (12) como una corriente (106). El funcionamiento de los calentadores previos (11) y (12) es opcional. La mezcla de los materiales evacuados de (11) y (12) se aporta al reactor tubular (13) como una corriente (107). El reactor tubular (13) se calienta a la temperatura de reacción mediante un baño de aceite. Después de haber pasado por el reactor tubular, la mezcla (108) se descomprime en la válvula (14) y se aporta a la columna (15). El material evacuado del sumidero de la columna se divide (50/50), una parte se devuelve al reactor (13) a través de la corriente (107), y la otra parte se evacúa como una corriente de aguas residuales (112). La corriente que se ha obtenido en la cabeza de la columna se licua en el condensador (16) y se aporta como una corriente (109) al separador de fases (17). En éste se retira una fase rica en metacroleína (111) como producto hacia la parte de la instalación de "esterificación oxidativa directa" de acuerdo con la Fig. 3, pudiéndose efectuar opcionalmente una desecación de la corriente (111) mediante una destilación azeótropa (no mostrada). El material acuoso evacuado del separador de fases (17) se devuelve a la columna (15) como una corriente (110).

En la Fig. 3 se representa un posible dispositivo para la producción de MMA a partir de MAL, que es apropiado para la realización de la esterificación oxidativa directa (etapa B). El metanol se aporta a la conducción (111) a través de la conducción de aportación (200), a través de la cual se retira metacroleína desde la etapa A) del proceso. A través de la conducción de aportación (202) se introduce aire (o una mezcla gaseosa que contiene oxígeno) en el reactor (21), que contiene un catalizador apropiado para la esterificación oxidativa directa, así como a través de la conducción de aportación (203) se introduce una composición básica, que comprende de manera preferida metanol y NaOH, para el ajuste del valor del pH. Los equipos auxiliares, tales como unas bombas, unos elementos de calefacción, unos intercambiadores de calor y unos condensadores, no se han representado en la Fig. 3. Eventualmente, también se pueden utilizar varios reactores (21) conectados en serie (no mostrados).

Desde el reactor (21) se evacuan los gases de escape a través de la conducción (204) pasando por el dispositivo de lavado de gases de escape, condensándose metanol, MMA y metacroleína por lo menos parcialmente en uno o varios condensadores y pudiendo éstos ser devueltos al reactor (21) (no mostrado).

La mezcla de reacción obtenida en el reactor (21) se introduce en la columna de destilación (22) a través de la conducción (205), devolviéndose metacroleína (o una mezcla que contiene metacroleína) al reactor (21) a través de la conducción (206). Los gases y otros componentes de bajo punto de ebullición se pueden separar por la cabeza de la columna de destilación (22) desde la mezcla de reacción, y se pueden aportar al gas de escape a través de la conducción (207). La composición retirada desde el sumidero de la columna de destilación (22) a través de la conducción (209) comprende en lo esencial un MMA, que puede contener metanol, ácido metacrílico, metacrilato de sodio y otros componentes.

Desde un recipiente de reserva, a través de la conducción de aportación (208) se puede aportar un ácido o una mezcla que contiene un ácido, por ejemplo un ácido sulfúrico acuoso, a la conducción (209). La mezcla obtenida de esta manera se aporta a una instalación de separación de agua/aceite (23), que puede contener por ejemplo una centrifugadora, y se separa en una fase acuosa y una fase orgánica. A este sitio se pueden conectar en paralelo varias instalaciones análogas de separación de agua/aceite, de tal manera que éstas se puedan hacer funcionar alternativamente en caso necesario (no mostrado). La fase acuosa de la instalación de separación (23) se puede aportar a un tratamiento de aguas residuales a través de la conducción (210), mientras que la fase orgánica se aporta a través de la conducción (211) a la columna de destilación (24) para la separación de los componentes de alto punto de ebullición, p.ej. el ácido metacrílico, para realizar el subsiguiente tratamiento posterior. El MMA en

bruto se saca desde la cabeza de la columna (24) a través de la conducción (213) y se aporta a la columna (25). Los componentes de bajo punto de ebullición (tales como p.ej. metanol y metacroleína) se pueden sacar desde la cabeza de esta columna a través de la conducción (215) y se pueden devolver al reactor (21) a través de la conducción (218), una parte de esto se puede retirar y aportar a la corriente de gases de escape (204). Desde el sumidero de la columna (25) se puede retirar a través de la conducción (214) un MMA purificado y éste se puede aportar a la última columna para la purificación del MMA (26). El MMA puro se retira por la cabeza de la columna a través de la conducción (217), mientras que los restantes componentes de más alto punto de ebullición se pueden retirar desde el sumidero de la columna a través de la conducción (216) para el ulterior tratamiento posterior o para la devolución delante de la columna (24) (no mostrada).

**Lista de signos de referencia**

**Fig. 1**

| | |
|---|---|
| OB | base orgánica |
| S | ácido |
| MeOH | metanol |
| $O_2$ | gas que contiene oxígeno |
| MMA | metacrilato de metilo |
| FA | formalina (una solución acuosa de formaldehído) |
| PA | propanal |
| MAL | metacroleína |
| DOE | esterificación oxidativa directa |
| ① | devolución del catalizador |
| ② | devolución de metacroleína/metanol |

**Fig. 2**

| | |
|---|---|
| FOL | formalina (una solución acuosa de formaldehído) |
| PA | propanal |
| DMA | una solución acuosa de dimetilamina |
| AcOH | ácido acético |
| MAL | metacroleína |
| 11 | intercambiador de calor (calentador previo) |
| 12 | intercambiador de calor (calentador previo) |
| 13 | reactor (reactor tubular) |
| 14 | válvula de mantenimiento de la presión |
| 15 | columna de destilación de MAL |
| 16 | condensador |
| 17 | separador de fases |
| 101 | conducción de formalina acuosa |
| 102 | conducción de propanal |
| 103 | conducción al intercambiador de calor |
| 104 | conducción de dimetilamina (una solución acuosa al 40 %) |
| 105 | conducción de ácido acético |
| 106 | conducción al intercambiador de calor |
| 107 | conducción al reactor |
| 108 | conducción de la mezcla de productos a la columna |
| 109 | conducción de material condensado |
| 110 | corriente de retorno a la columna |
| 111 | MAL para la etapa B) |
| 112 | conducción a las aguas residuales |
| 113 | devolución del material evacuado del sumidero |

**Fig. 3**

| | |
|---|---|
| MAL | metacroleína |
| MeOH | metanol |
| $O_2$ | gas que contiene oxígeno |
| MMA | metacrilato de metilo |
| 21 | reactor |
| 22 | separación de MAL |
| 23 | separación de agua/aceite |
| 24 | separación de los compuestos de alto punto de ebullición |
| 25 | separación de los compuestos de bajo punto de ebullición |
| 26 | purificación fina de MMA |
| 111 | MAL procedente de la etapa A) |
| 200 | conducción de aportación de metanol |
| 201 | conducción de aportación de MAL/metanol |

202 conducción de aportación de un gas que contiene oxígeno
203 conducción de aportación de la composición básica
204 corriente de gases de escape
205 corriente de productos hacia la columna 22
206 devolución de MAL
207 corriente de gases de escape
208 conducción de aportación de ácido
209 corriente de productos para la separación de agua/aceite
210 conducción de evacuación de la fase acuosa
211 corriente de productos hacia la columna 24
212 conducción de evacuación de los compuestos de alto punto de ebullición
213 corriente de productos hacia la columna 25
214 corriente de productos hacia la columna 26
215 conducción de evacuación de los compuestos de bajo punto de ebullición
216 material evacuado del sumidero
217 conducción de MMA puro
218 devolución de los compuestos de bajo punto de ebullición

Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar más detalladamente unas formas de realización preferidas del presente invento, sin que esto sirva para restringir el invento.

Ejemplo 1

En una instalación correspondiente a la Fig. 2, el propanal (PA) se convierte químicamente de manera continua con formaldehído mediando utilización de dimetilamina (DMA y ácido acético (AcOH). 251 g/h de PA y 349 g/h de una solución de formalina al 37 por ciento se mezclan previamente de manera homogénea (relación molar 1:1). 18,7 g/h de una solución de catalizador con 24,8 % de dimetilamina y 37,9 % de ácido acético se desplazan al calentador previo 12. Las dos corrientes se calientan a una temperatura de 170°C antes de ser reunidas. Las corrientes calentadas previamente se reúnen en un mezclador en T, que está unido directamente con un reactor tubular de circulación (tubo de 1/16 pulgadas con una longitud de 4,2 m). La regulación termostática del reactor se efectúa con un baño de aceite, que se hace funcionar a 180°C, el período de tiempo de permanencia es de 10 s, la presión en el reactor tubular es de 70 bares. Detrás del reactor tubular, la mezcla se descomprime en la válvula (14) y se aporta a la columna (15). 335 g/h del material evacuado del sumidero se devuelven al reactor (13), 370 g/h del material evacuado del sumidero se evacuan como aguas residuales. Después de la licuación de la corriente de cabeza en el condensador (16) y de la separación de fases en (17), se retira una fase rica en metacroleína con un contenido de metacroleína de 96,5 % como un producto (111), y el material acuoso evacuado del separador de fases se devuelve a la columna (15). El grado de conversión es de 99,9% y el rendimiento es de 98,1 %, referido al aldehído propiónico. La metacroleína empleada en los Ejemplos 2 hasta 4 tenía un contenido residual de agua de 1,7 % en peso.

Ejemplo 2

El catalizador 1 (0,9% de Au-1, 1% de NiO sobre $SiO_2$-$Al_2O_3$-MgO) se preparó análogamente al Ejemplo 1 del documento EP 2 210 664 A1. Una solución de 375 g de nitrato de aluminio nonahidrato, 256 g de nitrato de magnesio hexahidrato y 54 g de ácido nítrico al 60 % en 500 ml de agua se añadieron gota a gota a 15 °C a 2 kg de una solución de sol de sílice con un tamaño de partículas de 10-20 nm, (Nissan Chemical Industries, Snowdex N-30, 30 % en peso de $SiO_2$). La mezcla se agitó durante 24 horas a 250 °C, después de ello se enfrió a la temperatura ambiente, se secó por atomización (130 °C) y se calcinó (300 - 600 °C, en total durante 10 horas). 30 g de este soporte de $SiO_2$-$Al_2O_3$-MgO se suspendieron en 100 ml de agua y se calentaron a 90 °C. Esta suspensión se añadió después de 15 min a 90 °C a una solución de 1,64 g de nitrato de níquel hexahidrato y 530 mg de ácido cloroáurico ($HAuCl_4$) en 100 ml de agua. Después de haber agitado durante otros 30 min a 90 °C, se enfrió y el material sólido se separó, a continuación se agitó todavía tres veces con 100 ml de agua fresca, en cada caso durante 5 minutos a 20 °C, y se separó por filtración. El catalizador se secó a 105 °C en el transcurso de 10 horas y se calcinó a 450 °C en el transcurso de 5 horas al aire. El polvo de color violeta así obtenido contenía según el análisis de ICP 1,1% de Ni y 0,9% de Au. El tamaño promedio de partículas de las nanopartículas de oro (en TEM) fue de menos que 5 nm.

Una mezcla de 0,67 g de metacroleína (procedente del Ejemplo 1), 5,65 g de metanol y 504 mg del catalizador de Au 1 se agitaron en un autoclave por debajo de 11 bares de una mezcla gaseosa de $O_2/N_2$ (7 % en volumen de $O_2$) a 80 °C en el transcurso de 2 horas, a continuación se enfrió, se filtró y se analizó mediante una GC (cromatografía de gases). El grado de conversión del MAL fue de 98,4%, el rendimiento en MMA fue de 94,8%, la selectividad para MMA fue de 96,3% y el rendimiento de espacio-tiempo fue de 9,3 moles de MMA/kg de cat.-h.

Ejemplo 3

El catalizador 2 (1% de Au - 5% de ZnO - 5% de MgO sobre $SiO_2$) se preparó análogamente al Ejemplo 1-6 del documento EP1393800A1. 89 g de un soporte de $SiO_2$ accesible comercialmente (Cariact Q-10, 75-150 µm, de Fuji Silisia) se impregnaron con una solución de 18,3 g de nitrato de zinc hexahidrato y de 12,8 g de nitrato de magnesio hexahidrato en 90 ml de agua, se secó a 120 °C en el transcurso de 12 horas y luego se calcinó a 600 °C en el transcurso de 4 horas. En 300 ml de una solución de $HAuCl_4$ 20 mmol/l se ajustó a 70°C un pH = 7 con una solución de NaOH 0,5 M, y el soporte de $SiO_2$-ZnO-MgO precedentemente preparado se añadió a esta temperatura mediando agitación. Después de haber agitado ulteriormente durante una hora a 70 °C, se enfrió, se filtró y el catalizador se agitó todavía tres veces con 400 ml de agua fresca en cada caso durante 5 minutos a 20 °C. Después de haber secado durante 10 horas a 100 °C, se calcinó en el transcurso de 3 horas a 400 °C al aire. El polvo de color violeta así obtenido contenía según el análisis de ICP 1,5% de Au. El tamaño promedio de partículas de las nanopartículas de oro fue de menos que 5 nm.

Una mezcla de 0,60 g de metacroleína (procedente del Ejemplo 1), de 5,76 g de metanol y de 300 mg del catalizador 2 se agitó en un autoclave por debajo de 11 bares de una mezcla gaseosa de $O_2/N_2$ (7 % en volumen de $O_2$) a 80 °C en el transcurso de 2 horas, a continuación se enfrió, se filtró y se analizó mediante una GC. El grado de conversión del MAL fue de 85,5%, el rendimiento en MMA fue de 83,4%, la selectividad para MMA fue de 97,5% y el rendimiento de espacio-tiempo fue de 14,0 moles de MMA/kg de cat.-h.

Ejemplo 4

El catalizador 3 (1,5% de Au - 5% de $La_2O_3$ - 5% de MgO sobre $SiO_2$) se preparó análogamente al Ejemplo 1-7 del documento EP1393800A1. 88,5 g de un soporte de $SiO_2$ accesible comercialmente (Cariact Q-10, 75-150 µm, de Fuji Silisia) se impregnaron con una solución de 13,3 g de nitrato de lantano hexahidrato y de 12,8 g de nitrato de magnesio hexahidrato en 90 ml de agua, a continuación se secó a 120 °C en el transcurso de 12 horas y luego se calcinó a 600 °C en el transcurso de 4 horas. En 450 ml de una solución de HAuCl4 20 mmol/l se ajustó a 70°C un pH = 7 con una solución de NaOH 0,5 M, y el soporte de $SiO_2$- $La_2O_3$ precedentemente preparado se añadió a esta temperatura mediando agitación. Después de haber agitado ulteriormente durante una hora a 70 °C, se enfrió, se filtró y el catalizador se agitó todavía tres veces con 400 ml de agua fresca en cada caso durante 5 minutos a 20 °C. Después de haber secado durante 10 horas a 100 °C, se calcinó en el transcurso de 3 horas a 400 °C al aire. El polvo de color violeta obtenido contenía según el análisis de ICP 1,5% de Au. El tamaño promedio de partículas de las nanopartículas de oro fue de menos que 5 nm.

Una solución de metacroleína al 42,9 % (procedente del Ejemplo 1) en metanol se aportó con un caudal de 420 g/h continuamente a un reactor del tipo de un recipiente con sistema de agitación con una capacidad de 2,5 l, agitado mecánicamente, provisto de un separador del catalizador, en el que se dispusieron previamente 255 g del catalizador 3. El pH de la mezcla de reacción se mantuvo a un valor de aprox. 7 mediante adición de una solución de NaOH en metanol (1-4 % en peso), con un caudal de 40 g/h. A 5 bares y 80 °C se aportó continuamente al reactor tanta cantidad de aire que la proporción restante de oxígeno en el gas de escape fuese de aprox. 4 % en volumen de $O_2$. La mezcla de productos retirada continuamente se analizó mediante una GC. 50 h después del comienzo del proceso, el grado de conversión de metacroleína fue de 78,5 %, el rendimiento en MMA fue de 76,5 %, la selectividad para MMA fue de 97,4% y el rendimiento de espacio-tiempo fue de 9,8 moles de MMA/kg de cat.-h. La mezcla de reacción obtenida en el reactor (21) se introdujo en la columna de destilación (22) (de 45 escalones, diámetro 15 cm, altura 6 m) junto al $30^o$ escalón (desde arriba). La temperatura del sumidero fue de 84 °C y la temperatura de la cabeza fue de 31 °C. La mezcla de metacroleína/metanol se retiró junto al escalón 5 (desde arriba) y se devolvió al reactor (21). La composición retirada desde el sumidero de la columna de destilación (22) con un caudal de 500 g/h, se componía de MMA, que contenía adicionalmente metanol, ácido metacrílico, metacrilato de sodio y otros componentes. Desde un recipiente de reserva se aportó a esta corriente (conducción 209) continuamente tanta cantidad de ácido sulfúrico acuoso al 10 % que el valor de pH de la mezcla resultante fuese de 2. La mezcla obtenida de esta manera se separó en la instalación de separación de agua/aceite (23) mediante una centrifugadora. La fase orgánica se aportó a la columna de destilación (24) (de 30 escalones, diámetro 10 cm, altura 5 m) con un caudal de 375 g/h junto al $20^o$ escalón (desde arriba). Esta columna se hizo funcionar a 150 mm de Hg, siendo la temperatura del sumidero de 70 y la temperatura de la cabeza de 45 °C. El MMA en bruto se retiró con un caudal de 288 g/h desde la cabeza de la columna (24) y la columna (25) (de 30 escalones, diámetro 10 cm, altura 5 m) se aportó junto al $10^o$ escalón (desde arriba). La columna (25) se hizo funcionar a 250 mm de Hg, siendo la temperatura del sumidero de 80 y la temperatura de la cabeza de 50 °C. Desde el sumidero de la columna (25) se retiró el MMA purificado con un caudal de 281 g/h y se aportó a la columna (26) (de 70 escalones, diámetro 10 cm, altura 5 m) junto al $35^o$ escalón (desde arriba). La columna (26) se hizo funcionar a 140 mm de Hg, siendo la temperatura del sumidero de 80 y la temperatura de la cabeza de 55 °C. El MMA puro se retiró con un caudal de 250 g/h desde la cabeza de la columna (26). El rendimiento total en metacrilato de metilo aislado a partir de metacroleína fue de 97,2 % según la elaboración descrita más arriba.

Tab. 1: Resumen de las etapas de reacción A) y B):

| Ejemplo | Reacción | Rendimiento | Selectividad | Rendimiento de espacio-tiempo etapa B | Selectividad total. PA para MMA |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | [mol MMA/kg de cat-h] | |
| 1 | PA - MAL | 98,1 | 98,2 | | |
| 2 | MAL - MMA | 94,8 | 96,3 | 9,3 | 94,6 |
| 3 | MAL - MMA | 83,4 | 97,5 | 14,0 | 96,0 |
| 4 | MAL - MMA | 76,5 | 97,4 | 9,8 | 95,6 |

Valores comparativos procedentes del estado de la técnica:
En los siguientes Ejemplos comparativos (comparación 5-8) se han resumido unos posibles procedimientos y unas combinaciones a partir de diversos procedimientos según el estado de la técnica con las correspondientes selectividades de las etapas individuales y el procedimiento global.

Comparación 5

Reacción A: isobutileno → metacroleína
Reacción B: metacroleína → ácido metacrílico
Reacción C: ácido metacrílico → metacrilato de metilo

U = grado de conversión
S = selectividad

Reacción A (véase p.ej. el documento US7012039B2, Ejemplo 1, presión < 2 bares):
S(MAL) = 88,3%
S(MAS) = 2,4%
Adición de agua $H_2O$/MAL = 1,7 (mol/mol)
Reacción B, (véase p.ej. el documento EP0376117B1, Ejemplo 1, presión < 2 bares)
S(MAS) = 89,2%
Adición de agua $H_2O$/MAL = 5,5 (mol/mol)
Reacción C (véase p.ej. el documento US20020188151A1)
S(MMA) ~ 100%
Selectividad total de las reacciones A + B +C = S(MAL+MAS de IBN)*S(MAS de MAL)*S(MMA de MAL) = **80,9%**

Comparación 6:

Reacción A: isobutileno → metacroleína
Reacción B: metacroleína → metacrilato de metilo

Reacción A (véase p.ej. el documento US7012039B2, Ejemplo 1, presión < 2 bares):
S(MAL) = 88,3%,
S(MAS) = 2,4%
Adición de agua $H_2O$/MAL = 1,7 (mol/mol)
Reacción B, variante 1 (documento US7012039B2, ejemplo 1):
S(MMA) = 90,7%
Reacción B, variante 2 (documento EP 2 210 664 A1, ejemplo 7):
S (MMA) = 97,2%

Selectividad total A + B (variante 1): S(MMA de IBN) = S(MAL)*S(MMA) = **80,1%**
Selectividad total A + B (variante 2): S(MMA de IBN) = S(MAL)*S(MMA) = **85,8%**

Comparación 7

Reacción A: aldehído propiónico → metacroleína
Reacción B: metacroleína → ácido metacrílico
Reacción C: ácido metacrílico → metacrilato de metilo

Reacción A (véase p.ej. el documento DE3213681A1, Ejemplo 1)
S(MAL) = 98,1%
Reacción B (véase p.ej. el documento EP0376117B1, Ejemplo 1, presión < 2 bares)
S(MAS) = 89,2%
Adición de agua MAL/$H_2O$ = 5,5 (mol/mol)
Reacción C (véase p.ej. el documento US20020188151A1) S(MMA) ~ 100%

Selectividad total de las etapas A + B + C = S(MMA de PA) = S(MAL de PA)*S(MAS de MAL)*S(MMA de MAS) = **87,5%**

Comparación 8

Reacción A: aldehído propiónico → metacroleína
Reacción B: metacroleína → metacrilato de metilo

Reacción A, (documento CN101074192A1, presión < 2 bares)
S(MAL) = 95,2%
Reacción B, (documento CN101074192A1)
S(MMA) = 98,2%
Selectividad total de las etapas A + B: S(MMA de PA) = S(MAL)*S(MMA) = 93,5%

Tab. 2: Comparación de los procedimientos (parte 1)

| Comparación | Reacción | Selectividad total | $H_2O$ extra [mol/mol de MMA] |
|---|---|---|---|
| 5 | IBN - MAL - MAS - MMA | 80,9 | 7,2 |
| 6 | IBN - MAL - MMA | 80,1 | 1,7 |
| | | 85,8 | |
| 7 | PA - MAL- MAS- MMA | 87,5 | 5,5 |
| 8 | PA - MAL - MMA | 93,5 | - |
| 4 | PA - MAL - MMA | 95,6 | - |

En el caso de los procedimientos de comparación 5 hasta 7, junto a unas selectividades totales manifiestamente peores, se requieren en particular unas grandes cantidades molares de agua añadida por separado durante las etapas de reacción.

Tab. 3: Comparación de los procedimientos (parte 2)

| Ejemplo/ comparación | Reacción | Selectividad total | Cat. para la síntesis de MAL [mol de amina/ mol de MAL] | Cat. para la síntesis de MMA [mol de MMA/kg de cat-h] |
|---|---|---|---|---|
| 8 | PA - MAL - MMA | 93,5 | 1,040 | 3,7 |
| 4 | PA - MAL - MMA | 95,6 | 0,024 | 9,8 |

Tal como se puede observar en la tabla precedente, la conversión química de acuerdo con el invento (Ejemplo 4) en la etapa A) se puede llevar a cabo con unas cantidades catalíticas de una base amínica referidas a MAL, mientras que la Comparación 8 requiere para ello una cantidad de catalizador superior a la estequiométrica. El rendimiento de espacio-tiempo de la etapa B) del procedimiento conforme al invento, con un valor de 9,8, es asimismo más del doble de alto que en el caso de la comparación 8.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo, que comprende las etapas de:

A) preparación de metacroleína a partir de propanal y formaldehído y

B) conversión química de la metacroleína obtenida en la etapa A) en una reacción de esterificación oxidativa para dar metacrilato de metilo,

caracterizado por que las dos etapas A) y B) se efectúan en una fase líquida a una presión de 2 hasta 100 bares, y la etapa B) se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo, que contiene metales nobles y que comprende metales y/u óxidos de metales.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa A) se lleva a cabo en presencia de 0,1 hasta 20 % en moles de una base orgánica y 0,1 hasta 20 % en moles de un ácido, en cada caso referido al propanal.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la etapa A) se lleva a cabo a una temperatura de 100 hasta 300 °C.

4. Un procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la etapa A) se lleva a cabo a una presión de 5 hasta 100 bares.

5. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el catalizador de oxidación heterogéneo empleado para la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) comprende uno o más metales distribuidos ultrafinamente, el(los) cual(es) se escoge(n) entre el conjunto que se compone de oro, paladio, rutenio, rodio y plata.

6. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el catalizador de oxidación heterogéneo empleado para la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) comprende uno o más miembros del conjunto que se compone de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, escandio, itrio, lantano y otros lantanoides con los números atómicos 58 hasta 71, silicio, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, 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, los cuales se presentan en cada caso en forma metálica y/u oxidada.

7. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 2 hasta 6, caracterizado por que la conversión química de propanal con formaldehído en metacroleína de acuerdo con la etapa A) se efectúa mediando utilización de una amina secundaria como base orgánica.

8. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 2 hasta 7, caracterizado por que en la etapa A) se emplea por lo menos un ácido orgánico.

9. Un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 2 hasta 8, caracterizado por que la relación molar del ácido a la base orgánica se sitúa en el intervalo de 20:1 hasta 1:20.

10. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la conversión química de acuerdo con la etapa A) se lleva a cabo en un período de tiempo de permanencia situado en el intervalo de 0,1 hasta 300 segundos.

11. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la conversión química de acuerdo con la etapa B) se lleva a cabo a una presión situada en el intervalo de 2 hasta 50 bares.

12. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) se efectúa a una temperatura situada en el intervalo de 10 hasta 200 °C.

13. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la reacción de esterificación oxidativa de acuerdo con la etapa B) se efectúa con una relación molar de metanol a metacroleína situada en el intervalo de 1:1 hasta 50:1.

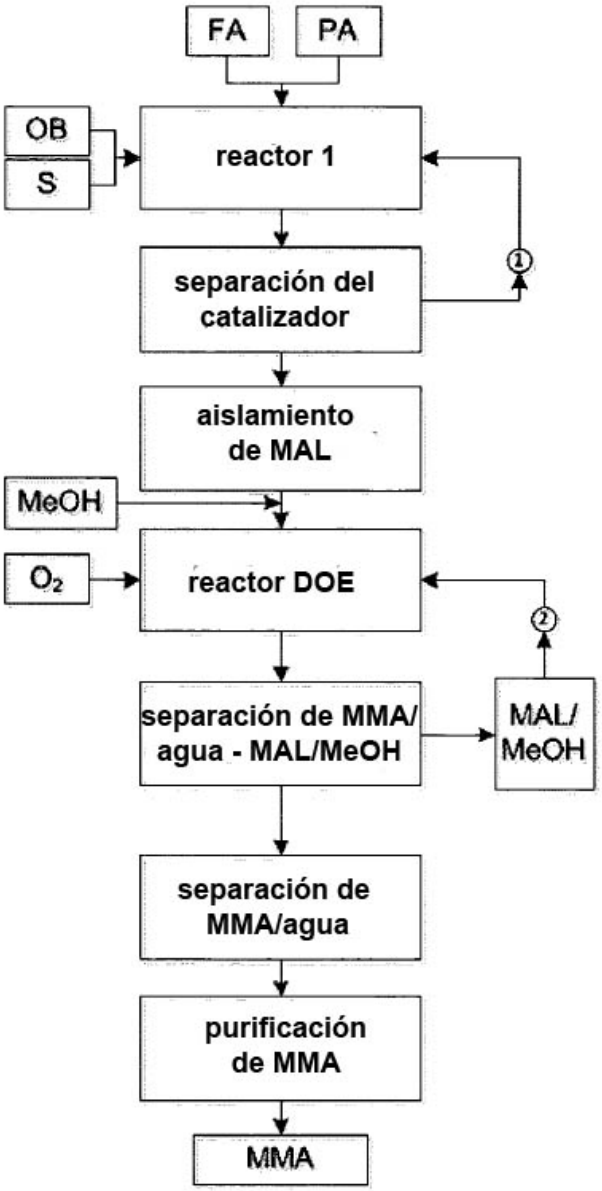
14. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que las etapas A) y B) se llevan a cabo en un procedimiento continuo.

15. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el volumen del reactor en la etapa A) es menor que el volumen del reactor en la etapa B), y la relación de los dos volúmenes de reactor se sitúa en el intervalo de 1:1.000 hasta 1:100.

16. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la cantidad total del agua añadida por separado en las dos etapas A) y B) durante la realización de la reacción no es mayor que 100 % en moles, referida a la metacroleína.

17. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en las dos etapas A) y B), durante la realización de la reacción, no se añade por separado ninguna cantidad de agua en absoluto.

Fig. 1: Diagrama esquemático de flujos del procedimiento



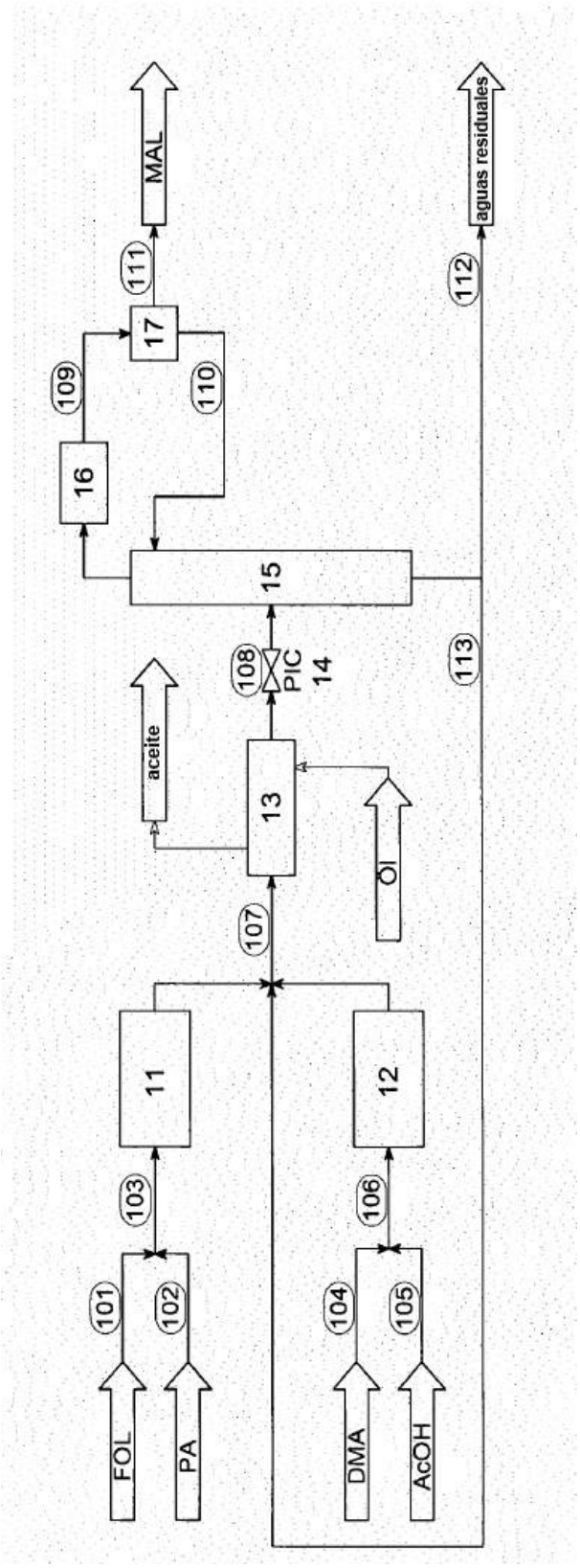



Fig. 2: Posible diagrama de flujo del procedimiento para la etapa A)

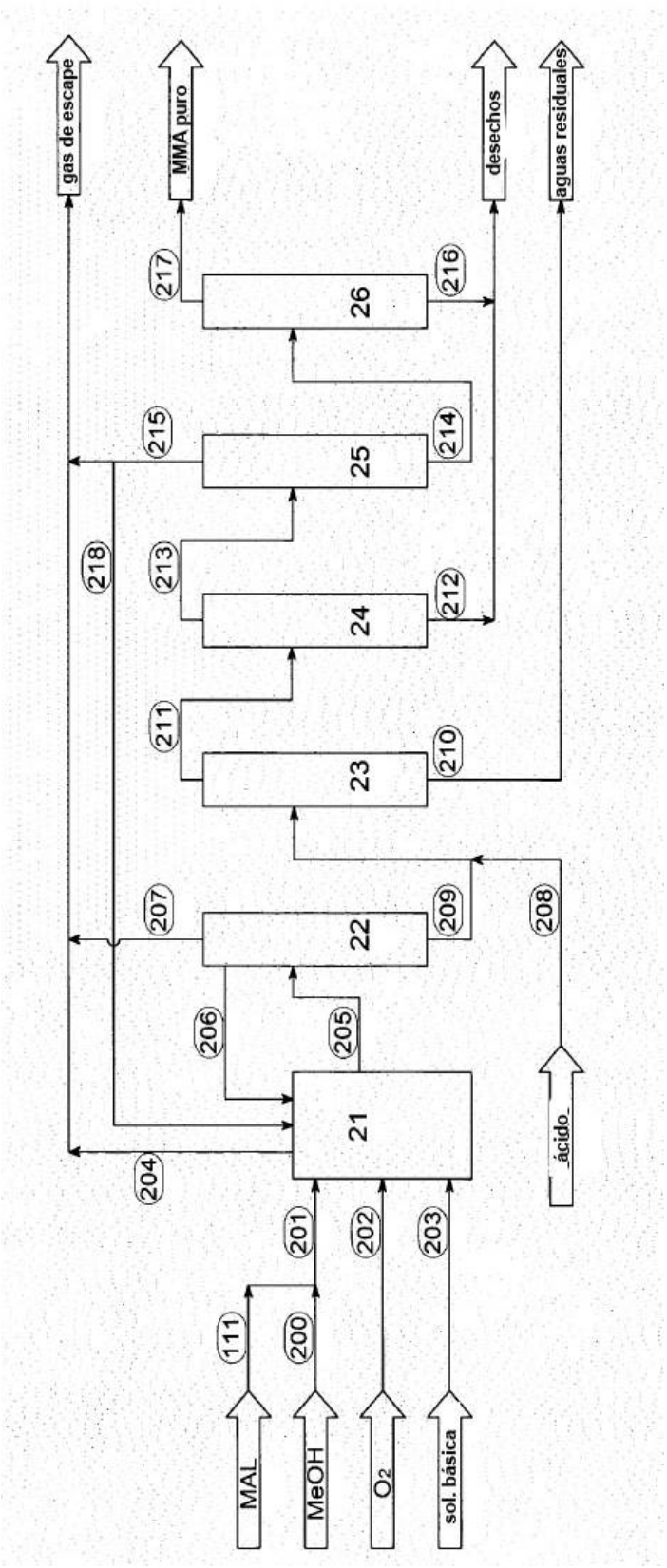



Fig. 3: Posible diagrama de flujo del procedimiento para la etapa B)