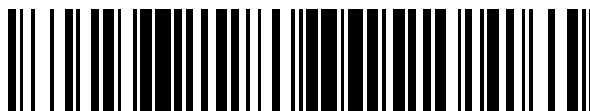


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 990**

51 Int. Cl.:

C07C 67/39 (2006.01)

C07C 67/44 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2016 PCT/EP2016/071241**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17046001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2016 E 16763037 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3350152**

54 Título: **Síntesis de ácido metacrílico a partir de metacrilato de alquilo basado en metacroleína**

30 Prioridad:

16.09.2015 EP 15185441

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.01.2020

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.0%)
Dolivostrasse 17
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KRILL, STEFFEN;
GRÖMPING, MATTHIAS y
LYGIN, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 738 990 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

Síntesis de ácido metacrílico a partir de metacrilato de alquilo basado en metacroleína

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metacrilatos de alquilo, en particular MMA, y de ácido metacrílico a base de metacroleína, que es esterificada oxidativamente para formar un metacrilato de alquilo. La metacroleína es en este caso accesible básicamente a partir de componentes C₂ y C₄. El presente procedimiento tiene en este caso la ventaja de que el metacrilato de alquilo y el ácido metacrílico pueden obtenerse fácilmente, en elevados rendimientos y elevadas purezas, opcionalmente en forma de mezcla o en forma de corrientes de producto aisladas. En este caso, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta, en particular, 10 la gran ventaja de que particularmente la relación de los productos deseados ácido metacrílico y metacrilato de alquilo, en particular MMA, puede ser ajustada libremente en un amplio intervalo y puede ser variada mediante medidas técnicas del procedimiento y parámetros del proceso.

Estado de la Técnica

15 A partir del estado de la técnica se conoce una pluralidad de procedimientos para la preparación de ácido metacrílico.

Un modo de proceder habitual consiste en la oxidación controlada de gases hidrocarbonados, por ejemplo butileno. Lo desventajoso de estos procedimientos son los rendimientos más bien bajos considerados en su conjunto, que se obtienen con ello.

20 Además de ello, el ácido metacrílico puede obtenerse mediante la reacción de metacrilamida con agua. Este procedimiento se describe, en particular, en el documento US 7.253.307. De acuerdo con este documento, la reacción de la metacrilamida con agua puede tener lugar en un reactor de tanque agitado o un reactor de tubos. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 3,65 a 7,70 bares y a una temperatura en el intervalo de 50 a 210 °C.

25 Los procedimientos para la preparación de ácido metacrílico descritos en el documento US 7.253.307 conducen ya a buenos rendimientos en el caso de una elevada pureza. No obstante, el ácido metacrílico representa un producto importante de la industria química, el cual sirve como sustancia de partida para muchos productos importantes. Por lo tanto, un rendimiento máximo y una pureza particularmente elevada con costes de producción bajos son esenciales para el éxito rentable de un proceso de preparación de este tipo. Mejoras ya relativamente pequeñas en relación con los rendimientos, las vidas útiles de las instalaciones o características del procedimiento similares conducen a un avance significativo en relación con las cantidades residuales y los costes de fabricación. La amida 30 del ácido metacrílico propiamente dicha se prepara habitualmente según el procedimiento sulfo de acetocianhidrina (abreviada ACH) a base de ácido cianhídrico y acetona en presencia de un gran exceso de ácido sulfúrico. En el caso del procedimiento se generan grandes cantidades de ácido sulfúrico residual o bien solución de hidrógeno-sulfato de amonio orgánicamente impurificada. Estos pueden ser elaborados solo con un gran esfuerzo energético para dar ácido sulfúrico. 35

Asimismo, ácido α -hidroxisobutírico (HIBS) puede servir como sustancia de partida para la preparación de ácido metacrílico. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento US 3.487.101, en donde la preparación de diversos derivados del ácido metacrílico, en particular ácido metacrílico y éster del ácido metacrílico, se realiza partiendo de ácido 2-hidroxisobutírico (HIBS) en la fase líquida, caracterizado porque la reacción de HIBS 40 para dar ácido metacrílico se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carácter básico disuelto a temperaturas elevadas entre 180 – 320 °C en presencia de ésteres de alto punto de ebullición (p. ej., éster dimetílico del ácido ftálico) y anhídridos cíclicos (p. ej., anhídrido del ácido ftálico). De acuerdo con la patente, en el caso de conversiones de HIBS de > 90% se alcanzan selectividades de MAS en torno al 98 %. Sobre la estabilidad a largo plazo de la solución de catalizador líquida, en particular de la estabilidad del anhídrido empleado bajo otras 45 condiciones de reacción no se proporcionan datos algunos.

El documento RU 89631 se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido metacrílico partiendo de HIBS mediante disociación con agua en fase líquida, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador con una solución acuosa de HIBS (hasta 62 % en peso de HIBS en agua) bajo presión a temperaturas elevadas de 200 °C – 240 °C.

50 Además de ello, se examinó de manera intensiva el uso de propeno como materia prima base, accediéndose a través de las pasos hidrocarbonilación para dar ácido butírico y oxidación deshidratante en rendimientos moderados en ácido metacrílico. En este caso, se trata de una reacción de propeno con monóxido de carbono, ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico concentrado y la subsiguiente hidrólisis de los productos intermedios en presencia de agua. El procedimiento no encuentra aplicación en la producción.

55 Además, es conocido emplear como materia prima base propanal, al que se puede acceder en procesos técnicos partiendo de etileno y componentes C-1, tales como monóxido de carbono. En estos procesos, en una reacción

aldolizante con formaldehído bajo deshidratación del compuesto de β -hidroxycarbonilo resultante in situ se hace reaccionar para dar el correspondiente compuesto α , β -insaturado, la metacroleína.

Una panorámica sobre los procedimientos habituales para la preparación del ácido metacrílico y sus ésteres se encuentra en la bibliografía, tal como, p. ej., Weissermel, Arpe "Industrielle organische Chemie", VCH, Weinheim 1994, 4ª edición, pág. 305 y siguientes o Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª edición, Vol. 15, página 357.

El documento EP 0 487 853 describe la preparación de ácido metacrílico partiendo de acetocianhidrina (ACH), caracterizado porque en el primer paso se hace reaccionar ACH con agua a temperaturas moderadas en presencia de un catalizador de hidrólisis heterogéneo, y en el segundo paso se hace reaccionar amida del ácido α -hidroxiisobutírico con formiato de metilo o metanol/monóxido de carbono bajo la formación de formamida y éster metílico del ácido hidroxiisobutírico (HIBSM), y en el tercer paso, HIBSM se saponifica en presencia de un intercambiador de iones heterogéneo con agua para formar HIBS, y en el cuarto paso se deshidrata HIBS, dejando que reaccione en fase líquida a temperaturas elevadas en presencia de una sal alcalina soluble. La preparación de ácido metacrílico ex HIBS se describe en el caso de altas conversiones en torno al 99 % con selectividades más o menos cuantitativas. La pluralidad de los pasos de reacción necesarios y la necesidad del aislamiento intermedio de compuestos intermedios individuales, en particular también la realización de pasos individuales del proceso a presión elevada, complican el procedimiento y, con ello, le hacen no rentable en última instancia. Además de ello, forzosamente precipita formamida, en donde este compuesto es considerado con frecuencia como producto secundario indeseado, el cual debe ser eliminado de manera costosa. En otra variante, puede emplearse formamida para la preparación de HCN. En última instancia, permanecen sin embargo aquí los inconvenientes de la reacción en múltiples pasos con circuitos complejos, lo cual conduce de nuevo a un elevado esfuerzo energético y, en particular, a un elevado consumo de vapor específico.

A partir del documento EP 2 714 640 se conoce finalmente un procedimiento, en el que el ácido metacrílico se obtiene mediante hidrólisis de metacrilato de metilo (MMA) basado en ACH. En este caso, la ACH se hace reaccionar primero para dar metacrilamida y ésta se esterifica, a continuación, con metanol para dar MMA. Con ello, en el caso de este procedimiento para la preparación de MMA no existe, a diferencia de otros procedimientos, posibilidad alguna de expulsar ácido metacrílico en forma de un producto intermedio. Además, el agua aportada debe ser calentada. Esto es desventajoso, en particular desde un punto de vista energético en virtud de la elevada capacidad térmica del agua y de la incorporación de energía relevante ligada a ello.

Una hidrólisis de este tipo es conocida, sin embargo, solo para este procedimiento de ACH específico. Entretanto existen, sin embargo, alternativas más eficientes para la preparación de MMA que en cierto modo no presentan ácido metacrílico como producto secundario. Así, en el documento WO 2014/170223 se describe un procedimiento muy eficiente, en el que, a partir de fracciones C_2 , se obtiene en un primer paso propionaldehído y éste se hace reaccionar, en un segundo paso con formaldehído para dar metacroleína (MAL). Esta MAL se puede esterificar de nuevo a continuación, en presencia de catalizadores de metales u óxidos de metales especiales y de metanol de forma oxidativa para dar MMA. Este procedimiento se distingue con respecto a todos los otros procedimientos por un rendimiento particularmente elevado y selectividades particularmente buenas. Sin embargo, tiene el inconveniente de que el ácido metacrílico no se obtiene en cierto modo o solo en un volumen muy pequeño como producto secundario.

No se conoce una transferencia del procedimiento de hidrólisis conocido a partir del documento EP 2 714 640 a esta preparación de MMA, toda vez que este procedimiento de hidrólisis describe el empleo de MMA purificado y no de mezclas de productos intermedios que contienen MMA junto a los productos secundarios generados específicamente en este procedimiento.

Importante a este respecto es también que en función de la tecnología y de la base de materia prima empleadas resulten en cada caso otros productos secundarios problemáticos, de modo que existe una gran diferencia de si el MMA se genera a partir de un procedimiento sulfo de ACH o se emplea, por ejemplo, basado en una materia prima C-2 (etileno) tal como se describe en el documento WO 2014/170223.

Una integración sencilla de una hidrólisis de MMA para dar ácido metacrílico (MAS), tal como se describe en el documento EP 2 714 640, en un procedimiento de preparación de MMA partiendo de metacroleína significaría que deberían incorporarse muchos pasos de separación adicionales, lo cual provocaría de nuevo elevados costes de inversión adicionales y, en conjunto, no presentaría efectos sinérgicos entre dos procedimientos.

Tampoco estos son fáciles de llevar a cabo, dado que el MMA basado en C_2 conforme al documento WO 2014/170223 presenta, en particular en los pasos de elaboración, un espectro de producto secundario totalmente distinto que debe ser tenido en cuenta considerando elevados rendimientos y selectividades. Así, es conocido que el MMA, el cual se preparó conforme al documento WO 2014/170223, a pesar de la purificación puede tender a amarilleamientos. Además, este MMA bruto contiene, en particular, elevadas concentraciones de ácido metacrílico, de 1,1-dimetoxiisobuteno o de productos de Michael de la MAL y MAL dímera, así como sus productos consecutivos de reacción procedentes de la esterificación oxidativa, tales como, por ejemplo, los correspondientes ácidos y éster

metílico. En particular, la MAL dímera conduce con ello a cantidades relevantes de éster metílico y/o ácido en el MMA. Si se quisieran entonces evitar estos productos secundarios indeseados, es necesario purificar el MMA antes de la hidrólisis. Esto tiene lugar de forma primaria mediante una destilación. En este caso se separa sin embargo el ácido metacrílico que resulta igualmente como producto secundario de la esterificación oxidativa y, con ello, se pierde el rendimiento.

Finalmente, en el documento EP 0 092 097 se da a conocer un procedimiento sobre la base de C₂, realizado a través del compuesto intermedio metacroleína (MAL): En este caso, el ácido metacrílico se genera directamente en un paso en fase gaseosa que se une a la síntesis de MAL y puede ser descargado opcionalmente, elaborado y aislado. El objetivo real del procedimiento es la esterificación con metanol para dar MMA en una tercera etapa. Con ello, este procedimiento es ciertamente adecuado para preparar ácido metacrílico junto con MMA, pero los rendimientos alcanzables están limitados por el paso no satisfactorio de MAL para dar MAS en la fase gaseosa, lo cual, en conclusión, repercute negativamente sobre la rentabilidad del procedimiento. Lo desventajoso de este procedimiento eficiente por parte de la base de materia prima es, en particular, la reacción subsiguiente en la fase gaseosa en un heteropoliácido. En este caso, se alcanzan solo conversiones parciales de MAL, y el rendimiento asciende, también según la bibliografía de patentes, como máximo a 80 hasta 85 % de ácido metacrílico. Incluso en la fase gaseosa, la presencia de productos secundarios a partir de la preparación de la MAL a partir de propionaldehído, tal como metacroleína dímera y pentenales, tiene efectos negativos, de modo que estos productos secundarios deben ser limitados estrictamente.

Muchos de los procedimientos expuestos, en particular para la hidrólisis, presentan, además, el inconveniente de que el agua debe ser incorporada en el sistema. Ésta debe ser calentada, sin embargo, antes de la adición o en el reactor hasta la temperatura de reacción.

En resumen, se ha de retener que hasta la fecha no existe una solución rentable y evidente técnicamente o técnicamente sencilla para preparar, p. ej., basándose en metacroleína como base de partida y materia prima, MMA junto a ácido metacrílico y, con ello, preparar, en particular, la relación del producto de las dos sustancias valiosas en una amplia relación con rendimientos globales al mismo tiempo buenos y, en última instancia, óptimamente rentable.

Misión

Por lo tanto, misión de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento eficiente y atractivo desde un punto de vista de rentabilidad para la preparación de metacrilatos de alquilo, en particular de MMA y, al mismo tiempo, de ácido metacrílico, partiendo de componentes de C₂.

En particular, se ha de proporcionar un procedimiento mediante el cual se considere la problemática de necesidades del mercado o bien requisitos del mercado variables de ácido metacrílico y MMA y, para ello, poder generar los dos productos valiosos en un intervalo casi libremente elegible mediante la elección de correspondientes parámetros técnicos del procedimiento.

Además, el nuevo procedimiento debe contentarse con un bajo consumo de energía, así como posibilitar rendimientos globales elevados de ácido metacrílico o bien metacrilatos de alquilo, en particular MMA.

Además de ello, los metacrilatos de alquilo y el ácido metacrílico preparados mediante el procedimiento deben presentar bajos índices de color.

En particular, era misión de la presente invención evitar los inconvenientes mencionados de otros procedimientos, en particular poder controlar la relación a base de metacrilatos de alquilo y ácido metacrílico en el producto mediante la realización del proceso y los parámetros del proceso.

Además, existía la misión de proporcionar un procedimiento para la preparación de ácido metacrílico mediante hidrólisis de MMA, en el que no se tenga que añadir al sistema agua adicional alguna.

Otros problemas no mencionados explícitamente pueden resultar de la descripción o de las reivindicaciones.

Solución

Estos problemas se resolvieron mediante la provisión de un nuevo procedimiento para la preparación de ácido metacrílico, que presenta los siguientes pasos del proceso:

- a) síntesis de metacroleína en un reactor I,
- b) esterificación oxidativa de metacroleína con un alcohol y oxígeno para dar un metacrilato de alquilo en un reactor II, y

- e) reacción de al menos una parte del metacrilato de alquilo con agua para dar ácido metacrílico en un reactor III.

Particularmente preferidos son procedimientos de acuerdo con la invención que presentan más detalladamente los siguientes pasos del proceso:

- 5 a) síntesis de metacroleína en un reactor I,
- b) esterificación oxidativa de metacroleína con un alcohol y oxígeno para dar un metacrilato de alquilo en un reactor II,
- c) separación de la metacroleína en exceso y al menos separación parcial del alcohol, subsiguiente tratamiento opcional con un ácido y separación de fases opcional de la composición con contenido en metacrilato de alquilo,
- 10 d) separación de la composición con contenido en metacrilato de alquilo y, opcionalmente, ácido metacrílico bajo la aportación de agua como una fase orgánica de una fase acuosa en una extracción I,
- e) reacción de al menos una parte del metacrilato de alquilo con agua para dar ácido metacrílico en un reactor III.
- 15 f) transferencia de la composición, que contiene ácido metacrílico y metacrilatos de alquilo del paso e) del proceso a la extracción I del paso d) del proceso, y
- g) separación opcional del ácido metacrílico del metacrilato de alquilo en una etapa de separación M.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede aplicarse a todos los procedimientos basados en metacroleína y subsiguiente esterificación oxidativa de esta metacroleína. En este caso, la metacroleína ha sido preparada a base de C2 o C4. En particular, el procedimiento de la invención puede aplicarse a las combinaciones a base de un procedimiento basado en C2 para la preparación de metacroleína y una subsiguiente esterificación oxidativa para dar un metacrilato de alquilo. Esto afecta, en particular, a los procedimientos descritos en los documentos DE 3 213 681, US 4.408.079, CN 1 038 461 04 y en la solicitud de patente europea con el número de expediente de solicitud 14185345.7.

Un aspecto particular de la presente invención es la posibilidad de poder configurar de manera particularmente ahorrrativa de energía las corrientes de agua dentro del proceso global y ajustar la formación de productos secundarios en pasos individuales del proceso, de modo que estos no se estorben mutuamente. Así, el agua es aportada al proceso en diferentes etapas. Esto afecta primeramente a la etapa a) en la que al reactor I (6) se aporta agua, p. ej., con formaldehído (1), la base (3) y/o el ácido (4). El contenido en agua exacto en la salida de producto de metacroleína después del aislamiento (8), el cual es relevante en relación con la formación de productos secundarios, puede en este caso verse afectado en función de los otros parámetros del proceso y de aislamiento, tales como temperatura, presión, concentración del catalizador o tiempo de permanencia, t y se ha de optimizar por el experto en la materia sobre la base del estado conocido de la técnica para esta etapa del proceso.

La metacroleína preparada bajo el parámetro del proceso óptimo, tal como se describe, p. ej., en la solicitud de patente europea con el número de expediente de solicitud 14185345.7, se introduce directamente o a través de (12) en el reactor II (9) en donde el contenido en agua aumenta ya solo mediante el agua que resulta durante la reacción. Además, también aquí puede producirse una porción adicional de agua mediante la base añadida y eventualmente el alcohol añadido. En particular, en esta etapa se ha de tener en cuenta la porción exacta de agua, dado que aquí puede depender de ella muy particularmente la formación de productos secundarios. Una adición ulterior de agua sigue a ello eventualmente mediante la adición preferida de un ácido (14).

Una variante igualmente preferida de la presente invención es separar, en su totalidad o en parte, el alcohol formado en el paso e) del proceso y en el paso b) del proceso aportar de nuevo, en su totalidad o en parte, al reactor II para la esterificación oxidativa.

La separación del agua a partir de la mezcla de reacción tiene lugar entonces primeramente en el paso c) del proceso, p. ej., en una separación opcional de fases, y el paso d) del proceso, la extracción I (17), junto con el alcohol presente. Preferiblemente, esta mezcla se separa en una columna (18) adicional en alcohol (20) y agua (19). Este agua tiene, en función de la presión, todavía una temperatura de aprox. 100 °C y, por una parte, puede ser eliminada junto con el fondo de la columna. Sin embargo, preferiblemente - y aquí estriba otra ventaja de la invención - este agua (19) es aportada, en su totalidad o en parte, al reactor III en la etapa e) del proceso. Esto tiene la ventaja particular de que no tiene que ser calentada adicionalmente como el agua introducida externamente y, por consiguiente, el proceso puede llevarse a cabo de manera particularmente rentable y evitando grandes cantidades para la eliminación. Este reciclaje del agua previamente aportada a partir de los pasos a) a b) del proceso, así como del agua de reacción del paso b) del proceso se puede realizar en todas las formas de realización descritas - tal como se muestra a modo de ejemplo con las líneas discontinuas (F) en las Figuras 1 a 3 -. Alternativa o adicionalmente, pueden conducirse (G) también corrientes parciales de este agua de nuevo a la extracción I (17). Además, al menos una corriente parcial del agua (19) separada tiene que ser aportada para una eliminación, dado que, de lo contrario, dentro del proceso global, más precisamente en los componentes (16), (17) y (18), se acumularía agua. Esta corriente parcial se ha de ajustar por el experto en la materia de modo que el contenido en

agua en estos componentes y, con ello, en los pasos d), e) y f) del proceso se mantenga constante independientemente de la secuencia.

A la extracción I puede estar antepuesta, opcionalmente, una separación de fases adicional. La fase acuosa procedente de esta separación de fases contiene proporcionalmente el alcohol, agua y la sal alcalina del ácido metacrílico y/o la sal alcalina del ácido mineral añadido. Por ejemplo, esta fase acuosa puede continuar siendo tratada de manera correspondiente a la fase acuosa de la extracción (17) dispuesta a continuación. La fase orgánica de la separación de fases se continúa conduciendo a la extracción I.

Por lo tanto, independientemente de la forma de realización utilizada de la presente invención, se prefiere particularmente que el agua de reacción formada en el paso b) del proceso sea separada del metacrilato de alquilo entre los pasos b) y e) del proceso, en particular en el paso d) del proceso y sea de nuevo aportada, en su totalidad o en parte, al reactor III en el paso e) del proceso. Igualmente de manera preferida y de manera complementaria o independientemente de las corrientes de agua, el alcohol separado de la hidrólisis en el reactor III es aportado de nuevo a la esterificación oxidativa en el reactor II y, con ello, se vuelve a utilizar en cierto modo.

Sorprendentemente, se encontró que con el procedimiento de acuerdo con la invención se puede proporcionar una síntesis de ácido metacrílico realizable de manera sencilla a gran escala. El procedimiento se distingue por las ventajas arriba mencionadas, así como por un escaso espectro de producto secundario. El ácido metacrílico aislado, obtenido, presenta una pureza la mayoría de las veces mayor que 99,5 %.

Los pasos a) a c) del proceso son generalmente conocidos por el experto en la materia, en particular basándose en una base de materia prima C2 y pueden leerse, por ejemplo, en el documento WO 2014/170223 o en la solicitud de patente internacional con el número de expediente de solicitud PCT/EP 2014/068171. La metacroleína en el paso a) del proceso puede sintetizarse en este caso sobre la base de componentes C4, tales como isobuteno o terc.-butanol, o sobre la base de componentes C1 y C2, en particular a partir de propanal y formaldehído, en donde el propanal se obtiene de nuevo a partir de etileno, hidrógeno y monóxido de carbono.

Preferiblemente, la metacroleína en el paso a) del proceso se prepara a partir de propionaldehído y formaldehído a través de una condensación de Mannich. De manera particularmente preferida, la metacroleína separada en el paso c) del proceso y - al menos en parte - el alcohol en exceso son devueltos al reactor II.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención es muy ventajoso minimizar el producto secundario que resulta durante la síntesis de metacroleína de una metacroleína dímera cíclica o separar este producto secundario de la mezcla de reacción antes de la hidrólisis. La metacroleína dímera es esterificada en el reactor II selectivamente para dar el éster alquílico de la metacroleína dímera y, de esta forma, accedería a las etapas siguientes. En la hidrólisis, este éster sería hidrolizado de nuevo para dar el ácido libre de la metacroleína dímera. Estos productos secundarios de la metacroleína dímera, su éster alquílico o bien el correspondiente ácido libre se separan en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera efectiva de los productos diana mediante una elaboración del producto configurado de manera correspondiente.

En particular, existen tres formas de realización en cierto modo preferidas de la presente invención. Estas tres variantes se diferencian, en particular, en la conducción de corriente y, con ello, en parte también en la secuencia de los distintos pasos del proceso. En este caso, en las tres formas de realización del proceso se puede llevar a cabo idénticamente, a excepción de una mezclado que tiene lugar preferiblemente en el paso c) del proceso con un ácido (14) y una separación de fases opcional.

En particular, el proceso, a excepción de este paso, tiene lugar partiendo de la síntesis de la metacroleína en el reactor I (6) a partir de formaldehído (1), propionaldehído (2) bajo la adición de un catalizador formado a partir de al menos una base (3) y un ácido (4). Preferiblemente, directamente después de la salida del producto de reacción, tiene lugar una separación, p. ej. destilativa, del catalizador (7) y la devolución de este catalizador (A) al reactor I (6). La fase con contenido en metacroleína obtenida se continúa purificando a continuación, p. ej., en una separación de fases (8). En este caso, la fase acuosa puede ser devuelta a la columna de destilación (7). Después de la separación de fases (8) pueden instalarse, opcionalmente, otros pasos de separación, p. ej. una columna de destilación adicional, para la purificación adicional de MAL. A continuación, la metacroleína purificada se introduce en el reactor II (9) para la esterificación oxidativa bajo la aportación de alcohol, en particular metanol (10), una base (3) que puede ser diferente o idéntica a la base en el reactor I, y oxígeno (11), el cual es conducido opcionalmente en forma de aire, gas puro o preferiblemente como mezcla con nitrógeno. El producto de salida del reactor II (9) se purifica a continuación de modo que la metacroleína en exceso se aísla preferiblemente en forma de mezcla (13), p. ej., con alcohol y se aporta de nuevo (C) al reactor II (9). Esto puede tener lugar, por ejemplo, en una columna de destilación (12). En una variante de este procedimiento, la metacroleína se conduce opcionalmente en su totalidad o en parte desde la etapa del proceso (8) directamente a la destilación (12) y es conducida desde allí, a través de (C), al reactor II (9).

La primera forma de realización se representa a modo de ejemplo en la Fig. 1. En esta variante, la corriente de producto que contiene un metacrilato de alquilo del paso c) del proceso es conducida directamente al reactor III (16) después de la mezclado opcional con un ácido y la separación de fases (14) opcional para llevar a cabo el paso e) del proceso. En el reactor III se conduce adicionalmente agua, la cual puede tener lugar en forma de agua fresca (15) y/o procedente de una corriente de reciclaje (F) adaptada. Conforme al paso f) del proceso tiene lugar entonces la conducción ulterior (H) (correspondiente al paso f) del proceso del producto desde el reactor III (16) a la extracción I (17) para llevar a cabo el paso d) del proceso. La primera fase de esta extracción, que contiene el metacrilato de alquilo, en particular MMA y el ácido metacrílico se conduce para la separación ulterior en la etapa de separación M. Esto corresponde al paso g) del proceso, del que se obtienen un metacrilato de alquilo, en particular una corriente de MMA (22) y una corriente con contenido en ácido metacrílico (23). Estas pueden ser sometidas en cada caso a etapas de purificación adicionales. En particular, en el caso de la corriente con contenido en ácido metacrílico, ésta puede utilizarse también directamente bajo la presencia de cantidades residuales relevantes del metacrilato de alquilo. También es posible aislar una corriente mixta de ambos productos antes de la extracción, con el fin de purificar a estos conjuntamente y aportarlos como mezcla para el uso.

La fase predominantemente acuosa de la extracción I (17), que contiene el alcohol, que fue liberado durante la hidrólisis, se somete a una separación (18) adicional, preferiblemente destilativa. En este caso, se aísla un producto del fondo para la eliminación o la elaboración (24) ulterior. La fase acuosa (19) se elimina o se conduce al reactor III (16) (tubería (F)) y/o a la extracción I (17) (tubería (G)). El alcohol (20) aislado, en particular el metanol aislado en el caso de una síntesis de MMA se conduce opcionalmente con pequeñas cantidades de otras sustancias, tales como, p. ej., MMA, agua, etc., al reactor II (tubería (D)).

En resumen, esta forma de realización tiene lugar de modo que después del paso e) del proceso se llevan a cabo los pasos del proceso adicionales en la secuencia f), d) y g).

En la segunda forma de realización, en cierto modo preferida, la composición con contenido en metacrilato de alquilo del paso c) del proceso para la realización del paso d) del proceso es conducida en contra de la primera forma de realización no directamente al reactor III (16), sino a la extracción I (17). A continuación, la fase orgánica procedente del paso d) del proceso y, con ello, de la extracción I (17) es aportada en una corriente parcial al reactor III (16) para llevar a cabo el paso e) del proceso (tubería (J)) y en otra corriente parcial a la etapa de separación M (21) para llevar a cabo el paso g) del proceso (tubería (I)). Por lo demás, la constitución del procedimiento global tiene lugar análogamente a la primera forma de realización. Una ventaja de esta forma de realización es que mediante la conexión de las corrientes (I) y (J) se puede controlar de manera flexible la proporción de metacrilato de alquilo en cada caso producido y ácido metacrílico producido. La formación del ácido metacrílico mediante hidrólisis o bien saponificación a partir de un metacrilato de alquilo representa una reacción en equilibrio. En este caso, el equilibrio o bien la conversión se controlan mediante los parámetros del proceso, tales como, p. ej., temperatura, concentraciones de educto o bien de productos en el reactor III. Si entonces la mezcla de productos de esta reacción es conducida desde el reactor III (16) de nuevo a la extracción I (17) (esta corriente también existe en la forma de realización 1), se retira allí del sistema el alcohol liberado (tal como, p. ej., metanol). La mezcla reducida ahora en alcohol se conduce a continuación en esta forma de realización de nuevo al reactor III, en donde puede tener lugar una formación más amplia de ácido mediante la reacción ahora desplazada en relación con el equilibrio. Así, con esta forma de realización es posible una formación de ácido metacrílico en particular incrementada con respecto a la forma de realización 1. Una representación esquemática a modo de ejemplo de esta forma de realización se encuentra en la Fig. 2.

En resumen, esta forma de realización tiene lugar de modo que después del paso c) del proceso se llevan a cabo los pasos del proceso adicionales en la secuencia d), e), f) y g), resultando mediante esta conexión una realización en circuito de los pasos d), e) y f) del proceso.

En la tercera forma de realización, en cierto modo preferida, tal como se representa esquemáticamente a modo de ejemplo en la Fig. 3, la composición con contenido en metacrilato de alquilo del paso c) del proceso se conduce a la extracción I (17) para la realización del paso d) del proceso. A continuación, la fase orgánica del paso d) del proceso se conduce a la etapa de separación M (21) para llevar a cabo el paso g) del proceso, aportándose a continuación una corriente parcial (K) procedente de la etapa de separación M (21) al reactor III (16) para la realización del paso e) del proceso. En este caso, se retira la corriente parcial (K), en particular de la fase de metacrilato de alquilo de la etapa de separación M (21). El producto de la hidrólisis procedente del reactor III (16) se transfiere finalmente, como en las otras dos formas de realización, a través de la tubería (H) de nuevo a la extracción I (17). En resumen, la reacción tiene lugar de manera correspondiente según el paso c) del proceso aquí en la secuencia d), g), e) y f), haciéndose funcionar estos cuatro pasos parciales mencionados en último lugar, al menos parcialmente y/o temporalmente, en una realización en circuito.

Opcionalmente, al paso c) del proceso o al paso d) del proceso puede unirse, independientemente de la forma de realización empleada, otra destilación antes de que la fase con contenido en metacrilato de alquilo en el paso e) del proceso sea conducida al reactor III. Mediante esta destilación, la fase con contenido en metacrilato de alquilo se libera de componentes de alto punto de ebullición. Para ello, la fase con contenido en metacrilato de alquilo se introduce de un modo conocido por el experto en la materia en la mitad inferior de una columna de destilación. La

columna de destilación puede corresponder básicamente a una realización arbitraria que le parezca adecuada al experto en la materia.

Preferiblemente, y por norma general, en el caso del alcohol en el paso b) del proceso se trata de metanol, y en el caso de metacrilato de alquilo se trata de metacrilato de metilo. Sin embargo, es también sin más posible llevar a cabo esta reacción con todos los alcoholes conocidos para la síntesis de metacrilatos de alquilo, o bien di-, tri- o tetra-metacrilatos. Otros ejemplos de alcoholes de este tipo son de manera correspondiente etanol, propanol, n-, iso- o terc.-butanol, 2-etilhexanol u octanol. Un ejemplo de di-metacrilatos es glicol. También pueden utilizarse aquí alcoholes funcionales tales como, por ejemplo, 2-hidroxi-etil-dimetilamina o mono-tioglicol.

En una forma de realización particular, la fase acuosa procedente del paso d) del proceso se separa en agua, un alcohol y una corriente residual, conduciéndose el agua, en su totalidad o en parte, al reactor III, el alcohol, en su totalidad o en parte, al reactor II y la corriente residual a una eliminación.

En relación con el paso e) del proceso, son adecuados para la hidrólisis diversos catalizadores. Mediante el uso de catalizadores heterogéneos se suprime, además, una separación de los restos de catalizador a partir del ácido metacrílico preparado. En particular, para la hidrólisis de acuerdo con la invención mediante catalizadores heterogéneos en el paso d) del proceso son adecuadas zeolitas, resinas intercambiadoras de iones y catalizadores ácidos amorfos. También pueden emplearse mezclas de diferentes catalizadores. Como particularmente preferidas se han manifestado resinas de intercambio de iones catiónicas. Ejemplos de catalizadores adecuados son intercambiadores de iones, tales como Lewatit K1221, de la razón social Lanxess AG, Lewatit K2629, de la razón social Lanxess AG, Dowex CM-4, de la razón social Dow Chemical, Dowex M-31, de la razón social Dow Chemical, Dowex M-3 MS, de la razón social Dow Chemical, Amberlyst 39 Wet, de la razón social Rohm & Haas, Amberlyst CSP2, de la razón social Rohm & Haas, Amberlyst CSP3, de la razón social Rohm & Haas, DIAION PK208, de la razón social Mitsubishi Chemicals, DIAION PK216, de la razón social Mitsubishi Chemicals, DIAION PK228, de la razón social Mitsubishi Chemicals.

Para los distintos catalizadores existen también en cada caso ejecuciones preferidas del reactor III que se pueden diferenciar sin más entre sí. Así, por ejemplo, para zeolitas o catalizadores ácidos amorfos se puede emplear, en particular, un lecho de catalizador en el reactor III. De manera particularmente preferida, el reactor III es recorrido en este caso desde arriba.

Un reactor de este tipo puede pasar a emplearse también para resinas intercambiadoras de iones. Alternativamente, podría utilizarse un reactor de circulación. En este caso, la fase de metacrilato de alquilo es conducida opcionalmente varias veces a través del circuito. Esto se controla, por ejemplo, debido a que la velocidad de retirada del reactor es claramente menor que la velocidad periférica en el reactor. La relación en masa o volumen de la corriente de reciclaje a la corriente de alimentación, mediante la cual la fase con contenido en metacrilato de alquilo es conducida al reactor III, oscila preferiblemente entre 5 y 50, de manera particularmente preferida entre 15 y 30.

En particular, en el caso de resinas intercambiadoras de iones catiónicas se ha manifestado en este caso adicionalmente ventajoso que la fase de metacrilato de alquilo sea mezclada, antes o durante la introducción en el reactor III, con un ácido, preferiblemente con ácido sulfúrico. En este caso, son suficientes también pequeñas cantidades de, por ejemplo, 0,01 a 2 % en moles, referido al metacrilato de alquilo.

En virtud de la base añadida en el reactor II, tal como, por ejemplo, NaOH, ácido metacrílico que resulta como producto secundario se hace reaccionar en este caso para dar la correspondiente sal metacrílico, tal como, por ejemplo, metacrilato de sodio. Mediante la adición de ácido (14), estas sales se transforman de nuevo en ácido metacrílico libre. En el caso de la esterificación oxidativa resultan, en función de la realización del proceso, hasta 5 % en peso, por norma general en torno a 3 % en peso de ácido metacrílico como producto secundario. Cuando este ácido es conducido en forma de sal a un intercambiador de iones catiónico, el ion metálico permanecería sobre el mismo, se produciría una pérdida de efectividad y sería necesaria una regeneración subsiguiente del intercambiador de iones. Mediante la adición del ácido fuerte se suprime un consumo de este tipo. Además de ello, mediante la presencia de pequeñas cantidades de este ácido, en particular ácido sulfúrico, se regenera al mismo tiempo la resina intercambiadora de iones en funcionamiento.

Como particularmente ventajoso se ha manifestado llevar a cabo la hidrólisis a una temperatura de 50 a 200 °C, preferiblemente de 90 a 120 °C y, en particular, entre 100 y 110 °C.

Igualmente ventajoso se ha manifestado llevar a cabo la reacción a una presión de 1,1 hasta 10 bares, preferiblemente de 1,5 a 6 bares. La presión se ajusta en el reactor de manera que esta presión se mide en la salida del reactor.

Alternativamente, la reacción del paso e) del proceso en el reactor III puede tener lugar por completo bajo la presencia de catalizadores homogéneos elegidos del grupo de los ácidos minerales y/u orgánicos, preferiblemente

ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido toluenosulfónico, a una temperatura de 50 a 200 °C, preferiblemente de 90 a 170 °C y a una presión de 1,1 a 10 bares, preferiblemente de 1,5 a 6 bares.

El tiempo de permanencia en el reactor III depende particularmente del volumen del reactor y de las velocidades de flujo dentro del reactor.

- 5 Las concentraciones de educto, la conversión y la temperatura en el reactor III pueden ajustarse de modo que la mezcla de reacción permanezca siempre monofásica en el reactor. No obstante, también es posible una reacción de hidrólisis en una mezcla orgánica-acuosa bifásica.

La relación molar metacrilato de alquilo / H₂O de la corriente de educto en el reactor III se encuentra preferiblemente entre 0,5 y 5, de manera particularmente preferida entre 1,5 y 3. En este caso, ciertamente, es absolutamente posible, introducir adicionalmente pequeñas cantidades de agua en el reactor III. Sin embargo, preferiblemente, el paso d) del proceso se lleva a cabo con la cantidad de agua que es introducida en el reactor III en la fase de metacrilato de alquilo acuosa del paso c) del proceso. Este agua se forma previamente en el paso b) del proceso y, por consiguiente, se suprime preferiblemente la demanda de aportación externa de agua, lo cual repercute en conjunto positivamente sobre la rentabilidad del procedimiento, en particular desde un punto de vista energético, dado que se suprime un calentamiento de la fase acuosa.

En el caso de la etapa de separación M en el paso g) del proceso se trata preferiblemente de al menos una destilación, eventualmente también de varias destilaciones conectadas en serie.

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, que puede ser empleada para la obtención de metacrilatos de alquilo y ácido metacrílico en cantidades en cada caso requeridas, antes de la introducción de la corriente respectiva en el reactor III se retira una corriente parcial para la conducción ulterior a una elaboración, o toda la corriente es desviada, al menos temporalmente, delante del reactor III en la elaboración, con el fin de obtener a partir de esta corriente parcial metacrilato de alquilo puro.

Básicamente, ácido metacrílico bruto o un metacrilato de alquilo bruto puede ser sometido a una purificación adicional, con el fin de acceder a un producto lo más puro posible. Este paso alternativo del proceso para la purificación puede ser, por ejemplo, monoetapa, en particular en forma de una destilación multietapa o una cristalización. Sin embargo, en muchos casos se ha establecido como ventajoso que una purificación de este tipo comprenda al menos dos o tres etapas. Después de una purificación previa mediante separación de los componentes de alto punto de ebullición, se aconseja una separación subsiguiente de los componentes de bajo punto de ebullición, seguida de una purificación principal.

Para la purificación del ácido metacrílico, el ácido metacrílico bruto puede ser separado primeramente mediante destilación de componentes de bajo punto de ebullición. El ácido metacrílico acumulado en este caso en el fondo de la columna puede ser evacuado como ácido metacrílico bruto. Preferiblemente, este ácido metacrílico bruto es separado en una columna de rectificación en vacío adicional dispuesta a continuación de los compuestos de alto punto de ebullición contenidos, tales como, p. ej., estabilizadores o productos secundarios y ser obtenido a través de la parte superior de la columna o en la corriente lateral en forma de ácido metacrílico puro. El ácido metacrílico, obtenido de esta manera, presenta una pureza de $\geq 99,5\%$.

Alternativamente, el ácido metacrílico puede purificarse también mediante cristalización, con purezas todavía más elevadas en la tendencia. También es posible combinar entre sí una etapa de destilación y una etapa de cristalización.

En virtud de la capacidad de polimerización se prefiere añadir al proceso uno o varios inhibidores de la polimerización. Esto afecta, en particular, a todas las etapas del proceso global. Inhibidores de la polimerización, tales como, por ejemplo, hidroquinonas, hidroquinona-éteres, tales como hidroquinona-monometiléter o di-terc.-butilpirocatequina, fenotiazina, N,N'-(difenil)-p-fenilendiamina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-óxido, p-fenilendiamina, azul de metileno o fenoles estéricamente impedidos son conocidos ampliamente en el mundo científico. Estos compuestos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas y se pueden adquirir por lo general en el comercio. La acción de los estabilizadores consiste en la mayoría de los casos en que actúan como captadores de radicales para los radicales libres que se manifiestan durante la polimerización. Para detalles adicionales se remite a la bibliografía especializada habitual, en particular al diccionario de química Römpp; editores: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, Nueva York; 10ª edición (1996); palabra clave "Antioxidantes" y las citas bibliográficas citadas en este punto.

El procedimiento de acuerdo con la invención es hecho funcionar de manera que la proporción molar del ácido metacrílico aislado se encuentre en la suma a base de ácido metacrílico aislado y metacrilato de alquilo aislado entre 0,02 y 1. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se hace funcionar de modo que esta relación se encuentre entre 0,05 y 0,5 y, de manera particularmente preferida, entre 0,1 y 0,3. El ácido metacrílico se forma en el procedimiento de acuerdo con la invención en los pasos b) y, en particular, e) del proceso. Mientras que

la formación de ácido metacrílico en el paso b) del proceso es relativamente baja como producto secundario, la formación del ácido metacrílico en el paso e) del proceso puede ser controlada en un amplio intervalo, variando los factores de influencia, tales como la ejecución del paso e) del proceso, en particular en relación con el número de los pasajes de los pasos d) y e) del proceso, el control de las relaciones de las corrientes de producto que retiran el metacrilato de alquilo o bien conducen al reactor III, así como la composición en el reactor III. En el caso más sencillo, mediante un aumento de la proporción de agua en el reactor III se puede controlar la formación del ácido metacrílico, p. ej., influyendo en el equilibrio y en la velocidad de reacción. En virtud de la reacción de equilibrio, una proporción particularmente elevada de ácido metacrílico a formar de más del 50 % en moles es más bien energéticamente desventajosa.

Junto al procedimiento de acuerdo con la invención, también una instalación empleable para ello para la preparación de metacrilatos de alquilo y de ácido metacrílico es componente de la presente invención. Una instalación de este tipo puede caracterizarse en particular debido a que ésta presenta al menos los siguientes dispositivos:

- a) un reactor I para la síntesis de metacroleína,
- b) un reactor II para la esterificación oxidativa de metacroleína en un metacrilato de alquilo en presencia de un alcohol y oxígeno,
- c) una primera columna de destilación para la destilación del producto de salida del reactor II, un tratamiento opcional con un ácido y una separación de fases subsiguiente opcional de la fase con contenido en metacrilato de alquilo procedente de la destilación,
- d) una extracción I para la separación de una composición con contenido en metacrilato de alquilo y, opcionalmente, ácido metacrílico bajo la aportación de agua en una fase orgánica y una fase acuosa,
- e) un reactor III para la hidrólisis parcial del metacrilato de alquilo para dar ácido metacrílico,
- f) una tubería procedente del reactor III que conduce directa o indirectamente a la extracción I y
- g) al menos una segunda columna de destilación y/o una extracción para la separación del metacrilato de alquilo del ácido metacrílico.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se determinó el consumo total de energía del procedimiento de preparación de MMA partir de metacroleína (de acuerdo con la Fig. 1, pero sin reactor III) y se comparó con los valores correspondientes para un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de MMA y MAS conforme a la Fig. 1 a la Fig. 3:

Tabla 1

Ejemplo	Procedimiento	MMA [kt/a]	MAS [kt/a]	MMA eq. [kt/a]	Consumo de energía [t vapor/t MMA eq.]
Ejemplo Comparativo	(sin react. III)	143	3	146	5,13
Ejemplo 1	conforme a Fig. 1	126	18	144	4,97
Ejemplo 2	conforme a Fig. 2	98	43	141	4,90
Ejemplo 3	conforme a Fig. 3	99	43	142	6,00

Como se puede reconocer de la Tabla 1, en el caso de todos los ejemplos de realización de acuerdo con la invención se pueden producir cantidades relativamente elevadas de MAS adicionalmente a MMA. La demanda total de energía permanece en este caso similar al procedimiento sin la producción de MAS.

Lista de símbolos de referencia

En la Fig. 1 se representa una realización del proceso de acuerdo con la forma de realización 1. Esta forma de realización está configurada de modo que después del paso e) del proceso se llevan a cabo los pasos adicionales del proceso en la secuencia f), d) y g).

En la Fig. 2 se representa una realización del proceso de acuerdo con la forma de realización 2. Esta forma de realización está configurada de modo que después del paso c) del proceso se llevan a cabo los pasos adicionales del proceso en la secuencia d), e), f) y g), resultando mediante esta conexión una realización de circulación de los pasos d), e) y f) del proceso.

En la Fig. 3 se representa una realización del proceso de acuerdo con la forma de realización 3. En este caso, la reacción tiene lugar después del paso c) del proceso en la secuencia d), g), e) y f), haciéndose funcionar los pasos d), g), e) y f) del proceso, al menos parcial y/o temporalmente, en una realización de reciclaje.

5	(1)	alimentación de formaldehído
	(2)	alimentación de propionaldehído
	(3)	tubería de alimentación de una base
	(4)	tubería de alimentación de un ácido I
	(5)	tubería de alimentación de un ácido (II)
10	(6)	reactor I (síntesis de metacroleína; paso a) del proceso)
	(7)	separación de catalizador
	(8)	aislamiento de metacroleína
	(9)	reactor II (esterificación oxidativa; paso b) del proceso)
	(10)	alimentación de alcohol (p. ej., metanol)
15	(11)	tubería de alimentación de oxígeno o bien de aire
	(12)	separación de metacroleína y alcohol (p. ej., metanol) (paso c) del proceso)
	(13)	mezcla de metacroleína/alcohol aislada
	(14)	mezcladura con ácido y separación de fases opcional
	(15)	adición opcional de agua y ácido (II)
20	(16)	reactor III (hidrólisis para dar ácido metacrílico; etapa e) del proceso)
	(17)	extracción I (etapa d del proceso)
	(18)	separación de la mezcla de alcohol/H ₂ O aislada (del paso d del proceso)
	(19)	H ₂ O retirada (para el retorno o la eliminación)
	(20)	alcohol aislado (p. ej., metanol)
25	(21)	etapa de separación M (separación de metacrilato de alquilo y ácido metacrílico; etapa g del proceso)
	(22)	metacrilato de alquilo aislado para la purificación adicional
	(23)	ácido metacrílico aislado para la purificación adicional
	(24)	eliminación
30	Tuberías de alimentación particulares:	
	(A)	retorno del catalizador al reactor I
	(B)	transferencia opcional de la corriente de metacroleína a la purificación de metacroleína (12)
	(C)	retorno de metacroleína (con metanol) separada en (9)
	(D)	retorno de metanol en (9)
35	(E)	transferencia opcional de la fase acuosa de (14) a (18)
	(F)	transferencia opcional del agua de (18) a (16)
	(G)	transferencia opcional del agua de (18) a (17)
	(H)	transferencia de corriente de producto de (16) a (17) (paso f del proceso)
40	Solo en la Fig. 2:	
	(I)	corriente parcial de (17) en (21)
	(J)	corriente parcial de (17) en (16)
45	Solo en la Fig. 3:	
	(K)	corriente parcial de la fase de metacrilato de alquilo (22) de (21) a (16).

50

55

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de metacrilatos de alquilo y ácido metacrílico, que presenta los siguientes pasos del proceso:
 - a) síntesis de metacroleína en un reactor I,
 - 5 b) esterificación oxidativa de metacroleína con un alcohol y oxígeno para dar un metacrilato de alquilo en un reactor II, y
 - e) reacción de al menos una parte del metacrilato de alquilo con agua para dar ácido metacrílico en un reactor III.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que presenta los siguientes pasos del proceso:
 - a) síntesis de metacroleína en un reactor I,
 - 10 b) esterificación oxidativa de metacroleína con un alcohol y oxígeno para dar un metacrilato de alquilo en un reactor II,
 - c) separación de la metacroleína en exceso y al menos separación parcial del alcohol, subsiguiente tratamiento opcional con un ácido y separación de fases opcional de la composición con contenido en metacrilato de alquilo,
 - 15 d) separación de la composición con contenido en metacrilato de alquilo y, opcionalmente, ácido metacrílico bajo la aportación de agua como una fase orgánica de una fase acuosa en una extracción I,
 - e) reacción de al menos una parte del metacrilato de alquilo con agua para dar ácido metacrílico en un reactor III.
 - 20 f) transferencia de la composición, que contiene ácido metacrílico y metacrilatos de alquilo del paso e) del proceso a la extracción I, y
 - g) separación opcional del ácido metacrílico del metacrilato de alquilo en una etapa de separación M.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el agua de reacción formada en el paso b) del proceso es separada del metacrilato de alquilo entre los pasos b) y e) del proceso, y es de nuevo aportada, en su totalidad o en parte, al reactor III en el paso e) del proceso.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que el alcohol formado en el paso e) del proceso es separado, en su totalidad o en parte, y, en el paso b) del proceso, es de nuevo aportado, en su totalidad o en parte, al reactor II para la esterificación oxidativa.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, 3 o 4, caracterizado por que la composición con contenido en metacrilato de alquilo procedente del paso c) del proceso es conducida al reactor III para la realización del paso e) del proceso, y después del paso e) del proceso se llevan a cabo sucesivamente los pasos f), d) y g) del proceso.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 2, 3 o 4, caracterizado por que la composición con contenido en metacrilato de alquilo procedente del paso c) del proceso es conducida a la extracción I para la realización del paso d) del proceso, la fase orgánica procedente de la etapa d) del proceso es aportada a continuación en una corriente parcial al reactor III para la realización del paso e) del proceso, y en otra corriente parcial es aportada en otra corriente parcial a la etapa de separación M para la realización del paso g) del proceso.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 2, 3 o 4, caracterizado por que la composición con contenido en metacrilato de alquilo procedente del paso c) del proceso es conducida a la extracción I para la realización del paso d) del proceso y la fase orgánica procedente de la etapa d) del proceso es conducida a continuación a la etapa de separación M para la realización del paso g) del proceso, en donde a continuación una corriente parcial de la fase de metacrilato de alquilo procedente de la etapa de separación M es aportada al reactor III para llevar a cabo el paso e) del proceso.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 5, 6 o 7, caracterizado por que la fase acuosa procedente del paso d) del proceso se separa en agua, un alcohol y una corriente residual, conduciéndose el agua, en su totalidad o en parte, al reactor III, el alcohol, en su totalidad o en parte, al reactor II y la corriente residual a una eliminación.
- 45 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por que la metacroleína en el paso a) del proceso se prepara a partir de propionaldehído y formaldehído a través de una condensación de Mannich y por que la metacroleína separada en el paso c) del proceso y el alcohol se devuelven al reactor II.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por que en el caso de la etapa de separación M en el paso g) del proceso se trata de al menos una destilación.
- 50 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la reacción del paso e) del proceso en el reactor III tiene lugar bajo la presencia de catalizadores heterogéneos elegidos del grupo de las zeolitas, resinas intercambiadoras de iones y catalizadores ácidos amorfos, preferiblemente resinas

intercambiadoras de iones catiónicas, a una temperatura de 50 a 200 °C, preferiblemente de 90 a 120 °C y a una presión de 1,1 hasta 10 bares, preferiblemente de 1,5 a 6 bares.

5 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la reacción del paso e) del proceso en el reactor III tiene lugar bajo la presencia de catalizadores homogéneos elegidos del grupo de los ácidos minerales y/u orgánicos, preferiblemente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido toluenosulfónico, a una temperatura de 50 a 200 °C, preferiblemente de 90 a 170 °C y a una presión de 1,1 a 10 bares, preferiblemente de 1,5 a 6 bares.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que en el caso del alcohol se trata de metanol y en el caso del metacrilato de alquilo se trata de MMA.

10 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que antes de la introducción de la corriente respectiva en el reactor III para la obtención de metacrilato de alquilo puro se retira una corriente parcial para la conducción ulterior a una elaboración, o toda la corriente es desviada, al menos temporalmente, delante del reactor III en la elaboración.

15 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el procedimiento es hecho funcionar de manera que la proporción molar del ácido metacrílico aislado se encuentre en la suma a base de ácido metacrílico aislado y metacrilato de alquilo aislado entre 0,02 y 1, preferiblemente entre 0,05 y 0,5 y, de manera particularmente preferida, entre 0,1 y 0,3.

16. Instalación para la preparación de metacrilatos de alquilo y de ácido metacrílico, caracterizada por que la instalación presenta al menos

- 20 a) un reactor I para la síntesis de metacroleína,
 b) un reactor II para la esterificación oxidativa de metacroleína en un metacrilato de alquilo en presencia de un alcohol y oxígeno,
 c) una columna de destilación para la destilación del producto de salida del reactor II, un tratamiento opcional con un ácido y una separación de fases subsiguiente opcional de la fase con contenido en metacrilato de alquilo procedente
 25 de la destilación,
 d) una extracción I para la separación de una composición con contenido en metacrilato de alquilo y, opcionalmente, ácido metacrílico bajo la aportación de agua en una fase orgánica y una fase acuosa,
 e) un reactor III para la hidrólisis parcial del metacrilato de alquilo para dar ácido metacrílico,
 f) una tubería procedente del reactor III que conduce directa o indirectamente a la extracción I y
 30 g) al menos una columna de destilación para la separación del metacrilato de alquilo del ácido metacrílico.

Fig.1

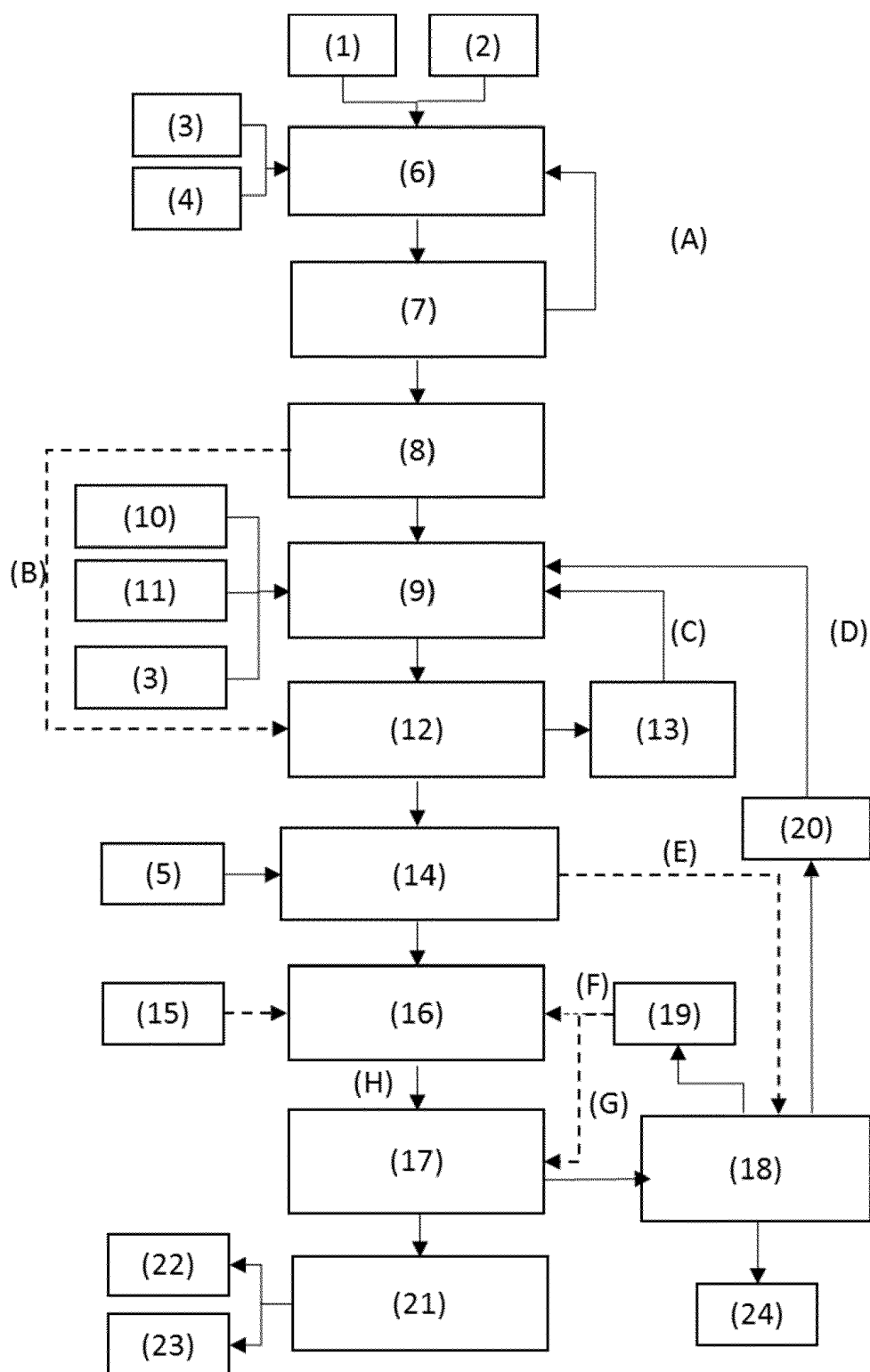


Fig.2

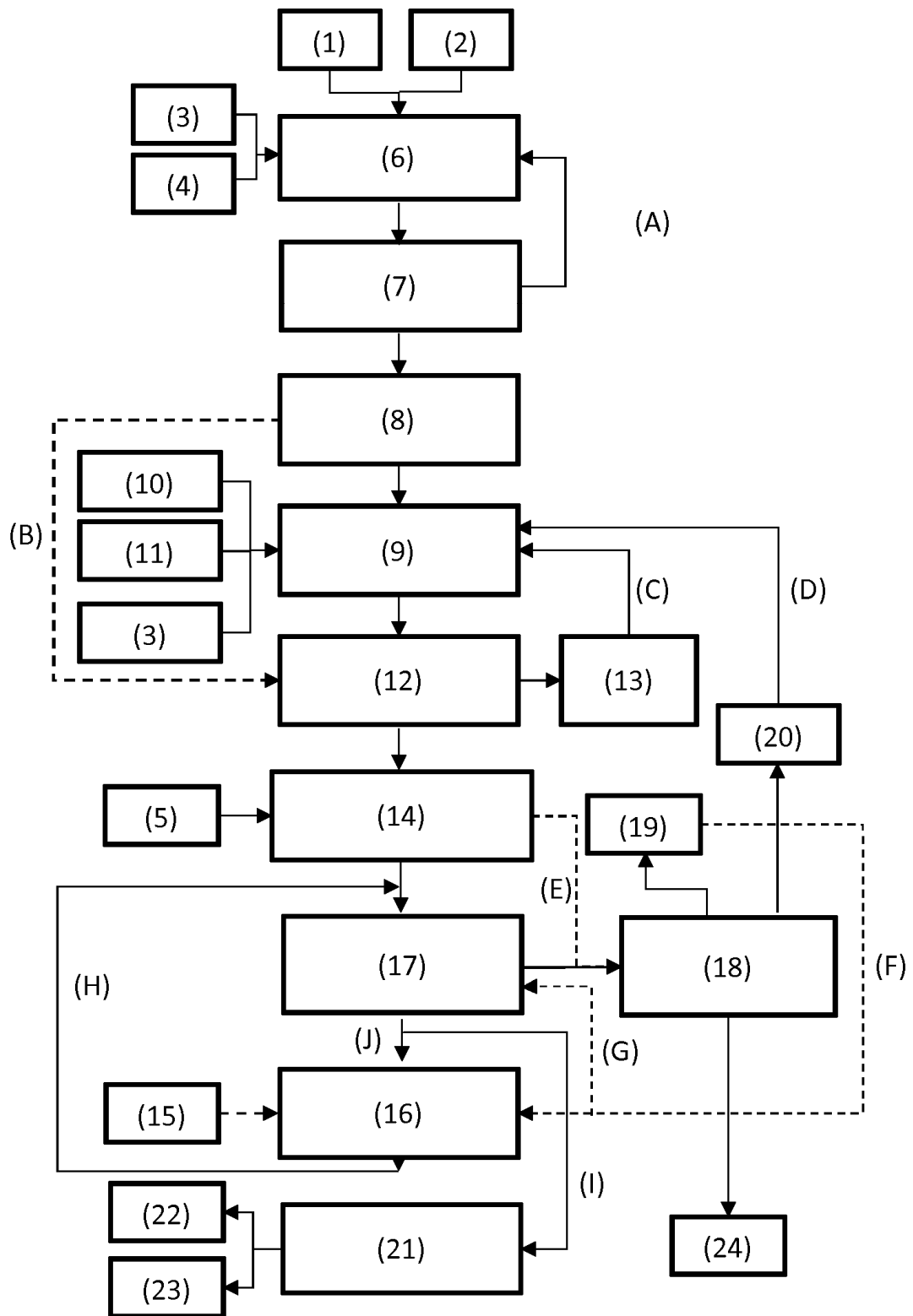


Fig.3

