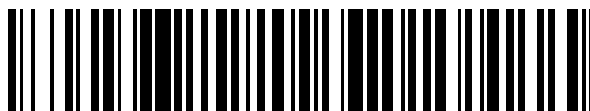


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 549**

51 Int. Cl.:

C07C 45/75 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2015** **PCT/EP2015/076667**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016** **WO16079044**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2015** **E 15794590 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 3221287**

54 Título: **Procedimiento optimizado para la producción de ácido metacrílico**

30 Prioridad:

19.11.2014 EP 14193871

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

02.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KRILL, STEFFEN;
BURGHARDT, RUDOLF;
RACZEK, MELANIE y
BALDUF, TORSTEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 718 549 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento optimizado para la producción de ácido metacrílico

La presente invención se refiere a un procedimiento optimizado para la producción de ácido metacrílico, produciéndose metacroleína a partir de propionaldehído y formaldehído por medio de una reacción de Mannich en una primera etapa, y oxidándose ésta para dar ácido metacrílico en una segunda etapa. La presente invención se refiere en especial a la reducción de las cantidades de catalizador a emplear en la primera etapa, en especial la reducción de las cantidades de ácido a emplear en este caso mediante la instalación adicional de corrientes de reciclaje apropiadas a tal efecto.

Estado de la técnica

Existe un gran interés en procedimientos de producción para ácido metacrílico lo más sencillos, económicos y ecológicos posible. En este caso es de interés especialmente un procedimiento para la producción de ácido metacrílico a base de componentes C₂. En este procedimiento, a modo de ejemplo en una etapa previa, a partir de etileno, monóxido de carbono e hidrógeno se produce propionaldehído, que se hace reaccionar a continuación con formaldehído para dar metacroleína a través de una reacción similar a Mannich. En este caso, esta reacción de Mannich se cataliza generalmente con una combinación de bases y ácidos. En otra etapa, denominada paso de procedimiento 2 en adelante, esta metacroleína se oxida entonces para dar ácido metacrílico, por ejemplo en una instalación conectada directamente. En otros pasos posteriores se puede efectuar, por ejemplo, la esterificación para dar metacrilato de metilo.

Un problema de esta síntesis de ácido metacrílico consiste en que, en la reacción de Mannich, denominada paso de procedimiento 1 en adelante, se consumen grandes cantidades de catalizador. Por lo tanto, existe un gran interés económico en reducir la cantidad de catalizadores a emplear.

El procedimiento C₂ para la producción de metacroleína descrito se puede consultar, entre otros, en los documentos US 7,141,702, US 4,408,079, JP 3069420, JP 4173757, EP 0 317 909 y US 2,848,499.

Por lo demás, los procedimientos apropiados para la producción de metacroleína, basados en una reacción de Mannich, son objeto de artículos de revisión correspondientes, por ejemplo en 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 el documento EP 0 194 620 se da a conocer una correspondiente combinación de los pasos de procedimiento 1 y 2, sin que se aborde de alguna forma las concentraciones de catalizador en el paso de procedimiento 1

En el documento DE 3213681 se describe un procedimiento para la producción de MAL, que está caracterizado en especial por que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de más de 150°C en un tiempo de reacción como máximo de 25 min, en presencia de amidas secundarias y opcionalmente de ácidos. En este caso, respecto a 1 mol de propionaldehído se emplean entre 0,001 y 0,25, en especial entre 0,02 y 0,05 moles de una amina secundaria como base, y entre 0 y 0,25 moles, en especial entre 0,02 y 0,05 moles de un ácido. Éstos se alimentan exclusivamente frescos al reactor, y se separan y se eliminan de la metacroleína tras la reacción con la fase acuosa.

El documento US 4,408,079 describe un procedimiento para la producción de MAL, en el que se lleva a cabo la reacción de propionaldehído con formalina con una proporción molar de 0,9 hasta 1,5 a 1, un valor de pH entre 2,5 y 7 y temperaturas de 0°C a 150°C en presencia de una amina secundaria, en una concentración de 0,025 a 0,75, o bien de 0,05 a 1,5 moles, y ácidos orgánicos en una concentración de 0,05 a 1,5 moles, referido respectivamente a 1 mol de propionaldehído: también el documento US 4,408,079 describe exclusivamente la alimentación fresca de componentes de catalizador y la separación y eliminación tras la reacción. El documento WO 2012/154450 da a conocer un procedimiento en el que se produce ácido metacrílico a partir de metacroleína por medio de oxidación, produciéndose la metacroleína a partir de propilenglicol. Alternativamente, según el documento WO2012/154450, la metacroleína se puede obtener también a partir de formaldehído, pero no se dan a conocer detalles concretos sobre tal procedimiento.

Tarea

Por lo tanto, en vista del estado de la técnica, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la producción de ácido metacrílico en combinación con la síntesis de metacroleína (MAL) según el procedimiento C₂ en un primer paso de procedimiento, en el que se debe añadir solo una cantidad de catalizadores reducida en suma frente al estado de la técnica en el primer paso de procedimiento.

Por lo tanto, la tarea consistía en especial en poder producir una MAL como etapa previa en la síntesis de ácido

metacrílico con este procedimiento, que se puede llevar a cabo bajo adición de poco ácido fresco, con rendimientos y selectividades idénticos frente al estado de la técnica.

- 5 La tarea consistía además en poner a disposición un procedimiento para la producción de ácido metacrílico, constituido por la síntesis de MAL por medio de una reacción de Mannich en un primer paso de procedimiento, y la subsiguiente oxidación de MAL para dar ácido metacrílico en un segundo paso de procedimiento, en el que se puede aumentar el rendimiento total en ácido metacrílico frente al estado de la técnica. Del contexto total de la siguiente descripción y las reivindicaciones resultan otras tareas no citadas explícitamente

Solución

- 10 Las tareas que motivan esta invención se solucionan por medio de un procedimiento novedoso para la producción continua de ácido metacrílico, en el que se produce metacroleína en un primer paso de procedimiento a partir de formaldehído y propionaldehído, con al menos un ácido y al menos una base orgánica como catalizadores en un reactor 1, a continuación se separa de la fase que contiene catalizador, o bien acuosa, presente en este caso, y en un segundo paso de procedimiento se oxida con un catalizador heterogéneo, en presencia de oxígeno y agua en un reactor 2, para dar ácido metacrílico. En este caso, el primer paso de procedimiento representa una reacción de Mannich.

- 15 El gas de proceso producido en el paso de procedimiento 2 se condensa y se extingue tras la derivación del reactor 2, bajo generación de un ácido metacrílico bruto acuoso. A continuación se efectúa la separación de ácido metacrílico de la fase acuosa con un agente de extracción. En el caso de este agente de extracción se trata generalmente de un disolvente orgánico, muy poco miscible con agua, que presenta un bajo punto de ebullición. Son ejemplos a tal efecto alcanos o sus mezclas, como por ejemplo, en especial, hexano o pentano.

- 20 Según la invención, tras la extracción la fase acuosa se conduce de la fase orgánica, que contiene ácido metacrílico, completa o parcialmente, directa o indirectamente al reactor 1. Esta fase acuosa contiene en especial ácidos carboxílicos. Estos ácidos carboxílicos actúan en el reactor 1 como uno de ambos componentes de catalizador durante la reacción de Mannich del paso de procedimiento 1, y – tras ajuste del equilibrio de reacción general – se debe conducir menos, o ya no se debe conducir ácido fresco al reactor 1.

- 25 En el caso de la base orgánica se trata preferentemente de una amina secundaria, de modo especialmente preferente de dimetilamina. En el caso del ácido, que se alimenta fresco al reactor al menos al inicio de la reacción continua, y generalmente también en medida reducida en el caso de un régimen llevado a cabo continuamente, se puede tratar de un ácido orgánico o inorgánico. Preferentemente se trata de ácido sulfúrico o de un ácido orgánico, en especial de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y/o mezclas de estos ácidos, pudiéndose emplear también mezclas de varios ácidos.

- 30 En el caso de los ácidos carboxílicos conducidos, según la invención, directa o indirectamente al reactor 1 a partir del paso de procedimiento 2, contenidos en la fase acuosa, se trata en especial de ácido acético, ácido metacrílico, ácido propiónico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido tereftálico. Por regla general se trata en especial de mezclas que contienen al menos uno de estos ácidos, presentándose generalmente todos estos ácidos en la mezcla en la realización, y otros ácidos, que se forman como producto secundario de oxidación en el paso de procedimiento 2, o se transfirieron concomitantemente al reactor 2 como producto secundario en la MAL del paso de procedimiento 1. En este caso, las proporciones de ácidos individuales entre sí dependen en especial de los parámetros de proceso del paso de procedimiento 2. De este modo, el contenido en ácido propiónico o ácido tereftálico puede ser en especial relativamente reducido, o éste se puede presentar en concentraciones en el límite de identificación. Por el contrario, el ácido metacrílico permanece en cantidades reducidas en la fase acuosa durante la extracción y, por consiguiente, siempre está presente.

En este caso es característico que estos ácidos se produzcan durante la oxidación de metacroleína y se conduzcan al reactor 1 como mezcla con el agua del producto de la oxidación.

- 45 Además de los citados ácidos, la fase acuosa conducida al reactor 1 puede contener también otros ácidos en muy baja concentración. Son ejemplos a tal efecto ácido isoftálico, ácido benzoico, ácido 4-metilbenzoico, o el producto de oxidación de una metacroleína dimérica.

- 50 Por lo demás, el agua residual puede contener formaldehído. Este formaldehído se forma principalmente en el reactor 2 como producto secundario en la oxidación. El contenido de la fase acuosa, que se alimenta directa o indirectamente al reactor 1, se puede situar en este caso especialmente entre un 0,2 y un 1,0 % en peso. No obstante, el formaldehído representa un educto de la síntesis de metacroleína en el reactor 1. De este modo, otro aspecto sorprendente de la presente invención consiste en que no solo se puede reducir la cantidad de empleo total de ácidos catalizadores para la reacción en el reactor 1, sino que también se debe alimentar algo menos de formaldehído fresco al reactor 1, ya que una parte de este formaldehído se puede recircular igualmente al reactor 1.

En este caso, tampoco otra preparación intermedia de la corriente de reciclaje plantea un problema, ya que el formaldehído se retiene en su mayor parte por medio de una membrana, y permanece de este modo en la corriente de reciclaje.

Las aguas residuales que contienen formaldehído tienen además el gran inconveniente de no estar disponibles para ninguna preparación biológica. De este modo, el contenido en formaldehído en el agua residual representa la causa principal de que éste se deba alimentar a una combustión. Mediante el procedimiento según la invención, con una recirculación completa o parcial de la fase acuosa tras el paso de procedimiento 2, ahora es posible reducir claramente la cantidad de formaldehído emitido en la fase acuosa. Por consiguiente es posible llevar a cabo el procedimiento total con cantidades, que se deben alimentar a una combustión, claramente menores, o sin una eliminación térmica.

Además de las menores cantidades de empleo de ácidos en el paso de procedimiento 1, se debe considerar otra ventaja de la presente invención que el ácido metacrílico remanente en la fase acuosa de la extracción, que sigue al paso de procedimiento 2, se conduzca completa o al menos parcialmente al reactor 1, y de éste se transfiera de vuelta al reactor 2 junto con la MAL. Por consiguiente, este ácido metacrílico perdido realmente según el estado de la técnica está disponible para una nueva extracción, y el rendimiento en ácido metacrílico de la reacción total aumenta con hasta un 1 % en peso frente al estado de la técnica.

Según la invención, en el caso de al menos un 5 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso y de modo especialmente al menos un 50 % en peso de ácido alimentado al reactor 1 como catalizador, se trata de los ácidos carboxílicos del paso de procedimiento 2. En el caso de una optimización del procedimiento puede ser incluso posible realizar el paso de procedimiento 1 completamente sin alimentación de ácido fresco tras el ajuste del equilibrio. Esta proporción de ácido reciclado se considera en especial para un momento tras la consecución de un estado estacionario en el procedimiento continuo.

Según la invención, el ajuste del equilibrio significa que, en la reacción realizada continuamente, tras el inicio de la reacción, en los pasos de procedimiento 1 y 2 se alcanza un estado en el que las temperaturas internas y la presión interna de los reactores, así como las corrientes de alimentación, reciclaje, transferencia y descarga de ambos pasos de reacción, están sujetas a oscilaciones sumamente reducidas, como máximo de 5°C, 2 bar, o bien 5 %. En este caso, se entiende por corrientes de alimentación corrientes con las que se alimentan frescos reactivos, disolvente, como agua, catalizadores u otras sustancias auxiliares, al reactor 1, al reactor 2 o a una columna en uno de los pasos de procedimiento.

Se entiende por corrientes de reciclaje corrientes con las que las fases de reacción se recirculan a un reactor 1 o 2 preconectado. En este caso, además de la corriente según la invención, que contiene la disolución acuosa de ácidos carboxílicos del paso de procedimiento 2 en el reactor 1, a modo de ejemplo también se puede tratar de la recirculación al menos parcial de la cola de una columna postconectada en el reactor 1. Por el contrario, en el caso de las corrientes de transferencia se trata de corrientes que siguen la verdadera secuencia de reacción. Son ejemplos a tal efecto la descarga del reactor 1 en una columna postconectada o la alimentación de la MAL al reactor 2. En el caso de las corrientes de descarga se trata a su vez de corrientes mediante las cuales se eliminan definitivamente fases de la instalación. Además de la extracción de producto, en este caso también se puede tratar, por ejemplo, de un gas de escape o la extracción de una fase, por ejemplo acuosa, para la eliminación.

En una forma especial de realización de la presente invención, la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se concentra antes de la introducción en el reactor 1 por medio de una destilación o una etapa de separación mediante membrana. Esta realización tiene la gran ventaja de que, por una parte, se pueden conducir cantidades ciertamente mayores de ácido al reactor 1, pero en este caso la cantidad de agua transferida de modo concomitante es más bien reducida.

En una destilación correspondiente, las fases ricas en ácido se pueden descargar tanto en la cola remanente como también en la cabeza de la columna, o a través de una o varias corrientes laterales. También es posible extraer las fases que contienen ácido en varios de estos puntos, y reunir éstas de nuevo antes de conducir las al reactor 1.

De modo preferente, y al mismo tiempo independientemente de la otra forma de realización del procedimiento según la invención, la disolución de reacción transformada del paso de procedimiento 1 se destila en una columna tras la extracción en la salida del reactor. A continuación, la fase que contiene metacroleína extraída de la columna se separa en metacroleína y una fase acuosa en un recipiente de separación de fases. A continuación, esta fase acuosa se puede recircular completa o parcialmente a la columna. Por regla general, a este separador de fases está preconectado un condensador para la licuefacción de la corriente de cabeza de la columna de destilación.

En una forma alternativa de la invención igualmente preferente, la disolución de reacción transformada del paso de procedimiento 1 se destila en una columna tras la extracción en la salida del reactor. A continuación, en esta forma

de realización la corriente de cabeza de esta destilación se conduce directamente al reactor 2, sin efectuar una separación de fases intermedia.

Independientemente de la configuración con o sin separación de fases subsiguiente, de modo especialmente preferente, una parte, en especial al menos un 20 % en peso de fase acuosa de la cola de la columna, que contiene ácidos y bases orgánicas, así como la respectiva proporción de bases en las sales con los ácidos y en los productos intermedios que contienen base del paso de procedimiento 1, se recicla en la entrada del reactor 1. En adelante, esta corriente se denomina corriente de reciclaje.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención igualmente preferente, la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se conduce completa o parcialmente a esta columna postconectada al paso de procedimiento 1, y de ésta al reactor 1 al menos en parte junto con la cola de la columna, la corriente de reciclaje descrita anteriormente. Opcionalmente, la cola de la columna se puede concentrar por medio de otra destilación o una etapa de separación mediante membrana antes de la introducción en el reactor 1. En este caso, esta preparación puede estar instalada independientemente de que la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se conduzca o no a esta cola.

Alternativamente, y de modo igualmente preferente, la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se conduce completa o parcialmente al reactor 1 de manera directa. Para este caso es posible, aunque menos preferente, instalar dos etapas de separación mediante membrana y/o destilaciones separadas para esta corriente y la corriente de reciclaje de la cola de la columna.

Es más preferente una forma de realización del presente procedimiento en el que la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se mezcla con al menos una parte de la cola de la columna postconectada al reactor 1, es decir, la corriente de reciclaje, tras la extracción y antes de la introducción en el reactor 1, y la mezcla se concentra opcionalmente por medio de una destilación o una etapa de separación mediante membrana, antes de conducir esta corriente combinada al reactor 1.

En tal etapa de separación mediante membrana se pueden emplear, a modo de ejemplo, membranas de nanofiltración u ósmosis inversa, que son apropiadas para la separación de agua a partir de una mezcla. A tal efecto son conocidas membranas del área de tratamiento de aguas, o bien desalinización de aguas, como se emplean de otra manera, por ejemplo, para la obtención de agua potable o agua de alimentación de calderas en centrales eléctricas. Preferentemente se trata de membranas que presentan una capa activa en la separación constituida por poliamida, acetato de celulosa o polietersulfona, de modo especialmente preferente por una poliamida. Un ejemplo muy apropiado a tal efecto es la membrana Dow Filmtec SW30HR.

Por regla general, las membranas se presentan como elementos arrollados en espiral. La estructura exacta de tales membranas se puede consultar, a modo de ejemplo, en Th. Melin, R. Rautenbach "Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung", 3ª edición, editorial Springer, Berlín, páginas 173-175.

En este caso, la etapa de separación mediante membrana se puede realizar, a modo de ejemplo, a una temperatura local en la membrana entre 10 y 70°C, preferentemente entre 30 y 40°C. En este caso, la presión transmembrana se sitúa, a modo de ejemplo, entre 20 y 100 bar, preferentemente entre 70 y 90 bar. La técnica de instalación exacta para la inclusión de las etapas de separación mediante membrana en tal instalación de producción es conocida por el especialista, y se puede consultar, a modo de ejemplo, en Th. Melin, R. Rautenbach "Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung", 3ª edición, editorial Springer, Berlín, páginas 205-226 y 245-308.

El procedimiento según la invención comprende la producción de metacroleína mediante reacción de propanal con formaldehído a través de una condensación aldólica, o bien de Mannich, en el paso de procedimiento 1. En este caso, el formaldehído se puede emplear, a modo de ejemplo, como formalina. Los procedimientos apropiados a tal efecto son conocidos por el especialista y objeto de artículos de revisión, por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, editorial Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Acrolein and Methacrolein, DOI: 10.1002/14356007.a01_149.pub2. En especial remítase también a la realización especialmente preferente de este paso de procedimiento 1, como se describe en el documento WO 2014/170223.

La reacción en el paso de procedimiento 1 se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 100 a 300°C, en un tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor 1 entre 1 y 30 s, de modo especialmente preferente entre 5 y 15 s, y a una presión de 5 a 100 bar. La alimentación en el reactor 1 presenta preferentemente una proporción de propionaldehído respecto a formaldehído entre 1 a 1,2 mol y 1 a 0,8 mol. La alimentación en el reactor 1, incluyendo la fase acuosa del paso de procedimiento 2 y la corriente de reciclaje opcional de la columna, contiene en total preferentemente entre 1 y 3 moles, de modo especialmente preferente entre 1 y 1,5 moles de ácido, referido a un mol de base orgánica. Estos datos se refieren naturalmente a los equivalentes de ácido y no a los equivalentes de sustancia. Esto se debe considerar en el caso de empleo de diácidos, como en especial ácido sulfúrico.

El contenido en agua en la alimentación total del reactor 1 es preferentemente mayor que un 50 % en peso, y como máximo un 85 % en peso. De modo igualmente preferente, la cantidad de base orgánica, preferentemente una amina secundaria, a modo de ejemplo dimetilamina, en la alimentación del reactor, que comprende la base pura, así como la respectiva proporción de base en las sales con los ácidos y en los productos intermedios que contienen base del paso de procedimiento 1, es un 0,1 a un 20 % en moles, preferentemente más de un 2 % en moles, de modo especialmente preferente más de un 5 % en moles, referido a propionaldehído. La reacción se lleva a cabo entonces con un 0,1 a un 20 % en moles, preferentemente más de un 2 % en moles, de modo especialmente preferente un 5 % en moles de ácido, o las correspondientes proporciones de ácido en las sales con la base.

En especial, preferentemente al menos un 20 % de la cantidad total de base orgánica de la alimentación total procede de una alimentación fresca. El resto se alimenta después por medio de la corriente de reciclaje a partir de la cola de la columna.

Por regla general, los parámetros de procedimiento del paso de procedimiento 1 se ajustan de modo que la concentración de metacroleína de la mezcla de reacción en la descarga del reactor 1 se sitúa entre un 20 y un 45 % en peso.

En la producción de metacroleína a partir de propanal y formaldehído, la mezcla de reacción – como se ha descrito – se alimenta a continuación a una columna y se rectifica en ésta, preferentemente con vapor de agua. La metacroleína abandona la columna en la cabeza junto con agua. La mezcla se condensa y se separa en una fase superior y una fase inferior, preferentemente a través de un separador de fases, en especial un recipiente de separación de fases. La fase superior contiene la metacroleína, y se transfiere directamente, o a través de otros dispositivos de purificación opcionales, al reactor según el paso de procedimiento 2. La fase inferior está constituida principalmente por agua. Ésta se recircula de nuevo a la columna al menos parcialmente – como se ha descrito – para la eliminación de metacroleína aún disuelta en la misma.

Por regla general, entre la columna de destilación y el separador de fases se encuentra aún un condensador.

El contenido en agua de la metacroleína bruta de la destilación puede variar dependiendo de la temperatura. Por consiguiente, la mezcla de reacción obtenida tras la reacción de formaldehído con propanal se enfría preferentemente a una temperatura a la que se ajusta el contenido en agua en la fase de metacroleína. La temperatura en el separador de fases se puede ajustar preferentemente entre 0 y 50°C, preferentemente 5 y 30°C, y de modo especialmente preferente 10 a 25°C.

La disolución de catalizador acuosa se puede extraer en la cola de la columna junto con el agua formada en la reacción y el agua de la disolución de formaldehído empleada. Para el tratamiento posterior, el líquido de cola se puede desechar completa o parcialmente, discontinua o continuamente. En especial es posible dividir la descarga de cola en dos corrientes parciales, de modo que una corriente parcial lleva consigo precisamente la cantidad de agua que se formó en la reacción y que se introdujo con las sustancias de partida. Después se esclusa esta corriente parcial, y se devuelve la proporción residual al reactor. También se pueden precalentar por separado y alimentar al reactor formaldehído acuoso y propanal.

Ejemplos:

Se mezclaron una disolución de formalina, con un contenido en formaldehído de un 37 % en peso, y propionaldehído (denominada disolución de aldehído en adelante), y a continuación se calentó a la temperatura deseada (véase Tab. 1) en un intercambiador de calor calentado con aceite. Se precalentó igualmente una disolución de catalizador, que contenía ácido acético (o bien retentato o refinado o mezclas) y dimetilamina (como disolución en agua al 40 %), a la temperatura deseada de 160°C. La disolución de aldehído precalentada y la disolución de catalizador precalentada se mezclaron después en un mezclador estático. Esta mezcla de eductos se alimentó entonces a un reactor tubular temperado por medio de aceite (espiral 1/8", 6 m; 1,44 id, 10,1 ml de volumen de reactor). La reacción se llevó a cabo a una presión de 55 bar. El tiempo de residencia en el reactor ascendía a entre 9,4 y 9,7 s. La mezcla de productos en la descarga del reactor tubular se descomprimió a través de una válvula y llegó a la columna de producto para la destilación. En la cabeza de esta columna se obtuvo una mezcla bifásica de metacroleína y una fase acuosa tras condensación y separación de fases. La analítica de esta mezcla se efectuó por medio de analítica por GC (Varian CP 3800, columna: DB Wax, detectores: WLD y FID). Se efectuó otra analítica por medio de analítica por HPLC, aparato: Agilent 1200, columnas: Agilent SB-Aq, detector UV.

Ejemplo 1:

Para la disolución de catalizador se empleó el retentato de una instalación de membrana de dos etapas en lugar de ácido acético (ejemplos comparativos). A tal efecto se extrajo el líquido de extinción obtenido tras el paso de procedimiento 2, y el agua residual obtenida de este modo (composición determinada por medio de analítica por HPCL: 2,7 % en peso de ácido acético, 0,1 % en peso de ácido fórmico; 0,2 % en peso de ácido maleico; 0,007 %

en peso de ácido acrílico; 0,6 % en peso de ácido metacrílico; 0,02 % en peso de ácido ftálico; 0,03 % en peso de ácido isoftálico; 0,004 % en peso de metacrilato de metilo; 0,02 % en peso de ácido benzoico; 0,005 % en peso de ácido DiMAL (producto de oxidación de metacroleína dimérica); 0,02 % en peso de ácido tereftálico) se concentró en una instalación de membrana de dos etapas (etapa de membrana 1, Duplex NF, Filmtec SW30H, módulo SuS251L; etapa de membrana 2, PCS-NF, Filmtech SW 30, membrana plana de 240 cm²). Como corriente de alimentación se dosificaron 0,8 - 0,9 kg/h de agua residual. En este caso se seleccionó una temperatura de 30°C y se seleccionó una presión de 80 bar para la primera etapa. La etapa 2 se realizó igualmente a 30°C, pero a 50 bar. El retentato obtenido por medio de la membrana tenía la siguiente composición: 6,4 % en peso de ácido acético; 0,5 % en peso de ácido fórmico; 0,6 % en peso de ácido maleico; 0,21 % en peso de ácido acrílico; 1,5 % en peso de ácido metacrílico; 0,05 % en peso de ácido ftálico; 0,07 % en peso de ácido isoftálico; 0,009 % en peso de metacrilato de metilo; 0,05 % en peso de ácido benzoico; 0,01 % en peso de ácido DiMAL (producto de oxidación de metacroleína dimérica); 0,05 % en peso de ácido tereftálico (determinado por medio de analítica por HPLC). En este caso, los diferentes ácidos se consideraron equivalentes de ácido acético.

Este retentato se mezcló con DMA y se empleó como disolución de catalizador según el procedimiento descrito. Las condiciones y rendimientos se indican en la Tabla 1.

Sorprendentemente se determinó que el retentato es apropiado como sustitución del ácido acético. De este modo se pudieron obtener rendimientos elevados.

Ejemplo 2:

En otro ensayo se empleó una mezcla de retentato (composición véase Ejemplo 1) y ácido acético puro. Las pesadas se seleccionaron de modo que el ácido acético se sustituyó por el retentato en un 40 % en moles de equivalente de ácido. Las condiciones de ensayo se seleccionaron como en el anterior ejemplo, y el ensayo se llevó a cabo análogamente.

Ejemplo 3:

En este caso se empleó el refinado de la extracción para la disolución de catalizador producida. El agua residual, que se produce tras la extracción, no se trató y se empleó directamente para este ensayo. Las condiciones de ensayo se ajustaron análogamente a los anteriores ejemplos, y el ensayo se llevó a cabo análogamente.

Ejemplo 4:

Finalmente se empleó el líquido de extinción como sustitución del catalizador. Este contenía aún una proporción elevada de ácido metacrílico. La composición exacta del líquido de extinción empleado era la siguiente: 2,7 % en peso de ácido acético; 0,15 % en peso de ácido fórmico; 0,26 % en peso de ácido maleico; 0,14 % en peso de ácido acrílico; 33,0 % en peso de ácido metacrílico; 0,02 % en peso de ácido ftálico; 0,03 % en peso de ácido isoftálico; 0,01 % en peso de metacrilato de metilo; 0,07 % en peso de ácido benzoico; 0,01 % en peso de ácido DiMAL; 0,05 % en peso de ácido tereftálico; 0,009 % en peso de ácido 4-metilbenzoico (determinado por medio de analítica por HPLC).

Las condiciones de ensayo se seleccionaron como en el anterior ejemplo, y el ensayo se llevó a cabo análogamente.

Ejemplo comparativo 1:

Se mezcló la disolución de catalizador con ácido acético puro (ácido acético glacial). Las condiciones de ensayo se seleccionaron como en los ejemplos 1 a 4, y el ensayo se llevó a cabo análogamente.

Ejemplo comparativo 2:

Se mezcló la disolución de catalizador con ácido acético puro (ácido acético glacial). Las condiciones de ensayo se seleccionaron como en los ejemplos 1 a 4. En lugar de un capilar 1/8" se empleó un intercambiador de calor de placas de la firma IMM, con el mismo volumen de reactor (10,1 ml).

Se puede suponer otro aumento de rendimiento, ya que se pudo identificar ácido metacrílico en la metacroleína. Éste se alimenta a la oxidación, y contribuye a un aumento del rendimiento total en la misma.

Tabla 1: condiciones de síntesis de metacroleína; conversión y selectividad

	Propionaldehído/ formaldehído [mol/mol]	Dimetilamina/ propionaldehído [mol/mol]	Dimetilamina/ácido acético (equivalentes) [mol/mol]	Temperatura de reacción [°C]	Conversión (propionaldehído) [%]	Selectividad (metacroleína) [%]	Rendimiento [%]
Ejemplo 1	1,00	0,054	0,91	160	98,9	98,5	97,4
Ejemplo 2	1,00	0,054	0,89	160	99,6	98,4	98,0
Ejemplo 3	1,00	0,053	0,91	160	99,0	98,5	97,5
Ejemplo 4	1,00	0,056	0,89	160	99,8	98,5	98,3
Ejemplo comparativo 1	1,00	0,052	0,90	160	99,7	98,2	98,0
Ejemplo comparativo 2	1,00	0,042	0,91	160	99,5	97,4	96,9

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción continua de ácido metacrílico, en el que se produce metacroleína en un primer paso de procedimiento a partir de formaldehído y propionaldehído, con al menos un ácido y al menos una base orgánica como catalizadores en un reactor 1, a continuación se separa esta metacroleína de la fase que contiene catalizador presente en este caso, y en un segundo paso de procedimiento se oxida con un catalizador heterogéneo, en presencia de oxígeno y agua en un reactor 2, para dar ácido metacrílico, tras lo cual el gas de proceso producido se condensa y se extingue bajo generación de un ácido metacrílico bruto acuoso, y a continuación se separa de la fase acuosa con un agente de extracción, caracterizado por que la fase acuosa, que contiene ácidos carboxílicos, se conduce completa o parcialmente, directa o indirectamente al reactor 1 tras la extracción.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el caso de la base orgánica, se trata de una amina secundaria, preferentemente dimetilamina, y por que, en el caso del ácido que se alimenta fresco al reactor 1, se trata de ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y/o mezclas de estos ácidos.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que, en el caso de los ácidos carboxílicos que están contenidos en la fase acuosa conducida del segundo paso de procedimiento al reactor 1, se trata de ácido acético, ácido metacrílico, ácido propiónico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido tereftálico, o de mezclas que contienen al menos uno de estos ácidos.
- 20 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, en el caso de al menos un 5 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso de ácido conducido al reactor 1 como catalizador, se trata de los ácidos carboxílicos del paso de procedimiento 2.
- 25 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se concentra por medio de una destilación o una etapa de separación mediante membrana tras la extracción y antes de la introducción en el reactor 1.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la disolución de reacción transformada del paso de procedimiento 1 se destila en una columna tras la extracción en la salida del reactor, y a continuación se separa la metacroleína de la fase acuosa que precipita en un recipiente de separación de fases, recirculándose esta fase acuosa completa o parcialmente a la columna.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la disolución de reacción transformada del paso de procedimiento 1 se destila en una columna tras la extracción en la salida del reactor, y a continuación se conduce la corriente de cabeza de esta destilación directamente al reactor 2.
- 30 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que al menos un 20 % en peso de fase acuosa de la cola de la columna, que contiene ácidos y bases orgánicas, así como la respectiva proporción de bases en las sales con los ácidos y en los productos intermedios que contienen base del paso de procedimiento 1, se recicla en la entrada del reactor 1.
- 35 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se conduce directamente al reactor 1.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la fase acuosa del paso de procedimiento 2 se conduce a la columna según la reivindicación 6, o bien 7, y de ésta al reactor 1, al menos parcialmente junto con la cola de la columna.
- 40 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la cola de la columna se concentra por medio de una destilación o una etapa de separación mediante membrana antes de la introducción en el reactor 1.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la fase acuosa del paso de procedimiento 2, y antes de la introducción en el reactor 1, se mezcla con al menos una parte de la cola según la reivindicación 7, y la mezcla se concentra opcionalmente por medio de una destilación o una etapa de separación mediante membrana.
- 45 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la alimentación en el reactor 1 presenta una proporción de propionaldehído respecto a formaldehído entre 1 a 1,2 y 1 a 0,8, y contiene, incluyendo la fase acuosa del paso de procedimiento 2 y la corriente de reciclaje opcional de la columna, entre 1 y 3 moles de ácido, referido a un mol de base orgánica.
- 50 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el contenido en agua en la alimentación total del reactor 1 es mayor que un 50 % en peso, y como máximo un 85 % en peso, la cantidad

de base orgánica en la alimentación del reactor, que comprende la base pura, así como la respectiva proporción de base en las sales con los ácidos y en los productos intermedios que contienen base del paso de procedimiento 1, asciende a más de un 2 % en moles, referido a propionaldehído, y el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor se sitúa entre 1 y 30 s.