(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 718 668**

(51) Int. CI.:

C07C 45/75 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2014 PCT/EP2014/065065**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15010942**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014 E 14741261 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3024812**

(54) Título: **Procedimiento para la regulación del contenido en agua en un procedimiento continuo para la preparación de metacroleína**

(30) Prioridad:

24.07.2013 EP 13177889

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BURGHARDT, RUDOLF;
GLUTH, FREDERIK;
KÖLBL, GERHARD;
KRILL, STEFFEN y
BALDUF, TORSTEN

(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 regulación del contenido en agua en un procedimiento continuo para la preparación de metacroleína

La presente invención se refiere a la regulación del contenido en agua en un procedimiento para la preparación de metacroleína. Metacroleína se utiliza en la síntesis química, en particular como producto intermedio para la preparación de ácido metacrílico, metacrilato de metilo o también de sustancias activas, odorantes o saborizantes. En particular, la presente invención se refiere a la regulación del contenido en agua en un procedimiento para la preparación de metacroleína a partir de formaldehido y propionaldehído mediante una condensación de Mannich.

Existe un gran interés por procedimientos de preparación de metacroleína lo más sencillos, rentables y no contaminantes posible.

Estado de la técnica

Se conocen diversos procesos aminocatalíticos, en particular procedimientos para la preparación de metacroleína, en los que resulta agua de reacción con contenido en amina. Un procedimiento importante a gran escala para la preparación de metacroleína parte de propanal y formaldehido y tiene lugar a través de una reacción de Mannich. Un procedimiento de este tipo para la preparación de metacroleína se describe, 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.

De particular interés es en este caso es, por naturaleza, llevar a cabo esta reacción de forma continua. En este caso, como producto secundario de la reacción de Mannich o de una adición similar a aldol resulta agua con contenido en amina. Este agua representa, por una parte, el medio de reacción y el disolvente para eductos y solución de catalizador y se requiere, en particular, para la moderación del calor de la reacción y de la realización de la reacción. Por otro lado, en un proceso de este tipo se devuelve el agua, p. ej., que contiene el catalizador. Un inconveniente de este modo de proceder es, sin embargo, que con el tiempo el agua se acumula en el circuito de reacción y ha de ser eliminada. Después de la amplia separación a partir del producto de reacción, la metacroleína, el agua es aportada junto con componentes activos e inactivos de catalizador para su eliminación.

Se ha de tener el cuenta, además, que también con los materiales de partida, así como, opcionalmente, con los componentes de catalizador, puede acceder agua a la reacción e influye con ello allí al balance hídrico.

Así, con la formalina empleada acceden al sistema considerables cantidades de agua; en función de la potencia o bien concentración elegida de la formalina, se emplean habitualmente concentraciones de formalina usuales en el comercio y en la producción entre 36 – 60 % en peso de formaldehido en agua, de este modo resulta per se una carga básica de agua la cual, después de la separación del producto valioso metacroleína, debe ser tratada junto con el agua formada durante la reacción. Además, en relación con el balance hídrico en la reacción y el tratamiento se ha de tener en cuenta que también las reacciones secundarias liberan agua. Esto es válido tanto para las reacciones secundarias del propanal como para los productos secundarios de las aminas catalíticamente activas. Las aminas catalíticamente activas forman bajo las condiciones de reacción según Eschweiler-Clarke o bien en una reacción similar a Leukart Walllach derivos alquilados superiores, los cuales ya no son catalíticamente activos en parte. Así, por ejemplo, a partir de dimetilamina se forma mediante la reacción con un equivalente de formaldehido trimetilamina, mientras que se libera agua.

Por otro lado, en un proceso de este tipo se devuelve el agua, p. ej., que contiene el catalizador. Un inconveniente de este modo de proceder es, sin embargo, que con el tiempo el agua se acumula en el circuito de reacción y ha de ser eliminada. Por el contrario, si se renuncia a la devolución, al principio de la reacción se ha de añadir catalizador nuevo. Esto hace al procedimiento menos rentable y ecológicamente cuestionables a las aguas residuales. Además, en la fase acuosa están contenidas también determinadas cantidades de metacroleína no separada, la cual ha de ser retirada de este modo del sistema y, con ello, reduce el rendimiento global del procedimiento. Un retorno de la fase acuosa se describe, por ejemplo, en el documento JP 4173757 A (JP 19900300135).

En el documento DE 32 13 681 se proponen al respecto varias alternativas. En el caso de pequeñas cantidades de catalizador en la fase acuosa o bien el fondo de la columna de destilación los cuales contienen, junto a la fase acuosa y el catalizador, adicionalmente productos secundarios de elevado punto de ebullición y monómeros residuales y metacroleína, se propone eliminar a estos. En el caso de concentraciones elevadas se propone someter al fondo de la columna a una destilación adicional, muy compleja, con el fin de reducir la cantidad de agua. El resto se devolvería entonces al espacio de reacción. Sin embargo, este modo de proceder no solo es energéticamente desfavorable, sino que en el caso de una segunda destilación de este tipo se desecha al mismo tiempo metacroleína

de forma que reduce el rendimiento, la cual se separaría conjuntamente por destilación en virtud del bajo punto de ebullición.

En una tercera alternativa del documento DE 32 13 681, el fondo de la columna se divide y una parte del mismo se devuelve al espacio de reacción, de modo que el contenido en agua aumenta de esta forma y puede ser influenciado. La otra parte del fondo de la columna – y con ello de la fase acuosa – se desecha. Sin embargo, este modo de proceder tiene el inconveniente de que la porción desechada contiene junto a producto, también cantidades de catalizador que deben de ser de nuevo aportadas al sistema para la compensación. Con ello, por una parte disminuye el rendimiento y por otra aumenta el consumo de catalizador.

Misión

A la vista del estado de la técnica, era misión por lo tanto de la presente invención regular el contenido en agua en una reacción hecha funcionar de modo continuo, en la que se forma agua de reacción. En particular, era misión regular el contenido en agua en una reacción de Mannich continua.

En particular, era misión de la presente invención regular el contenido en agua en una reacción de Mannich hecha funcionar de forma continua para la preparación de metacroleína, en la que de un fondo de la columna de destilación devuelto al espacio de reacción solo se retiran agua y pequeñas cantidades de otros componentes.

Además, una misión adicional consistía en eliminar el agua de manera que después se dispusiera de un tratamiento biológico y se obtuviera otra fase descargada para la combustión en un oxidante térmico, con contenido en compuestos de alto punto de ebullición, con un menor contenido en agua.

Además, el procedimiento debería poder realizarse con modificaciones de instalaciones existentes, relativamente sencillas y económicas. Las modificaciones deberían estar ligadas conforme a ello con bajos costos de inversión. En este caso, las instalaciones deberían ser también fáciles de mantener después de la modificación y provocar bajos costos de mantenimiento. En particular, es misión proporcionar un procedimiento, el cual presente, con respecto al estado de la técnica, una demanda de energía reducida y posibilite un menor producto de salida de catalizador.

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

Solución

Estos problemas se resuelven mediante un nuevo procedimiento, que es adecuado para la realización continua de una reacción de Mannich. Este procedimiento se caracteriza porque una fase acuosa, que contiene al menos un catalizador de amina, se separa por medio de al menos una etapa de separación en membrana en una corriente que se compone predominantemente de agua y una corriente reducida en el contenido en agua.

El producto de la reacción puede ser separado, al menos en parte, previamente, p. ej., en una columna. En este caso, el producto de salida con contenido en agua que se retira, por ejemplo, por debajo de la entrada de esta columna, se separa a continuación por medio de al menos una etapa de separación en membrana.

De manera particularmente preferida, el producto de salida con contenido en agua de la columna se divide después de la retirada. En este caso, un primera parte de esta retirada se conduce a la etapa de separación en membrana y la otra parte se devuelve al espacio de reacción. De este modo, es posible mantener constante el contenido en agua en el espacio de reacción. De manera particularmente preferida, la corriente devuelta al espacio de reacción se mantiene constante. De manera correspondiente, la parte o bien corriente conducida en la etapa de membrana puede variar con respecto al volumen en función de la cantidad del fondo de la columna, en particular de la cantidad de agua en la columna.

Alternativamente a esta forma de realización preferida son posibles, sin embargo, también otras formas de realización. Así, por ejemplo, el producto de reacción puede ser separado también en un separador de fases de la fase acuosa que contiene al menos un catalizador de amina. En uno de estos casos, esta fase acuosa se conduce en su totalidad o en parte a la etapa de separación en membrana y el producto de reacción se transfiere, por ejemplo, a una columna de destilación. El fondo de esta columna puede entonces ser conducido de vuelta, de nuevo, al separador de fases, a la etapa de separación en membrana, de vuelta al espacio de reacción o directamente a una eliminación, p. ej., térmica.

Preferiblemente, las membranas de la etapa de separación en membrana se eligen de manera que en el caso de la corriente que se compone predominantemente de agua se trata del permeado, en el caso de la corriente reducida en

contenido en agua se trata del retenido de la etapa de separación en membrana. Sin embargo, también entonces es posible emplear membranas en las que en el caso de la corriente reducida en contenido en agua se trate del permeado y en el caso de la corriente predominantemente consistente en agua se trate del retenido.

Esta primera forma de realización preferida, en la que en el caso de la corriente que se compone predominantemente de agua se trata del permeado y de la corriente reducida en el contenido en agua se trata del retenido de la etapa de separación en membrana, se describe en lo que sigue a modo de ejemplo para una comprensión más sencilla de la invención. Sin embargo, se ha de señalar explícitamente que también la forma de realización inversa, menos preferida, en la que en el caso de la corriente reducida en contenido en agua se trata del permeado y en el caso de la corriente predominantemente consistente en agua se trata del retenido, queda en cada caso también abarcada por la descripción que sigue, si no se indica explícitamente otra cosa.

Preferiblemente, en el caso de la reacción de Mannich antepuesta se trata de una reacción de un aldehído con 2 a 6 átomos de carbono con formaldehido para formar un aldehído insaturado en un espacio de reacción. De manera particularmente preferida, se trata de una reacción de Mannich, en la que el propanal se hace reaccionar con formaldehido para dar metacroleína.

En particular, esta reacción se distingue porque la reacción se lleva a cabo en presencia de 0,1 a 20 % en moles de base orgánica, preferiblemente una amina secundaria, y 0,1 a 20 % en moles de ácido, preferiblemente un ácido orgánico, en cada caso referido al aldehído con 2 a 6 átomos de carbono, a una temperatura de 100 a 300 ºC y una presión de 5 a 100 bares. La presión y la temperatura se ajustan por norma general de modo que la reacción tenga lugar siempre por debajo del punto de ebullición de la mezcla de reacción, es decir, la reacción discurra en fase líquida.

Los procedimientos adecuados para la preparación de metacroleína, que se basan en una reacción de Mannich, son conocidos por el experto en la materia y son el objeto de correspondientes revisiones, 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 particular, el procedimiento llevado a cabo de manera particularmente preferida de acuerdo con la invención antes de la aportación del agua de reacción con contenido en amina se refiere a una reacción de Mannich llevada a cabo de manera continua, tal como se da a conocer en la solicitud de patente europea con el número de expediente 13002076.1. De acuerdo con la invención, para la explicación de una etapa previa preferida de este tipo se hace referencia al contenido de divulgación de esta solicitud en relación con la síntesis de metacroleína.

En el caso de los ácidos se trata, por norma general, de ácidos inorgánicos o ácidos mono-, di- o bien poli-carboxílicos orgánicos, preferiblemente ácidos monocarboxílicos, en particular ácidos monocarboxílicos alifáticos. De manera particularmente preferida, para la reacción de propanal y formaldehido se emplea al menos un ácido orgánico, de manera particularmente preferida ácido acético. La proporción de ácido oscila entre 0,1 y 20, ventajosamente de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5 % en moles, referido al propanal.

En el caso de las bases orgánicas se trata preferiblemente de aminas, de manera particularmente preferida de aminas secundarias. 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-hidroxietilpiperazina, piperazina, hexametilenimina, dietanolamina, metiletanolamina, metilciclohexilamina, metilciclopentilamina, diciclohexilamina o correspondientes mezclas. La proporción de base orgánica oscila entre 0,1 y 20, ventajosamente de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5 % en moles, referido al propanal.

La relación de los equivalentes amina a ácido se elige preferiblemente de modo que en la mezcla de reacción resulte, antes de la reacción, un valor del pH de 2,5 a 9.

En el agua de reacción con contenido en amina pueden estar contenidos, junto a los componentes y productos secundarios mencionados, adicionalmente eductos remanentes o sus metabolitos, tal como paraformaldehído, o disolventes orgánicos, tales como, p. ej., propanol, dioxano, tetrahidrofurano, metoxietanol. En particular, pueden estar contenidos también productos secundarios del sistema catalítico, tales como, por ejemplo, aminas terciarias o sus sales.

En un procedimiento de este tipo, la separación del producto tal como, p. ej., de la metacroleína, tiene lugar – tal como se describe – preferiblemente a través de una columna de destilación. En la mitad inferior de una columna de este tipo se encuentra la entrada. Abajo en esta columna se acumula un fondo que se compone predominantemente del agua de la reacción. Ésta contiene adicionalmente los componentes del catalizador, tales como, por ejemplo, el

ácido orgánico y la amina secundaria o bien la sal formada a partir de estos, así como productos secundarios de la reacción. Esta solución acuosa de catalizador puede eliminarse por debajo de la entrada, en particular en el fondo de la columna. El agua de reacción se compone en este caso de agua que fue añadida como solución de catalizador, el agua formada en la reacción y, opcionalmente, el agua de la solución de formaldehido.

En el caso de una condensación de aldol o de una reacción de Mannich, tal como, por ejemplo, la preparación de metacroleína a partir de propanal y formaldehido, preferiblemente la mezcla de reacción se aporta a una columna y allí se arrastra con vapor de agua. El producto abandona junto con el agua la columna en la parte superior. La mezcla se condensa y se separa, a través de un recipiente de separación de fases, en una fase superior y una fase inferior. La fase superior contiene el producto, por ejemplo, metacroleína. La fase inferior se compone principalmente de agua. Preferiblemente, este agua puede ser devuelta, al menos en parte, preferiblemente en su totalidad de nuevo a la columna para la separación del producto todavía disuelto en la misma.

Un agua de reacción generada en la preparación de metacroleína a partir de propanal y formaldehido se compone del agua que fue añadida como solución de catalizador, de la formada en la reacción y, opcionalmente, de la procedente de la solución de formaldehido. Otras fuentes de agua a tener en cuenta, sin embargo, en menor medida son componentes de los eductos técnicos, tales como propional y agua, la cual es formada en diversas reacciones secundarias de los componentes de catalizador con eductos, productos secundarios y productos de la reacción, así como agua de la reacción a base de todos estos componentes que se forman bajo las condiciones de reacción. En este agua de reacción con contenido en amina pueden estar contenidos, junto a los componentes y productos secundarios mencionados, adicionalmente eductos remanentes o sus metabolitos. En particular, en este caso se han de mencionar los componentes de catalizador, tales como una amina secundaria y un ácido orgánico, así como la sal formada a partir del mismo. Productos secundarios de estos catalizadores son de particular interés en relación con una eliminación. Aquí se han de señalar como ejemplo, ante todo, aminas alquiladas superiores, tales como, en particular, trimetilamina en el caso de utilizar dimetilamina como amina de catalizador original. También pueden estar contenidas pequeñas cantidades de educto o producto en el agua de reacción con contenido en amina. Ejemplos de ello son metacroleína, formaldehido, paraformaldehído y propanal. Como productos secundarios de la reacción que están contenidos igualmente en el agua de reacción con contenido en amina serían de mencionar, por ejemplo, dímeros, oligómeros o polímeros de la metacroleína. Además, en función de la realización del proceso pueden estar contenidos también otros coadyuvantes, tales como disolventes orgánicos, tales como, p. ej., metanol, ácido fórmico, propanol, dioxano, tetrahidrofurano o metoxietanol – así como otras sustancias contenidas en la matriz de reacción o resultantes.

En una forma de realización particular preferida de la invención, la corriente consistente predominantemente en agua, preferiblemente el permeado de la primera etapa de separación en membrana se separa mediante una segunda etapa de separación en membrana en una segunda corriente que se compone predominantemente de agua, preferiblemente en un segundo permeado con contenido en agua, y en una corriente reducida en el contenido en agua, preferiblemente un segundo retenido. Este segundo permeado se distingue porque presenta un contenido en agua muy elevado y una porción muy pequeña de componentes de catalizador, producto, eductos y productos secundarios. Por consiguiente, la mayoría de las veces es posible aportar este permeado para una eliminación biológica. Una eliminación de este tipo no sería posible con el agua residual de una instalación análoga, no de acuerdo con la invención. Aquí, debería tener lugar una etapa de destilación adicional para la obtención de un agua menos cargada o bien el agua residual debería ser aportada a una eliminación térmica, p. ej., a un oxidante térmico.

Incluso en relación con el primer permeado de la primera etapa de separación en membrana del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ya posible que este permeado pueda ser aportado a un tratamiento biológico. Esto depende del modo de funcionamiento de la instalación y de la carga que resulta de ello del permeado con las sustancias mencionadas. Independientemente de ello, un permeado de este tipo está menos solicitado con estas sustancias que un fondo de la columna expulsado de la instalación. Con ello, un permeado solicitado con mayor intensidad sería más fácil de purificar mediante una destilación.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención, independientemente de la forma de realización con una o dos etapas de separación en membrana, tiene la gran ventaja con respecto al estado de la técnica que componentes de catalizador disueltos en el fondo de la columna permanecerán de este modo en gran parte en la instalación. Esto es muy ventajoso con respecto a una extracción pura del fondo de la columna para la reducción del contenido en agua. Lo mismo es válido también para el producto disuelto en el fondo de la columna. Dado que este producto no es expulsado conjuntamente en las etapas de separación en membrana, el rendimiento global del proceso se aumenta incluso con el procedimiento de acuerdo con la invención.

En este procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse, por ejemplo, membranas de nanofiltración u ósmosis inversa, que son adecuadas para la separación de agua a partir de una mezcla. Para ello son conocidas membranas del sector del tratamiento de aguas o bien de la desalación de aguas tal como encuentran uso, por lo

demás, por ejemplo para la obtención de agua potable o agua de alimentación de calderas en centrales eléctricas. Preferiblemente, se trata de membranas que presentan una capa activa en la separación a base de poliamida, acetato de celulosa o polietersulfona, de manera particularmente preferida de una poliamida. Un ejemplo bien adecuado de ello es la membrana Dow Filmtec SW30HR.

Por norma general, las membranas se presentan en forma de elementos enrollados en espiral. La estructura exacta de membranas de este tipo puede leerse, por ejemplo en Th. Melin, R. Rautenbach "Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung", 3ª edición, Springer Verlag, Berlín, págs. 173-175.

De manera preferida de acuerdo con la invención, la etapa de separación en membrana presenta una temperatura local en la membrana entre 10 y 70 ºC, preferiblemente entre 30 y 40 ºC. Igualmente preferido, la presión de la transmembrana oscila entre 20 y 100 bares, preferiblemente entre 50 y 90 bares y de manera particularmente preferida entre 70 y 90 bares. La técnica exacta de la instalación para la inclusión de las etapas de separación en membrana en una instalación de producción de este tipo es conocida por el experto y puede leerse, por ejemplo, en Th. Melin, R. Rautenbach "Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung", 3ª edición, Springer Verlag, Berlín, págs. 205-226 y 245-308.

El primer retenido que se obtiene en la primera o bien única etapa de separación en membrana es devuelto, preferiblemente, en su totalidad o en parte, al espacio de reacción. En parte significa en este caso que una parte del retenido es expulsada para la separación de productos secundarios que, por el contrario, se acumularían en la instalación. Esto puede tener lugar de forma continua. Opcionalmente, esta expulsión tiene lugar de manera discontinua. Así, una expulsión puede tener lugar, p. ej., a intervalos regulares. De manera particularmente preferida, mediante sondas en línea se determina el contenido de productos secundarios de este tipo. En este caso, la expulsión puede tener lugar al rebasarse por encima un valor límite previamente establecido. En función del tipo de producto secundario, en el caso de estas sondas puede tratarse de una determinación del valor del pH, una sonda IR o RI, una determinación de la viscosidad o una medición de la conductividad. También es posible obtener datos correspondientes de las sondas de temperatura en la columna de destilación. También es sin embargo simplemente posible medir la cantidad de agua expulsada del permeado a continuación de las etapas de separación en membrana. También, en este agua expulsada puede determinarse la concentración de agua expulsada conjuntamente. Igualmente, también puede determinarse la cantidad de componentes del catalizador expulsados o bien sus metabolitos en el retenido. Con ello, los productos secundarios resultantes pueden ser separados de manera muy sencilla de las mezclas de reacción, de modo que el procedimiento puede llevarse a cabo en conjunto con un elevado rendimiento, sin que sean necesarias complejas etapas de purificación.

Adicionalmente, el contenido en agua y/o el contenido en catalizador pueden determinarse en la instalación de producción. Esto puede tener lugar, por ejemplo, en la tubería para el retorno del retenido al espacio de reacción. En particular, después de una retirada de retenido por los motivos expuestos, es necesaria una compensación de la concentración del catalizador, p. ej., mediante la adición de un ácido orgánico y de una amina. En caso necesario, en base a estos valores de medición, puede aportarse catalizador al espacio de reacción.

Además, es posible que se retire más agua a través del permeado expulsado de la instalación que la que se forma en la reacción o bien la que se aporta a la instalación mediante la adición de educto y catalizador. Para ello, preferiblemente en la tubería para la devolución del retenido o directamente en el espacio de reacción se determina el contenido en agua en línea mediante una sonda adecuada para ello. De manera particularmente preferida, simplemente se determina la cantidad de agua evacuada a través de las etapas de separación en membrana. Mediante la adición de agua adicional, la instalación puede entonces ponerse en funcionamiento con una concentración en agua constante.

Preferiblemente, el contenido en agua a la entrada del espacio de reacción no es mayor que 75% de la masa total.

Como ya se ha explicado, un retenido puede ser aportado a una combustión, p. ej., a un oxidante térmico. En particular, el segundo retenido puede ser aportado a una combustión y/o a la primera etapa de separación en membrana y/o al espacio de reacción. De este modo se obtiene una retirada de agua muy eficiente y, en el caso de un retorno, solo han de ser calcinadas cantidades muy pequeñas de líquido residual. Además, esta fase a devolver al oxidante térmico tiene con respecto al estado de la técnica un contenido en agua claramente menor y, por lo tanto, puede ser calcinada claramente con un mayor ahorro de energía.

Por el contrario, el primer retenido se conduce preferiblemente de vuelta al espacio de reacción y/o, de manera particularmente preferida – tal como se ha expuesto – solo en caso necesario, a una combustión.

Además, en una forma de realización adicional de la invención también es posible configurar la instalación de modo que el producto de salida acuoso de la parte inferior de la columna de destilación sea conducido a la primera etapa

de separación en membrana y/o proporcionalmente devuelta al espacio de reacción. Esto puede tener lugar, por una parte, de forma continua a través de una simple separación de la corriente en corrientes parciales. En este caso, una corriente parcial puede conducir conjuntamente precisamente la cantidad de agua que sea necesaria para expulsar la cantidad de agua a través de las etapas de separación en membrana que se forma durante la reacción y que se añadió con las sustancias de partida. Esta corriente parcial es expulsada entonces y es conducida a la etapa de separación en membrana. La otra corriente parcial es devuelta al reactor.

Por otra parte, también puede controlarse en caso necesario el caudal. Así, por ejemplo, es posible poner en funcionamiento la instalación durante el arranque exclusivamente bajo el retorno al espacio de reacción y solo después de la acumulación de una gran cantidad de agua en la instalación conducir el fondo de la columna a la etapa de separación en membrana. También una conmutación de este tipo puede ser controlada automáticamente, p. ej., en forma de una válvula o de una llave de tres vías, también mediante datos determinados con sondas en relación con el contenido en agua y/o la concentración de productos secundarios.

Una gran ventaja de la presente invención es que el procedimiento puede ser llevado a cabo con modificaciones relativamente sencillas y económicas de instalaciones existentes. Las modificaciones están ligadas a bajos costos de inversión. En este caso, las instalaciones son fáciles de mantener y determinan pequeños costos de mantenimiento. Para el mantenimiento, por ejemplo, la corriente puede ser conducida junto a la respectiva etapa de separación en membrana. Así, es posible someter la respectiva etapa de separación en membrana a una purificación, por ejemplo con agentes de purificación de membrana, mientras que la instalación de producción propiamente dicha puede continuar funcionando. Además, por ejemplo, también es posible disponer en paralelo varias membranas en una etapa de separación en membrana. Con una realización de este tipo de la invención es entonces incluso posible continuar utilizando la etapa de separación en membrana, mientras que distintas membranas están conectadas y se purifican fuera de línea.

Lista de símbolos de referencia de los dibujos

Fig. 1: Forma de realización con una etapa de membrana

1 dosificación de formalina
2 dosificación de propionaldehído
3 dosificación de dimetilamina
4 dosificación de ácido acético
5 reactor o bien espació de reacción
6 producto de cabeza de la columna
7 producto del fondo de la columna
8 entrada a la etapa de separación en membrana
9 retorno del fondo de la columna al reactor
10 retorno de retenido de la etapa de membrana al reactor
11 expulsión de retenido
12 retorno de fase acuosa a la columna
13 metacroleína producto
14 columna de destilación
15 condensador
16 separador de fases
17 etapa de separación en membrana
18 permeado

Fig. 2: Forma de realización con dos etapas de separación en membrana

1 dosificación de formalina
2 dosificación de propionaldehído
3 dosificación de dimetilamina
4 dosificación de ácido acético
5 reactor o bien espació de reacción
6 producto de cabeza de la columna
7 producto del fondo de la columna
8 entrada a la etapa de separación en membrana
9 retorno del fondo de la columna al reactor
10 retorno de retenido de la etapa de membrana al reactor
11 expulsión de retenido
12 retorno de fase acuosa a la columna

13 metacroleína producto
14 columna de destilación
15 condensadores
16 separadores de fases
17 1ª etapa de separación en membrana
18 permeado 1ª etapa de membrana a 2ª etapa de separación en membrana
19 2ª etapa de separación en membrana
20 permeado 2ª etapa de separación en membrana
21 retenido 2ª etapa de separación en membrana a 1ª etapa de separación en membrana

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para llevar a cabo continuamente una reacción de Mannich, caracterizado por que una fase acuosa que contiene al menos un catalizador de amina se separa por medio de al menos una etapa de separación en membrana en una corriente que consiste predominantemente en agua y una corriente reducida en el contenido en agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el producto de reacción en una columna se separa al menos en parte, y por que un producto de salida que contiene agua, que se retira por debajo de la entrada de esta columna se separa a continuación, al menos en parte, por medio de al menos una etapa de separación en membrana.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que se divide el producto de salida que contiene agua y una parte se conduce a la etapa de separación en membrana y la otra parte se devuelve al espacio de reacción.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el caso de la corriente que consiste predominantemente en agua se trata del permeado y de la corriente reducida en contenido en agua se trata del retenido de la etapa de separación en membrana.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en un espacio de reacción, un aldehído con 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente propanal, se hace reaccionar con formaldehído para dar un aldehído insaturado, preferiblemente metacroleína.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de 0,1 a 20 % en moles de base orgánica, preferiblemente una amina secundaria, y 0,1 a 20 % en moles de ácido, en cada caso basado en el aldehído con 2 a 6 átomos de carbono, a una temperatura de 100 a 300 °C y a una presión de 5 a 100 bares.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la corriente que consiste predominantemente en agua se separa mediante una segunda etapa de separación en membrana en una segunda corriente que consiste predominantemente en agua y una segunda corriente con contenido reducido en agua.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que las membranas presentan una capa activa de separación de poliamida a base de acetato de celulosa o polietersulfona.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la temperatura local en la membrana está entre 10 y 70 °C y la presión de la transmembrana está entre 20 y 100 bares.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la primera corriente reducida en el contenido en agua se devuelve total o parcialmente al espacio de reacción.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el contenido en agua y/o el contenido en catalizador se determina en la instalación de producción y, si es necesario, se aporta agua y/o catalizador adicionales al espacio de reacción.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el contenido en agua y/o el contenido en catalizador se determinan por medio de una sonda en línea o midiendo el agua descargada a través de las etapas de separación en membrana.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el contenido en agua en la entrada del espacio de reacción no es mayor que 75 % de la masa total.

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que se aporta a un tratamiento biológico al menos una corriente que consiste predominantemente en agua, separada mediante las etapas de separación en membrana.

15. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que se aporta a un tratamiento biológico la corriente que consiste predominantemente en agua, separada mediante la segunda etapa de separación en membrana.

16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que se aporta a una combustión una corriente con un contenido reducido en agua.

17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que la segunda corriente con un contenido reducido en agua se aporta a una combustión y/o a la primera etapa de separación en membrana y/o el espacio de reacción.

18. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que la primera corriente reducida en el contenido en agua se conduce al espacio de reacción y/o a una combustión.

19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que el producto de salida acuoso de la parte inferior de la columna de destilación se conduce a la primera etapa de separación en membrana y/o se devuelve al espacio de reacción.

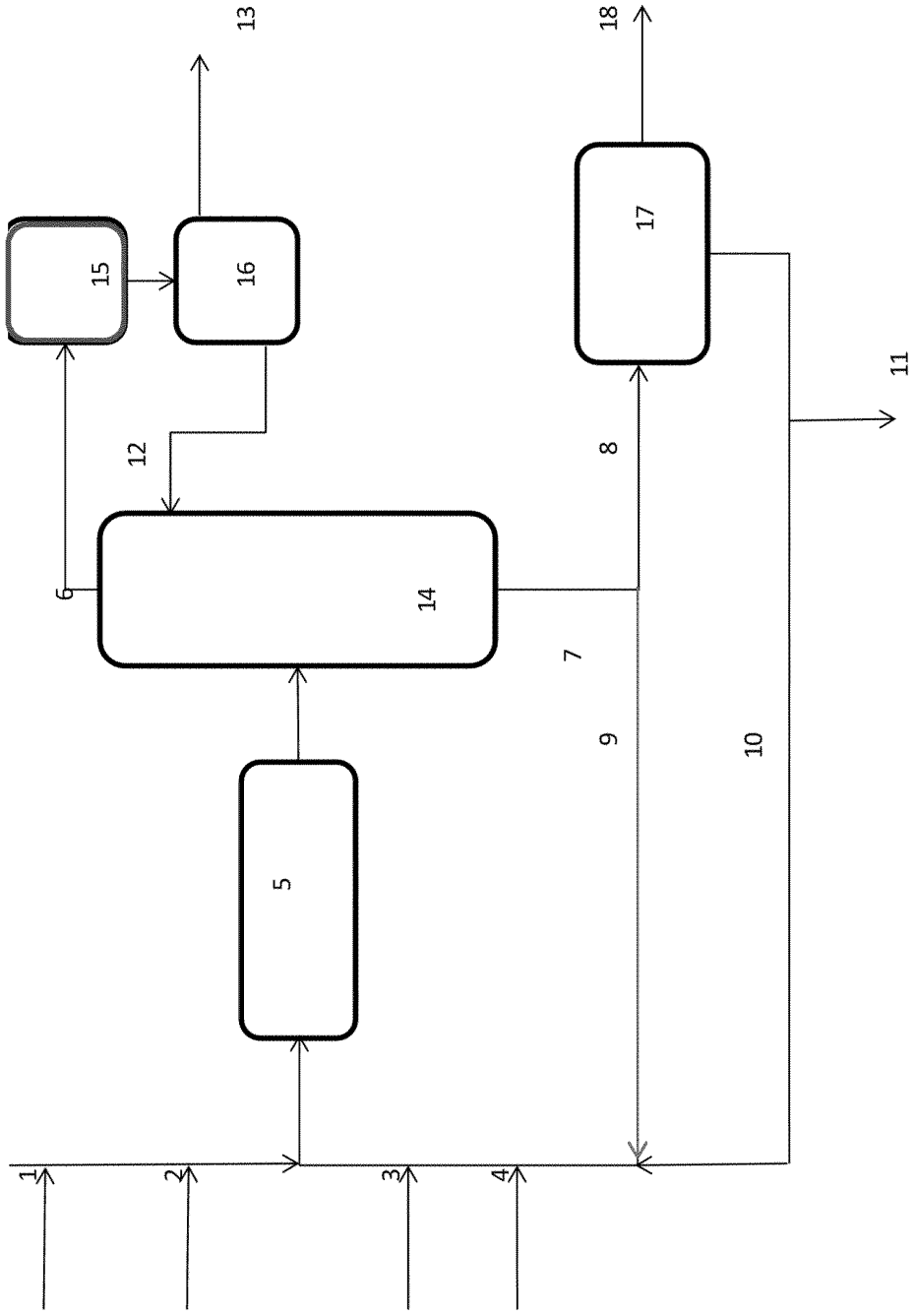

Fig.1

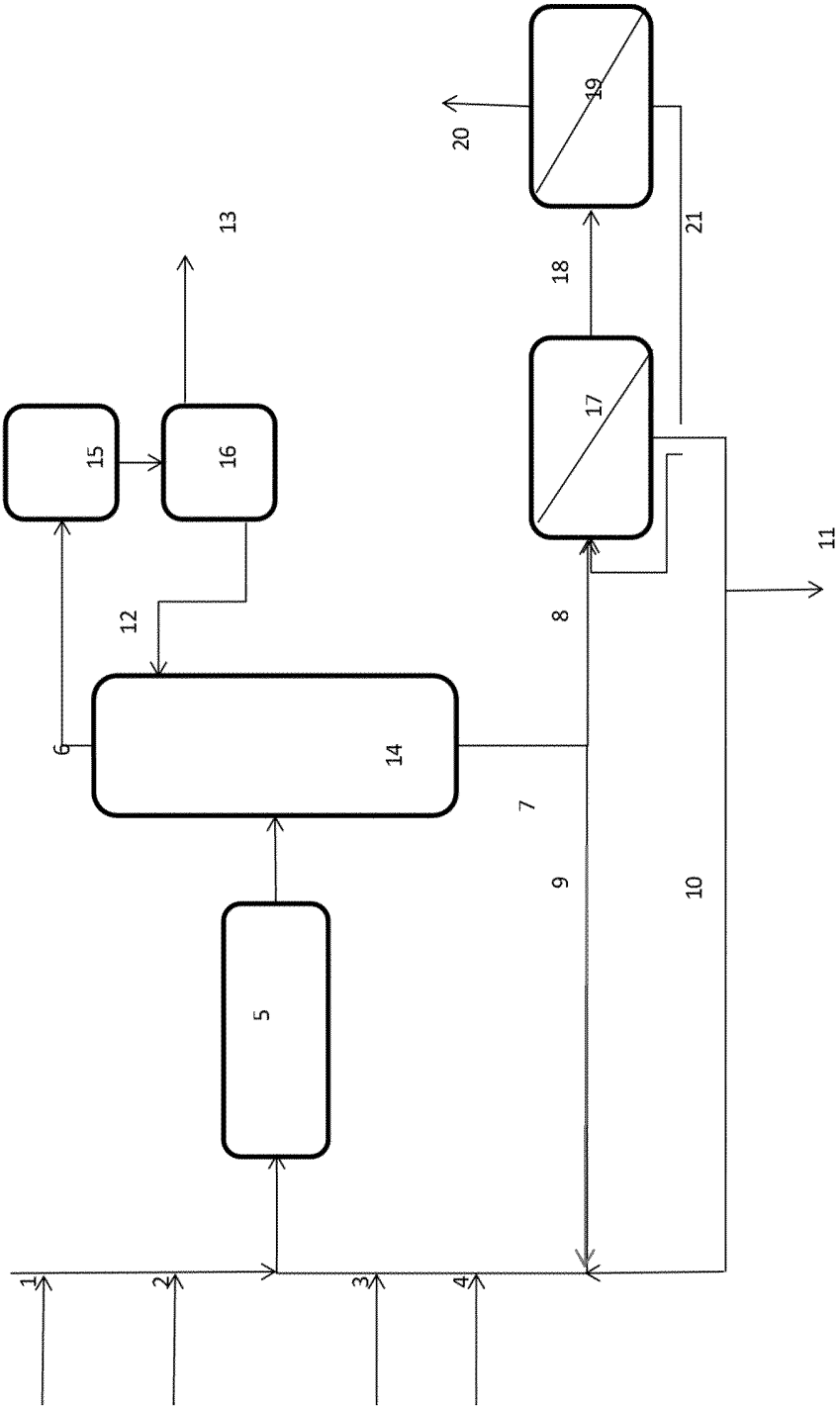

Fig.2