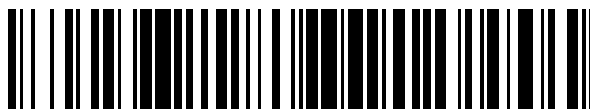


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 991**

51 Int. Cl.:

C07C 67/39 (2006.01)

C07C 67/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2016** **PCT/EP2016/071608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017** **WO17046110**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2016** **E 16763864 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019** **EP 3350153**

54 Título: **Elaboración extractiva de una mezcla de MMA-metanol que contiene sal sódica**

30 Prioridad:

16.09.2015 EP 15185434

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:

GRÖMPING, MATTHIAS;
KRILL, STEFFEN;
LYGIN, ALEXANDER;
LUKIC, MILICA y
FINGER, STEFFEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 738 991 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

Elaboración extractiva de una mezcla de MMA-metanol que contiene sal sódica

Campo de la invención

- La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de metacrilato de metilo mediante esterificación oxidativa directa de metacroleína. El metacrilato de metilo se emplea en grandes cantidades para la producción de polímeros y copolímeros con otros compuestos polimerizables. Además, el metacrilato de metilo es un componente importante para diversos ésteres especiales basados en ácido metacrílico (MAS), que se pueden producir mediante transesterificación con el correspondiente alcohol. De ello resulta un gran interés en procedimientos de producción lo más sencillos, económicos y ecológicos posible para esta sustancia de partida.
- La presente invención se refiere en especial a una elaboración optimizada de la descarga del reactor de esterificación oxidativa de metacroleína, por medio de la que se pueden minimizar corrientes de desecho del proceso y se puede reciclar agua de proceso de manera óptima. Además, el ácido metacrílico producido en el proceso se recupera de manera óptima y se aísla en este caso, o se hace reaccionar para dar la sustancia de valor metacrilato de alquilo. Además, este procedimiento tiene la ventaja de que en la configuración operativa de la instalación se deben plantear menos requisitos que en el estado de la técnica.

Estado de la técnica

- Actualmente se produce metacrilato de metilo (MMA) por medio de diversos procedimientos, que parten de componentes C₂, C₃ o C₄. En este procedimiento se obtiene MMA mediante oxidación de isobutileno o terc-butanol con oxígeno atmosférico en la fase gaseosa, en contacto heterogéneo con metacroleína y subsiguiente reacción de esterificación oxidativa de metacroleína bajo empleo de metanol. Este procedimiento desarrollado por ASAHI se describe, entre otros, en los documentos US 5,969,178 y US 7,012,039. Un inconveniente de este procedimiento es en especial una demanda de energía muy elevada. En un perfeccionamiento del procedimiento, la metacroleína se obtiene en la primera etapa a partir de propanal y formaldehído. Tal procedimiento se describe en el documento WO 2014/170223.
- En el documento US 5,969,178 se describe tal procedimiento para la reacción oxidativa de isobuteno o terc-butanol para dar metacroleína y la siguiente esterificación oxidativa para dar MMA. En esta segunda etapa se hace reaccionar una mezcla líquida, reducida en contenido en agua, de metacroleína y metanol con oxígeno molecular y un catalizador de paladio, presentándose ésta al menos sobre un soporte como catalizador de paladio-plomo. A continuación, a partir del producto bruto de la esterificación oxidativa se separa una mezcla de metacroleína y metanol por debajo de la cabeza de la columna en una primera etapa de destilación, mientras que los componentes de bajo punto de ebullición se eliminan a través de la cabeza. La cola que contiene MMA se conduce a continuación a una segunda etapa de destilación, en la que se separa un azeótropo de metanol e hidrocarburos saturados a través de la cabeza. La cola, que contiene el MMA bruto se alimenta a una elaboración posterior, mientras que a partir de la fracción obtenida a través de la cabeza se aísla metanol por medio de un separador de fases y una tercera columna de destilación, y se devuelve éste al reactor. En este caso se debe considerar que el metanol puede contener relativamente mucha agua debido al azeótropo formado, y de este modo se debe alimentar a una deshidratación.
- Como alternativa a este procedimiento, el documento US 5,969,178 da a conocer la elaboración en solo una columna, encontrándose la alimentación obligatoriamente por encima de la cola en ésta. A través de la cabeza se eliminan de esta columna los componentes de bajo punto de ebullición de la descarga del reactor. En la cola queda una mezcla de MMA bruto y agua, que se debe alimentar a otra elaboración. A través de esta corriente lateral, cuya posición exacta se debe determinar en primer lugar, y que se puede ajustar mediante adición de diversos platos de ebullición, finalmente se extrae de la columna una mezcla de metacroleína y metanol, pensada para la recirculación en el reactor. En este caso, el documento US 5,969,178 indica que tal procedimiento es difícil de realizar debido a diversos azeótropos. Además, en este caso juega un gran papel en especial el ácido metacrílico, que se presenta siempre como producto secundario. Según este procedimiento, si bien el documento US 5,969,178 no informa de ello, el ácido metacrílico se separaría de modo que permanezca en una fase a alimentar a la eliminación, y un aislamiento valdría la pena solo de manera condicionada. No obstante, de este modo se reduce el rendimiento total de productos metacrílicos de este procedimiento.
- En el documento US 7,012,039 se da a conocer una elaboración algo diferente de la descarga del reactor de la esterificación oxidativa. En este caso, en una primera etapa de destilación, a través de platos perforados se destila metacroleína a través de la cabeza, y la mezcla que contiene MMA se conduce de la cola a un separador de fases. En éste se ajusta la mezcla a un valor de pH de aproximadamente 2 mediante adición de ácido sulfúrico. La

separación de agua sulfúrica de la fase orgánica, o bien oleaginosa, se efectúa entonces por medio de centrifugado. Esta fase oleaginosa se separa en componentes de punto de ebullición elevado y una fase que contiene MMA, que se extrae a través de la cabeza, en una destilación posterior. La fase que contiene MMA se separa entonces de componentes de bajo punto de ebullición en una tercera destilación. A ésta sigue una cuarta destilación para la purificación definitiva.

En este procedimiento es problemático el ácido sulfúrico, que se debe añadir en grandes cantidades y puede tener un efecto corrosivo en partes de la instalación. Correspondientemente, estas partes, como el separador de fases o también la segunda columna de destilación en especial, se deben fabricar a partir de materiales apropiados a tal efecto. Tampoco el documento US 7,012,039 informa sobre el manejo de ácido metacrílico, que se produce en cierta medida, o el metanol residual que permanece en el producto. No obstante, se debe suponer que el citado en primer lugar se separa concomitante en las etapas de destilación, mientras que el metanol se puede obtener y recircular solo parcialmente con la metacroleína, mientras que el resto se pierde probablemente en la tercera etapa de destilación.

El documento WO 2014/170223 describe un procedimiento similar al del documento US 7,012,039. Existe solo la diferencia de que, en la verdadera reacción, el valor de pH se ajusta por medio de adición de una disolución metanólica de hidróxido sódico en un control de circulación. Entre otras cosas, esto sirve para proteger el catalizador. Además, la separación de la fase acuosa en la separación de fases es más sencilla debido al contenido en sales. No obstante, esto conduce también a que el ácido metacrílico producido se presenta como sal sódica, y más tarde se separa con la fase acuosa y se desecha. En la variante de una adición de ácido sulfúrico en la separación de fases se recupera ciertamente el ácido libre. No obstante, a tal efecto se produce (hidrogeno)sulfato sódico, que puede conducir a otros problemas en la eliminación.

En resumen, requieren mejora los siguientes aspectos del procedimiento según el estado de la técnica, sobre todo en la combinación entre sí:

- rendimiento lo más elevado posible,
- obtención de productos secundarios que se forman como ácido metacrílico y aislamiento de los mismos o recirculación en la esterificación oxidativa,
- grado máximo de reciclaje de metanol no transformado,
- reducción de las cantidades de ácido sulfúrico y agua a añadir,
- corrientes de eliminación, o bien gases de escape, lo más limpios posible.

Tarea

Por lo tanto, en vista del estado de la técnica era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento mejorado para la esterificación oxidativa de metacroleína, que no adoleciera de los inconvenientes de procedimientos convencionales.

En especial era tarea de la presente invención poner a disposición una mejora de la elaboración del producto bruto de una esterificación oxidativa de metacroleína con metanol para dar MMA, y mejorar de este modo el rendimiento total de tal proceso frente al estado de la técnica.

Además, la tarea consistía en reciclar la mayor cantidad de eductos no transformados, o productos secundarios o intermedios formados en el proceso, en especial metanol, metacroleína, ácido metacrílico y agua, en la medida más elevada posible, y transformar éstos para dar los productos objetivo en el proceso, o bien opcionalmente aislar el ácido metacrílico como tal.

Además, la presente invención tomaba como base la tarea de aislar, o bien reciclar ácido metacrílico del sistema bajo empleo de cantidades de ácido añadido lo más reducidas posible. En este caso, la concentración local y el consumo total de estos ácidos se debe mantener lo más reducido posible.

Además, era tarea de la presente invención configurar la elaboración de modo que existieran pocos puntos de contacto con ácidos fuertes y, por lo tanto, corrosivos, en la instalación. De ésta resulta a su vez el problema de que la instalación total de una correspondiente protección frente a ácido solo en medida limitada en relación con el material.

En especial existía la tarea de poner a disposición un procedimiento que se pudiera realizar con un gasto de eliminación lo menor posible, en especial una producción reducida de componentes orgánicos y ácidos en la corriente de desecho.

Además, el procedimiento será económico frente al estado de la técnica, en especial respecto a los materiales a emplear en la construcción de la instalación.

Solución

5 Las tareas se solucionan mediante un procedimiento para la producción de MMA, en el que, en una primera etapa de reacción (A) se produce metacroleína en un reactor I (1), y ésta se esterifica en una segunda etapa de reacción (B), en un reactor II (10), mediante oxidación con un alcohol, preferentemente con metanol, para dar un metacrilato de alquilo, de modo preferente correspondientemente para dar MMA, presentando el procedimiento una elaboración novedosa (C) del producto bruto descargado del segundo reactor (10). En esta elaboración (C), a partir de una mezcla, que contiene agua, el alcohol, al menos una sal alcalina, ácido metacrílico y un ácido fuerte, en una columna de destilación IV se obtiene una fracción de bajo punto de ebullición, que contiene principalmente alcohol. Este alcohol se emplea además de nuevo para la producción de metacrilatos de alquilo.

15 Según la invención, se entiende por un ácido fuerte un ácido que es más fuerte que ácido metacrílico. Esto significa que este ácido presenta un valor PKS menor que ácido metacrílico bajo condiciones normales. En este caso, un ácido inorgánico especialmente preferente es ácido sulfúrico. En el caso de los ácidos orgánicos menos preferentes se puede tratar, a modo de ejemplo, de ácido metanosulfónico o ácido toluenosulfónico. Un ejemplo de otro ácido mineral apropiado es ácido fosfórico.

20 En esta elaboración (C) se separa preferentemente una corriente que contiene agua, el alcohol, al menos una sal alcalina, un ácido orgánico y/o inorgánico, preferentemente inorgánico, y ácido metacrílico en una etapa de destilación (21), en lo que sigue denominada columna de destilación IV (21), en una fracción de bajo punto de ebullición (22), que contiene el alcohol, una fracción de corriente lateral (23), que contiene agua y ácido metacrílico, y una fracción de cola (24) que contiene agua, el ácido orgánico y/o inorgánico y sus sales alcalinas. En este caso es novedosa en especial la corriente lateral extraída por separado (23).

25 El procedimiento para la síntesis de MMA, que presenta ambas etapas de reacción (A) y (B) indicadas anteriormente, se puede consultar especialmente en los documentos US 5,969,178, US 7,012,039 y WO 2014/170223. En este caso, según la invención, la primera etapa del procedimiento para la síntesis de metacroleína se puede seleccionar libremente. El procedimiento según la invención es aplicable tanto a una síntesis de primera etapa a base de terc-buanol o isobutileno, como también a base de propanal y formaldehído. La esterificación oxidativa en fase líquida se realiza preferentemente a una presión de 2 a 100 bar, preferentemente a una presión en el intervalo de 2 a 50 bar, y a una temperatura en el intervalo de 10 a 200°C con un catalizador heterogéneo. En el caso del catalizador heterogéneo se trata generalmente de nanopartículas soportadas que contienen oro con un tamaño de partícula menor que 20 nm, preferentemente entre 0,2 y 20 nm. La etapa de reacción (A) puede presentar una columna de destilación II opcional y menos preferente para la separación de productos de bajo punto de ebullición, como aldehído propiónico remanente, y/o de productos de punto de ebullición elevado, como metacroleína dimérica.

35 En el caso de esta etapa de destilación se trata preferentemente de una columna de destilación IV (21) integrada en la siguiente estructura. El producto bruto de la esterificación oxidativa se libera en primer lugar de metacroleína y parcialmente del alcohol, como por ejemplo metanol, en una columna de destilación III (15). En este caso se obtiene una corriente que contiene un metacrilato de alquilo, preferentemente MMA, agua, un metacrilato alcalino y/o ácido metacrílico y metanol. Esta corriente se separa en una extracción (20) y/o en una separación de fases (19), presente sin una extracción o preconnectada a ésta, en una fase ligera que contiene un metacrilato de alquilo, preferentemente MMA, y ácido metacrílico, y una fase pesada, que contiene agua, metanol, y el metacrilato alcalino. Después se conduce esta fase pesada a la columna de destilación IV (21) y la corriente lateral de la columna de destilación IV (21) aquí extraída se devuelve a la extracción (20). En este caso, durante este control de proceso también se efectúa la adición de ácido fuerte (a modo de ejemplo como (17)), a modo de ejemplo antes de la alimentación en la separación de fases (19) o en la extracción (20).

40 En este caso, entre la columna de destilación III (15) y la extracción (20), en la propia (20), en la fase pesada extraída a partir de la extracción (20) y/o en la columna de destilación IV (21) se alimenta el ácido fuerte (por ejemplo 17). De modo especialmente preferente, la corriente de la columna de destilación III que contiene el metacrilato de alquilo se mezcla con el ácido fuerte.

50 Para el caso de que el ácido fuerte se alimente al menos parcialmente ya antes de la extracción (20), la corriente de la columna de destilación III (15) contiene también proporciones de este ácido, así como correspondientes sales alcalinas del ácido. En este caso, el ácido metacrílico se presenta como ácido libre.

Una característica de la presente invención esencial según la invención es la columna de destilación IV (21), que presenta de modo especialmente preferente la extracción de corriente lateral. Esto significa en especial que los aspectos descritos en lo que sigue, que no están orientados específicamente a la forma de realización preferente con una columna de destilación III (15) y una extracción (20), no están limitados a estas formas de realización. La columna de destilación IV (21) se puede denominar también columna de desorción.

Además, esta elaboración preferente está caracterizada además por que la alimentación de la extracción, la propia extracción, la fase pesada extraída a partir de la extracción y/o la columna de destilación IV (21), se mezcla con el ácido fuerte, de modo preferente exclusivamente inorgánico. De modo especialmente preferente, el ácido fuerte se alimenta directamente a la fase pesada de la extracción antes de la columna de destilación IV.

En otra variante opcional, ventajosa, de la invención, la corriente que contiene el metacrilato de alquilo se conduce de la columna de destilación III (15) a un separador de fases (19), a partir del cual se conduce posteriormente una fase orgánica a la extracción (20) y una fase acuosa a la columna de destilación IV (21).

En otra variante opcional, ventajosa, de la invención, la corriente que contiene el metacrilato de alquilo se conduce de la columna de destilación III (15) a un mezclador (16), en el que se alimenta el ácido fuerte y opcionalmente agua, y se mezclan éstos con la corriente que contiene metacrilato de alquilo, y a continuación se conduce esta mezcla al separador de fases (19) o directamente a la extracción (20). En la mezcla con el ácido fuerte se efectúa también una disociación de acetal. Los acetales se pueden presentar como impureza en la mezcla. Tal disociación de acetal se describe, a modo de ejemplo, en el documento JP11-302224A.

Una gran ventaja de este procedimiento consiste en que el metacrilato alcalino se hace reaccionar casi completamente para dar ácido metacrílico en la columna de destilación IV (21), en presencia del ácido más fuerte, en especial inorgánico en este caso, y se conduce de nuevo a la extracción (20) a través de la corriente lateral (23). Ésta se esclusa del sistema y se puede aislar entonces como componente de la fracción de bajo punto de ebullición junto con el MMA. En este procedimiento, de este modo se obtiene un rendimiento en productos C₄ deseados más elevado en suma. En caso contrario, el ácido metacrílico, en especial en forma de sal alcalina, se extraería en la fase acuosa de la columna de destilación IV (21) y se alimentaría, por ejemplo, a la eliminación (24).

En especial es preferente alimentar el ácido orgánico por completo, o al menos en su mayor parte, a la fase pesada de la extracción directamente antes de la columna de destilación IV (21). Esta forma de realización tiene la gran ventaja de que solo esta alimentación, la columna de la columna de destilación IV (21) y el conducto para la extracción de la fracción de cola (24) de esta columna, así como los componentes que siguen a ésta, se deben fabricar a partir de un material especialmente resistente a la corrosión, o con un revestimiento resistente a la corrosión. Un ejemplo de tal material resistente a la corrosión es circonio. Por el contrario, los requisitos que se plantean en la extracción (20) y la columna de destilación III (15) en esta realización, son menores y se puede emplear un material más sencillo, lo que ahorra costes de inversión a su vez.

Preferentemente, a la respectiva corriente, en especial tras la columna de destilación III (15) o en la extracción (20), se añade solo una cantidad de ácido fuerte tal que el valor de pH en la extracción sea siempre ≥ 3 .

Además de la estructura preferente descrita, según la invención también son concebibles otras construcciones, que presentan la columna de destilación IV (21) según la invención con la extracción de corriente lateral presente preferentemente. De este modo, es concebible una instalación en la que se prescinde de la columna de destilación III (15). En lugar de la extracción (20), también sería concebible una separación de fases simple, por ejemplo en forma de una centrífuga. También se pueden conectar varias etapas de destilación, separador de fases y/o centrífugas para la extracción de las fracciones individuales en serie.

Sin embargo, a pesar de ello, en una forma de realización especial es posible alimentar pequeñas cantidades de ácido fuerte a la respectiva corriente tras la columna de destilación III (15) o en la extracción (20). En este caso, si además se desea emplear materiales correspondientes para la columna de destilación III (15) y la extracción (20), es necesario que la cantidad de ácido inorgánico alimentada se seleccione de modo que la corriente correspondiente se ajuste con un valor de pH no inferior a 3. La ventaja de esta variante consiste en que, ya antes o en la alimentación de MMA bruto en la extracción (20), una parte de metacrilato alcalino se transforma en ácido libre, y se puede extraer del sistema ya antes de la conducción a la columna de destilación IV (21).

En el caso de la sal alcalina mencionada se trata en especial de sulfato sódico, en el caso del metacrilato alcalino se trata de metacrilato sódico y en el caso del ácido inorgánico se trata de ácido sulfúrico. No obstante, también es concebible emplear otros metales alcalinos, como por ejemplo potasio. También es muy preferente que todas las etapas indicadas, y de este modo el procedimiento total respectivamente, se realicen de manera continua independientemente de la configuración exacta.

A continuación se describen procedimientos para la elaboración posterior de las corrientes extraídas de la elaboración descrita:

La fase ligera, que se extrae en la forma preferente de realización de la extracción, se puede elaborar a través de al menos dos, preferentemente al menos tres etapas de destilación posteriores. A tal efecto, del MMA bruto se extraen en primer lugar componentes de punto de ebullición elevado en una columna de destilación V (25), y a continuación componentes de bajo punto de ebullición en una columna de destilación VI (26). Además, a continuación se puede efectuar opcionalmente una purificación final en una columna de destilación VII (27), por ejemplo para la nueva eliminación de otros componentes de punto de ebullición elevado. Por consiguiente, el metacrilato de alquilo purificado, en especial MMA (28), se produce, por ejemplo, como corriente de cabeza de una tercera etapa de destilación, mientras que el ácido metacrílico se aísla como cola de la primera (29) y/o tercera columna de destilación, y opcionalmente se puede alimentar a otra etapa de destilación. Alternativamente, también se puede sustituir una, varias o todas estas etapas de destilación, en especial para la purificación de ácido metacrílico, por una cristalización. Independientemente del procedimiento se obtienen una fracción constituida predominantemente por ácido metacrílico (29) y una fracción constituida predominantemente por MMA (28).

La fracción constituida predominantemente por ácido metacrílico (29) se puede esterificar a continuación con un alcohol para dar un metacrilato de alquilo. El ácido metacrílico se puede esterificar en especial con metanol para dar MMA. Esto se efectúa preferentemente en un reactor separado (30) y no mediante recirculación al reactor II (10). Esto se basa en que un contenido en ácido demasiado elevado en el reactor para la esterificación oxidativa dañaría el catalizador empleado en la misma, o en ésta – en especial – se ajusta un valor de pH de aproximadamente 7 por medio de adición de un hidróxido alcalino, por ejemplo hidróxido sódico, mediante lo cual el ácido metacrílico se transformaría de nuevo en una sal alcalina y suprimiría una esterificación de este modo.

Por el contrario, las fracciones de bajo punto de ebullición de la columna de destilación III (15), que contienen la metacroleína remanente en el producto bruto de la esterificación oxidativa y una proporción de metanol no transformado, se pueden devolver preferentemente al reactor para la esterificación oxidativa (10) en la segunda etapa de reacción. Lo mismo se considera también para la fracción de bajo punto de ebullición (22) de la columna de destilación IV (21), que contiene predominantemente el metanol restante. También éste se devuelve preferentemente al reactor de la segunda etapa de reacción (10).

La fracción de bajo punto de ebullición de la columna de destilación IV contiene en especial más de 60 % en peso, preferentemente más de 65 % en peso de alcohol, y menos de 20 % en peso, preferentemente menos de 10 % en peso de agua. La fracción de cola contiene en especial más de 60 % en peso, preferentemente más de 80 % en peso de agua, y la fracción de corriente lateral de la columna de destilación IV, presente preferentemente, contiene en especial más de 80 % en peso, preferentemente más de 95 % en peso de agua, y menos de 5 % en peso, preferentemente menos de 1 % en peso de alcohol.

La fase pesada o, como sinónimo, la fracción de cola (24) de la segunda columna de destilación IV (21) se puede alimentar finalmente a una eliminación (24), por ejemplo una elaboración biológica o una combustión oxidativa.

En especial es preferente que la corriente lateral (23) de la columna se extraiga de la columna de destilación IV (21) en un punto de esta columna en el que el contenido en alcohol, o bien preferentemente el contenido en metanol, es menor que 1 % en peso. En este caso, la columna presenta preferentemente platos de ebullición, de modo que la corriente lateral (23) se extrae en forma líquida y no se debe condensar adicionalmente. No obstante, bajo ciertas circunstancias, en el caso de una extracción líquida, la corriente lateral (23) contiene una proporción de ácido fuerte, en especial ácido sulfúrico, que se devolvería de nuevo a la extracción (20) de este modo. Para el caso de que estas cantidades sean reducidas y, de este modo, se alcance un valor de pH por encima de 3 en la extracción, esto no representa ningún problema mayor. No obstante, si la corriente lateral (23) se extrajera de modo que el contenido en ácido fuera mayor, también la extracción (20) se debería construir a partir de un correspondiente material resistente a la corrosión.

Alternativamente y de modo especialmente preferente, la columna de destilación IV (21) presenta una pared separadora en la parte inferior. En esta forma de realización, la alimentación de la columna en la columna de destilación IV (21) se alimenta en el extremo superior de la pared separadora, y la extracción lateral se coloca en un punto en el otro lado de la pared separadora, de modo que la concentración de ácido fuerte en ésta es menor que 0,1 % en peso, por otra parte el contenido en alcohol es menor que 1 % en peso. En este caso, la corriente lateral se puede extraer preferentemente como líquido en el borde superior de este lado de la pared separadora. Esta variante tiene además la gran ventaja de que, en especial, apenas se presentan compuestos de azufre en el agua del lado de extracción de la pared separadora, y en el otro lado de la pared separadora se da un tiempo de permanencia más largo para la reacción de metacrilato de alquilo con el ácido sulfúrico. Además, también la recirculación para el traslado de la corriente lateral a la extracción (20) se puede construir también a partir de

material menos resistente a la corrosión. Se pueden consultar columnas de destilación con una pared separadora, a modo de ejemplo, en N. Asprion, G. Kaibel, Chem. Eng. and Process., 49 (2010), 139-146 o en I. Dejanovic et al., Chem. Eng. and Process., 49 (2010), 559-580.

- 5 De modo especialmente preferente, adicionalmente se incorpora un cambiador de calor en la instalación, por medio del cual la fracción de corriente lateral (23) de la columna de destilación IV (21) se enfría antes de la introducción en la extracción (20), y la fase pesada de la extracción (20) se calienta simultáneamente antes de la introducción en la columna de destilación IV (21).

10 Independientemente de las configuraciones concretas del procedimiento según la invención, frente a los procedimientos conocidos del estado de la técnica, variablemente en el grado respectivo, éste tiene la gran ventaja de que, en especial, la concentración local de ácido fuerte, como especialmente ácido sulfúrico, se puede controlar localmente, y se puede mantener reducida en especial en la etapa de destilación III (15), el separador de fases opcional (19) y la extracción (20), así como los conductos intermedios y otros componentes opcionales. Esto tiene no solo la ventaja de que se pueden emplear materiales menos resistentes a la corrosión, sino en especial también que el metacrilato de alquilo, las materias primas empleadas a tal efecto y remanentes, así como los productos secundarios formados, no se exponen, o se exponen a este ácido solo en menor medida. Esto tendría por consecuencia la formación de otros productos secundarios, acompañada de un rendimiento reducido y una coloración eventual del producto final. Además, paralelamente se da la ventaja de que se debe emplear menos ácido en total.

20 Otra ventaja muy importante de la presente invención es que la fracción de cola (24) contiene menos ácido, producto, educto y productos secundarios. Mediante el reciclaje de los productos separados metacrilato de alquilo y ácido metacrílico, se aumenta notablemente el rendimiento en C₄ del procedimiento total. Mediante la separación de eductos, en especial de alcohol, y el reciclaje opcional en el reactor II (10), se efectúa otro aumento de eficacia del procedimiento. No obstante, la fracción de cola acuosa (24) está menos cargada con todos estos componentes indicados, lo que simplifica por una parte la eliminación de la fracción, y además carga menos el medio ambiente, también en el caso de eliminación, obviamente adecuada. En especial, esta corriente de cola (24) de la columna de destilación IV (21) se puede alimentar a otra etapa de separación para la recuperación de agua y ácido metacrílico y para la concentración de la corriente de desecho que contiene sal. En el caso de tal etapa de separación se puede tratar, a modo de ejemplo, de una columna de rectificación, una etapa de separación por membrana o una combinación de diferentes elementos de tal naturaleza. En este caso, una columna de rectificación se acciona claramente más caliente y, por lo tanto, más rápidamente que la columna de destilación IV (21). Tal elaboración posterior sirve en especial para la recuperación y el reciclaje de ácido metacrílico y agua a partir de la corriente de desecho concentrada, que contiene sal.

35 En una variante especialmente preferente, la corriente de cola se elabora de modo que la concentración salina tras la concentración se aproxime a la concentración de una disolución saturada. Al mismo tiempo, de este modo se minimiza ventajosamente la cantidad de ácido metacrílico en la corriente de desecho. Además, también mediante una correspondiente conexión, por ejemplo diversas etapas de separación por membrana, se pueden generar dos corrientes de desecho. En este caso, una de ambas está altamente concentrada respecto al contenido en sal y producto secundario, mientras que la otra está constituida predominantemente por agua. Esto tiene la ventaja de que la segunda corriente de desecho, de menor concentración, se puede alimentar, a modo de ejemplo, a una eliminación biológica. La corriente altamente concentrada se alimenta generalmente a un oxidante térmico.

Lista de signos de referencia

(A) Síntesis y aislamiento de metacroleína

((1) - (8), (33)-(35))

(1) Reactor I para la síntesis de metacroleína

45 (2) Alimentación de formaldehído

(3) Alimentación de propionaldehído

(4) Alimentación de base I

(5) Alimentación de ácido I

- (6) Columna de destilación I, separación de catalizador
- (7) Recirculación opcional de fracción de catalizador en el reactor I
- (8) Separación de fases MAL, aislamiento de metacroleína
- (33) Recirculación de fase acuosa que contiene MAL en la columna de destilación I (6)
- 5 (34) Corriente de desecho de la síntesis de metacroleína
- (35) Corriente para el traslado de metacroleína de la síntesis de MAL (A) a la esterificación oxidativa (B); que presenta opcionalmente, pero no de modo preferente, una columna de destilación II
- (B) Esterificación oxidativa de metacroleína para dar un metacrilato de alquilo y reciclaje de metacroleína
- ((9) - (15))
- 10 (9) Alimentación de metacroleína en el reactor II
- (10) Reactor II para la esterificación oxidativa de metacroleína
- (11) Alimentación de alcohol (por regla general alimentación de metanol)
- (12) Alimentación de oxígeno, o bien aire
- (13) Alimentación de base II
- 15 (14) Corriente de reciclaje, que contiene metacroleína y alcohol
- (15) Columna de destilación III para la separación de metacroleína y parcialmente alcohol de metacrilato de alquilo bruto
- (C) Separación de la descarga del reactor II preferente según la invención
- ((16) - (24))
- 20 (16) Mezclador opcional
- (17) Alimentación de ácido II
- (18) Alimentación opcional de agua
- (19) Separación de fases
- (20) Extracción
- 25 (21) Etapa de destilación según la invención (columna de destilación IV)
- (22) Fracción de bajo punto de ebullición, que contiene alcohol para la recirculación en el reactor II
- (23) Fracción de corriente de cola, que contiene agua y ácido metacrílico, para la recirculación en la etapa de extracción (20), mezclador (16) o separación de fases (19).
- (24) Fracción de cola, que contiene agua, ácido II y sus sales alcalinas, para la eliminación o la elaboración posterior

(D) Elaboración preferente de metacrilato de alquilo bruto (por ejemplo MMA bruto)

((25) - (32))

(25) Columna de destilación V para la separación de productos de punto de ebullición elevado

(26) Columna de destilación VI para la separación de productos de bajo punto de ebullición

5 (27) Columna de destilación VII para la purificación final de metacrilato de alquilo

(28) Corriente de producto de metacrilato de alquilo

(29) Corriente que contiene ácido metacrílico a partir de la columna de destilación V (25)

(30) Esterificación opcional de ácido metacrílico para dar metacrilato de alquilo, incluyendo separación de una fase que contiene metacrilato de alquilo de una fase de desecho

10 (31) Aislamiento opcional de ácido metacrílico puro como segundo producto

(32) Corriente de desecho de esterificación (30)

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de MMA, en el que, en una primera etapa de reacción, se produce metacroleína en un reactor I, y ésta se esterifica en un reactor II mediante oxidación con un alcohol para dar un metacrilato de alquilo en una segunda etapa de reacción, caracterizado por que, a partir de una mezcla que contiene agua, el alcohol, al menos una sal alcalina, ácido metacrílico y un ácido fuerte, se obtiene una fracción de bajo punto de ebullición, que contiene principalmente alcohol, en una columna de destilación IV, y este alcohol se emplea de nuevo para la producción de metacrilatos de alquilo.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el metacrilato de alquilo bruto de la esterificación oxidativa se libera de metacroleína y parcialmente del alcohol en una columna de destilación III, obteniéndose una corriente que contiene metacrilato de alquilo, agua, un metacrilato alcalino y/o ácido metacrílico y alcohol, se mezcla con un ácido fuerte y, en una separación de fases y/o una extracción, se separa en una fase ligera, que contiene metacrilato de alquilo y ácido metacrílico, y una fase pesada, que contiene agua, el alcohol, al menos una sal alcalina y ácido metacrílico, que se conduce directa o indirectamente a la columna de destilación IV.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se separa una mezcla que contiene agua, el alcohol, al menos una sal alcalina, un ácido fuerte y ácido metacrílico, en una columna de destilación IV, en una fracción de bajo punto de ebullición, que contiene el alcohol, una fracción de corriente lateral, que contiene agua y ácido metacrílico, y una fracción de cola, que contiene agua, el ácido fuerte y sus sales alcalinas.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la corriente de la columna de destilación III que contiene el metacrilato de alquilo se mezcla con el ácido fuerte y se conduce a una separación de fases, a partir de la cual se conduce una fase orgánica a la extracción y una fase acuosa a la columna de destilación IV.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que la corriente de la columna de destilación III que contiene el metacrilato de alquilo se conduce a un mezclador, en el que se alimentan el ácido fuerte y opcionalmente agua, y se mezcla con la corriente que contiene metacrilato de alquilo, y por que a continuación se conduce esta mezcla al separador de fases y/o a la extracción.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el ácido fuerte se alimenta a la fase pesada de la extracción directamente antes de la columna de destilación IV.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que, en el caso de la sal alcalina, se trata de sulfato sódico, en el caso del metacrilato alcalino se trata de metacrilato sódico, en el caso del ácido inorgánico se trata de ácido sulfúrico, en el caso del alcohol se trata de metanol, y en el caso del metacrilato de alquilo se trata de MMA.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que la fase ligera de la extracción se alimenta al menos a dos etapas de destilación adicionales y/o a una cristalización, y por que en este caso se obtiene una fracción constituida predominantemente por MMA.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la fracción constituida predominantemente por ácido metacrílico se esterifica con un alcohol para dar un metacrilato de alquilo.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que, tras la columna de destilación III o en la extracción, se añade a la columna una cantidad de ácido fuerte tal que el valor de pH en la extracción sea siempre ≥ 3 .
- 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que las fracciones de bajo punto de ebullición de la columna de destilación III y/o de la columna de destilación IV se conducen al reactor II.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la fracción de bajo punto de ebullición de la columna de destilación IV contiene más de 60 % en peso de alcohol y menos de 20 % en peso de agua, la fracción de cola contiene más de 60 % en peso de agua, y la fracción de corriente lateral de la columna de destilación IV contiene más de 80 % de agua y menos de 5 % en peso de alcohol.

5 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la columna de destilación IV presenta una pared separadora en la parte inferior, por que la alimentación de la columna se alimenta en el extremo superior de la pared separadora, y por que la extracción lateral se extrae en un punto en el otro lado de la pared separadora, en la que la concentración de ácido fuerte es menor que 0,1 % en peso, y por otra parte el contenido en alcohol es menor que 1 % en peso.

14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la corriente de cola de la columna de destilación IV se alimenta a otra etapa de separación para la recuperación de agua y ácido metacrílico, y para la concentración de la corriente de desecho que contiene sal.

Fig. 1

