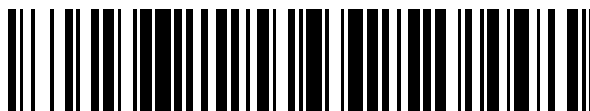


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 954**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/75** (2006.01)

**C07C 47/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015 PCT/EP2015/071146**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042000**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015 E 15770484 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3194355**

54 Título: **Procedimiento optimizado para la producción de metacroleína**

30 Prioridad:

**18.09.2014 EP 14185345**

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

**24.04.2020**

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.0%)**

**Dolivostrasse 17**

**64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**BURGHARDT, RUDOLF;**

**KRILL, STEFFEN;**

**BALDUF, TORSTEN;**

**KÖLBL, GERHARD;**

**KÖSTNER, MARTIN y**

**RUNDAL, EDUARD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 755 954 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento optimizado para la producción de metacroleína

5 La presente invención se refiere a un procedimiento optimizado para la producción de metacroleína. Metacroleína se emplea en la síntesis química en especial como producto intermedio para la producción de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, o también de principios activos, sustancias aromatizantes o saborizantes. La presente invención se refiere en especial a la optimización de parámetros de proceso, con la que se puede obtener, entre otras cosas, una reducción del contenido en metacroleína dimérica nociva en el producto final.

Existe un gran interés en procedimientos de producción lo más sencillos, rentables y ecológicos posible.

Estado de la técnica

10 En la producción de metacroleína según el denominado procedimiento C<sub>2</sub> se obtiene el producto objetivo a partir de formalina y propionaldehído en presencia de una amina secundaria y un ácido, generalmente un ácido orgánico. La reacción se efectúa en este caso a través de una reacción de Mannich. La metacroleína sintetizada de este modo (MAL) se puede transformar en ácido metacrílico mediante oxidación en la fase gaseosa o en metacrilato de metilo  
15 mediante esterificación oxidativa en un paso subsiguiente. Tal procedimiento para la producción de metacroleína se describe, entre otros, en las publicaciones US 7,141,702, US 4,408,079, JP 3069420, JP 4173757, EP 0 317 909 y US 2,848,499.

Los procedimientos apropiados para la producción de metacroleína, basados en una reacción de Mannich, son conocidos generalmente por el especialista y objeto de correspondientes artículos de revisión, por ejemplo  
20 en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, editorial Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Acrolein and Methacrolein, DOI: 10.1002/14356007.a01\_149.pub2.

Para una utilización rentable de este procedimiento se debe obtener un rendimiento elevado y una baja demanda de energía específica. Según la enseñanza del documento EP 0 194 620 es conveniente un bajo contenido en metacroleína dimérica (DIMAL) en el producto, preferentemente menor que 0,2 % en peso, o bien un contenido en propionaldehído menor que 1 % en peso, para evitar un deterioro duradero del catalizador de oxidación de catálisis  
25 en fase gaseosa heterogénea, opcionalmente subsiguiente.

En el documento DE 3213681 se describe un procedimiento para la producción de MAL, que está caracterizado en especial por que la reacción se realiza a una temperatura mayor que 150°C en un tiempo de reacción como máximo de 25 min en presencia de aminas secundarias y opcionalmente de ácidos. En el mejor de los casos se hace reaccionar propionaldehído con formalina a temperaturas de 162 a 205°C, así como un tiempo de residencia de 6 segundos. En  
30 el mejor caso el rendimiento asciende a 97,2 %, y el contenido en DIMAL es menor, pero casi 1 % en peso. El contenido en agua en la alimentación asciende a 40 % en peso, y la concentración de amina referida al contenido en agua asciende a 2,5 % en peso. El rendimiento claramente reducido y el contenido en DIMAL relativamente elevado muestran que este régimen es menos ventajoso.

En otra forma de realización del documento DE 3213681, el reactor se acciona a una temperatura de 161°C y la temperatura aumenta hasta 184°C debido a la reacción fuertemente exotérmica. El tiempo de residencia asciende aproximadamente a 6,9 segundos. El contenido en agua en la alimentación a la reacción asciende aproximadamente a 50 % en peso. El contenido en amina referido al agua asciende a 1,8 % en peso. A modo de ejemplo, con tal variante de procedimiento se observa un contenido en DIMAL de 0,29 % en peso en el caso de un rendimiento de 98,1 %.  
35 Según la enseñanza del documento EP 0 194 620, obviamente está MAL no es apropiada de manera ideal para empleo en una oxidación en fase gaseosa heterogénea.

El documento US 4,408,079 describe un procedimiento para la producción de MAL, en el que la reacción de aldehído propiónico con formalina se realiza con una proporción molar de 0,9 a 1,5 respecto a 1, un valor de pH entre 2,5 y 7, y temperaturas de 0°C a 150°C en presencia de una amina secundaria, en una concentración de 0,025 a 0,75, o bien de 0,05 a 1,5 moles, y ácidos orgánicos en una concentración de 0,05 a 1,5 moles, referido respectivamente a 1 mol  
45 de aldehído propiónico. Por consiguiente, en comparación con la enseñanza del documento DE 3213681, el intervalo de temperaturas seleccionado es claramente más bajo. En este caso, según el documento US 4,408,079, la reacción se realiza continuamente en una cascada de calderas de agitación de dos a tres reactores con tiempos de residencia de los reactivos muy largos, de 10 a 90 minutos. Con esta forma de realización del procedimiento se obtienen rendimientos relativamente bajos de 91 a 96 %. Por consiguiente, la realización de la reacción a bajas temperaturas muestra inconvenientes considerables. Además de un rendimiento claramente reducido, los reactores de calderas de agitación empleados están vinculados a costes de inversión elevados y son costosos en el mantenimiento en comparación con el reactor dado a conocer en el documento DE 3213681. No se mencionan los contenidos en DIMAL de los productos. En la reelaboración de los ejemplos, a pesar de las temperaturas relativamente bajas se formaron contenidos elevados claramente mayores que 1 % en peso de metacroleína dimérica nociva. Tal metacroleína de esta  
50

calidad no es empleable de manera rentable sin otra elaboración en ninguna etapa complementaria.

5 Por consiguiente, por diversas razones existe un gran interés en poner a disposición un procedimiento para la producción de MAL que contenga cantidades de DIMAL menores que las posibles con los procedimientos del estado de la técnica. Esto juega un gran papel para la elaboración posterior de MAL en la oxidación en fase gaseosa para dar metacroleína, en especial respecto a la acción como veneno de catalizador. No obstante, en especial para la esterificación oxidativa de MAL para dar MMA es conveniente un bajo contenido en DIMAL, ya que DIMAL, o bien sus productos derivados, se pueden separar del producto de manera costosa también en este procedimiento, o bien interfieren en la reacción de modo considerable. Además, los contenidos en DIMAL conducen a la coloración de productos derivados en la elaboración.

#### 10 Tarea

15 Por lo tanto, en vista del estado de la técnica era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la producción de metacroleína según el procedimiento C<sub>2</sub>, con el se pudieran generar rendimientos elevados de metacroleína por una parte, con el que se pudiera inducir el producto a una oxidación en fase gaseosa para dar ácido metacrílico o a una esterificación oxidativa para dar metacrilato de metilo (MMA) sin procedimientos de elaboración posteriores.

Por lo tanto, la tarea consistía en especial en poder producir con este procedimiento una MAL que presentara un contenido en DIMAL menor que 0,5 % en peso, preferentemente menor que 0,2 % en peso, sin elaboración posterior.

Del contexto total de la siguiente descripción y de las reivindicaciones resultan otras tareas no citadas explícitamente.

#### Solución

20 Estas tareas se solucionan por medio de un procedimiento novedoso para la realización continua de una reacción de Mannich, por medio de la cual se produce metacroleína a partir de formaldehído y propionaldehído con al menos un ácido y al menos una base orgánica. En este caso, según la invención esta reacción se realiza en un reactor tubular o reactor de placas accionado continuamente – en lo sucesivo denominado reactor de manera abreviada – con gradientes de temperatura. La temperatura de entrada de la alimentación de los reactivos y catalizadores en el reactor se sitúa en este caso entre 100 y menos de 150°C, preferentemente entre 110 y 140°C, y la temperatura de la mezcla de reacción en la descarga del reactor (temperatura de salida) se sitúa como máximo en 180°C, preferentemente entre 25 150 y 180°C, de modo especialmente preferente entre 155 y 170°C. De modo muy especialmente preferente, la temperatura máxima presente en el reactor total es 170°C, en especial 165°C. Además, el contenido en agua en la alimentación del reactor es mayor que 45 % en peso, y como máximo 85 % en peso, y la cantidad de base orgánica en la alimentación del reactor asciende a más de 5 % en moles, referido a 100 % en moles de propionaldehído en la alimentación. Además de la base pura, la base orgánica comprende en este contexto la respectiva proporción de base en las sales con el ácido y en los productos intermedios de la reacción de Mannich que contienen base.

35 La presión interna del reactor está además ajustada de modo que sea mayor que la presión de ebullición de la mezcla de reacción. Dicho de otro modo, presión y temperatura se ajustan de modo que la reacción se efectúa siempre por debajo del punto de ebullición de la mezcla de reacción, es decir, la reacción transcurre en fase líquida. En el reactor se presenta preferentemente una presión interna entre 10 y 50 bar, de modo especialmente preferente entre 20 y 50 bar.

40 Según la invención, se entiende por alimentación de eductos en el reactor la alimentación total, compuesta por la alimentación fresca de eductos necesarios para la reacción y la corriente de reciclaje opcional. Las corrientes de reciclaje opcionales se pueden devolver completa o parcialmente al reactor, por ejemplo, a partir de la elaboración de la mezcla que contiene metacroleína, que se extrae de la salida del reactor, de una columna de destilación postconectada como disolución acuosa a partir de la cola de la columna. Esto se debe tener en cuenta en los siguientes datos de composición de la alimentación. Un reactor accionado de manera continua se acciona frecuentemente, en el caso de la reacción de Mannich descrita incluso preferentemente bajo recirculación al menos parcial de corrientes de reciclaje. De este modo, en el caso de funcionamiento constante se forma una fase estacionaria en el reactor, que puede diferir de la composición de la alimentación fresca, en especial respecto a los componentes de catalizador, de modo que en el reactor se presente una concentración de catalizador más elevada que la introducida en la alimentación fresca. La alimentación fresca mencionada se compone generalmente de una corriente de propionaldehído, una corriente de formalina, una corriente de fase orgánica y la corriente de ácido. En este caso se pueden dar diversas formas de realización respecto a la alimentación de estas corrientes en el reactor. Por una parte es posible que todos o una parte de los componentes se presenten ya como mezcla y se conduzcan al reactor conjuntamente. Alternativamente, también es posible que todos o la proporción de eductos no presentes como mezcla se conduzcan directamente al reactor en corrientes individuales. Además, también es posible una realización en la que todos o algunos de los eductos se mezclen entre sí en una cámara de mezclado preconectada al reactor, o se reúnan en un 55 conducto común antes de conducirse al reactor. No obstante, en este caso se debe procurar que el tiempo de

residencia fuera del reactor se mantenga especialmente corto si todos los componentes se mezclan entre sí a la temperatura de entrada, ya que en este caso se inicia la reacción y, por consiguiente, se debe contar con el verdadero tiempo de residencia.

5 En dicha cámara de mezclado opcional se puede favorecer la mezcla de monómeros por medio de un mezclador estático o dinámico. También se puede efectuar el mezclado por medio de una inyección en la cámara de mezclado diseñada a tal efecto. Además es posible provocar la mezcla por medio de tal inyección directamente en la entrada del reactor.

10 Los eductos se emplean generalmente puros o como disolución, en especial como disolución acuosa. Por regla general, el formaldehído se emplea en especial como formalina, es decir, como disolución acuosa, con una concentración entre 35 y 60 % en peso.

15 El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor se debía mantener más bien corto a pesar de la temperatura de entrada, menor frente al estado de la técnica. El tiempo de residencia en el reactor se sitúa en especial entre 1 y 30 s, preferentemente entre 5 y 15 s, y de modo muy especialmente preferente entre 7 y 12 s. Tiempos de residencia demasiado cortos van en detrimento del rendimiento total, o bien provocan una temperatura de entrada demasiado elevada en el reactor, o bien una temperatura máxima demasiado elevada en el reactor, para garantizar una conversión completa de los reactivos. Sorprendentemente se observó además que también se suprime la formación de MAL dimérica con tiempos de residencia en el reactor más cortos. De este modo, tiempos de residencia más cortos en los límites descritos son preferentes para el control de reacción. Según la invención, una modificación sorprendentemente efectiva frente al estado de la técnica consiste en especial en que las sustancias de partida se conducen al reactor con una temperatura claramente menor, mientras que, sorprendentemente, el tiempo de residencia dentro del reactor no se debe prolongar de manera relevante. En este caso, de modo especialmente sorprendente se determinó que tal control de reacción conduce a la formación de cantidades de metacroleína dimérica claramente menores.

25 Respecto a la composición de la mezcla de reacción, en especial son preferentes composiciones en la alimentación del reactor con una proporción de propionaldehído respecto a formaldehído entre 0,75 a 1 mol y 1 a 1,2 moles, de modo especialmente preferente 1 a 0,98 mol y 1 a 1,02 moles.

30 Son igualmente preferentes composiciones de alimentación en las que, respecto a un mol de propionaldehído, están contenidos entre 0,05 y 0,15 moles, preferentemente entre 0,06 y 0,1 moles, y de modo especialmente preferente entre 0,06 y 0,08 moles de base. Preferentemente, al menos 20 % de la cantidad total de base orgánica de la alimentación procede de la alimentación fresca, y de modo correspondiente preferentemente el resto de la corriente de reciclaje. Además es preferente una alimentación en la que, respecto a un mol de base orgánica, esté contenido entre 0,8 y 1,5, preferentemente entre 0,9 y 1,3, y de modo especialmente preferente entre 1 y 1,2 moles de ácido. La proporción de equivalentes de amina respecto a ácido y su selección concreta se selecciona preferentemente de modo que en la mezcla de reacción resulta un valor de pH de 3,0 a 7,0, preferentemente de 3,5 a 6,5, antes de la reacción, medido a 20°C y presión normal.

40 En el caso de los ácidos se trata generalmente de ácidos inorgánicos o ácidos mono-, di-, o bien policarboxílicos orgánicos, preferentemente ácidos monocarboxílicos, en especial ácidos monocarboxílicos alifáticos. De modo especialmente preferente, para la reacción de propanal y formaldehído se emplea al menos un ácido orgánico, de modo especialmente preferente ácido fórmico, ácido acético y/o ácido propiónico, de modo muy especialmente preferente ácido acético.

45 En el caso de las bases orgánicas se trata preferentemente de aminas, de modo especialmente preferente de aminas secundarias. A modo de ejemplo, entran en consideración como aminas: dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, metilpropilamina, dipropilamina, dibutilamina, di-iso-propilamina, di-iso-butilamina, metil-iso-propilamina, metil-iso-butilamina, metil-sec-butilamina, metil-(2-metilpentil)-amina, metil-(2-etilhexil)-amina, pirrolidina, piperidina, morfolina, N-metilpiperazina, N-hidroxietilpiperazina, piperazina, hexametenimina, dietanolamina, metiletanolamina, metilciclohexilamina, metilciclopentilamina, dicitclohexilamina, o mezclas correspondientes. Una base orgánica especialmente preferente es dimetilamina.

50 Como se ha descrito, el contenido en agua de la afluencia desde la alimentación fresca y la corriente de reciclaje se sitúa entre 45 y 85 % en peso según la invención. El contenido en agua de la afluencia se sitúa preferentemente entre 50 y 70 % en peso. Se han mostrado especialmente ventajosos contenidos en agua en la afluencia entre 55 y 65 % en peso.

55 El reactor tubular empleado según la invención presenta preferentemente un diámetro interno de un tubo individual entre 4 y 20 mm, de modo especialmente preferente entre 8 y 15 mm. En especial se emplean varios reactores tubulares en forma de un reactor de haz de tubos. Alternativamente al reactor de haz de tubos o a reactores tubulares individuales, el procedimiento inventivo se puede realizar menos preferentemente también en un reactor de placas

con cambiador de calor, en especial con una distancia de placas entre 0,5 y 10 mm, preferentemente 1 a 5 mm. De este modo, en el caso del reactor de placas se puede tratar también de un cambiador de calor de placas completamente soldado con suficiente resistencia a la presión.

5 En este caso se ha mostrado especialmente ventajoso que los reactores tubulares se recorran con una velocidad de tubo vacío entre 0,3 y 2,0 m/s, preferentemente de 0,8 a 1,2 m/s, de modo muy especialmente preferente entre 0,85 y 0,90 m/s. De modo muy especialmente preferente, los reactores tubulares presentan opcionalmente un mezclador estático de manera adicional.

10 Es muy especialmente ventajoso que el reactor, partiendo de la alimentación, presente al menos una zona adiabática, una zona de refrigeración que sigue a la misma, y una segunda zona adiabática en la salida. En este caso, la refrigeración, en especial en la zona media, se efectúa completa o parcialmente con ayuda de un circuito refrigerante. Este circuito refrigerante puede presentar diferente configuración y ser fácilmente previsible en la construcción específica para el especialista. Por una parte es posible introducir un condensado precalentado en la camisa refrigerante y descargar de nuevo vapor generado. También es posible conducir en circuito bajo presión un líquido refrigerante, en especial agua, o aceite estable a las temperaturas de funcionamiento, de modo que el líquido refrigerante siga siendo líquido también en el caso de calentamiento. La temperatura interna y su gradiente se ajustan en especial mediante una combinación de coeficientes de transmisión de calor, la temperatura de refrigeración seleccionada, así como el grado de refrigeración, y mediante la selección del tipo de funcionamiento del reactor respecto a una camisa refrigerante en corriente paralela o en contracorriente. Por regla general, el líquido refrigerante se introduce en la camisa refrigerante con una temperatura entre 100 y 140°C.

20 Al mismo tiempo es preferente una concentración de metacroleína de la mezcla de reacción en la descarga entre 20 y 50 % en peso.

25 En la producción de metacroleína a partir de propanal y formaldehído, la mezcla de reacción transformada en el reactor se conduce preferentemente de la descarga a una columna, y de ésta se rectifica con el vapor de agua formado con el agua introducida. El producto abandona la columna en la cabeza junto con agua. La mezcla se condensa y se separa en una fase superior y una inferior a través de un recipiente de separación de fases. La fase superior contiene la metacroleína. La fase inferior está constituida principalmente por agua. Este agua se puede devolver al menos parcialmente, de modo preferente por completo, a la columna para la eliminación del producto aún disuelto. Una parte de la fase acuosa en la cola se descarga continua o continuamente en tal caso, y se conduce a una elaboración, o bien a una eliminación. En ésta se puede tratar de una etapa de separación de membrana, otra destilación, una eliminación biológica – dependiendo de los componentes contenidos – o un oxidante térmico.

35 Se ha mostrado especialmente ventajoso que al menos 20 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos 60 % en peso de la fase acuosa de la cola se recicle en la entrada del reactor tubular. Esta proporción porcentual se denomina tasa de reciclaje en lo sucesivo. Sorprendentemente, se ha mostrado que mediante estas medidas y la dilución adicional de la disolución de reacción, vinculada a las mismas, a concentración de catalizador casi constante o creciente simultáneamente, con el procedimiento según la invención se forma aún menos metacroleína dimérica, y la selectividad de la reacción es nuevamente más elevada.

40 Adicionalmente, el reactor puede presentar otras zonas. En especial se debe citar una zona de transferencia de calor opcional, en la que la mezcla de reacción es más fría que el líquido refrigerante de la camisa del reactor. En el caso de una alimentación relativamente fría, tal zona puede resultar con una temperatura de 100°C o un poco más caliente, por ejemplo directamente tras la primera zona adiabática. Alternativamente, la zona de transferencia de calor puede estar dispuesta también antes de la primera zona adiabática como zona de precalentamiento.

45 La tasa de reciclaje a ajustar exactamente resulta del contenido en agua deseado en el reactor y de las cantidades de agua que se introducen en el reactor a través de los eductos y componentes de catalizador. Esto se refiere en especial a la formalina. No obstante, también es posible alimentar la base orgánica y/o el ácido como disoluciones acuosas. Además, también el propionaldehído puede presentar, por ejemplo, hasta 5 % en peso de agua.

50 El agua presente en el reactor en la producción de metacroleína a partir de propanal y formaldehído se compone del agua que se añadió como disolución de catalizador, el agua de reacción formada en la reacción, y opcionalmente el agua contenida a partir de la disolución de formaldehído. Otras fuentes de agua, pero a considerar en menor medida, son componentes de los eductos técnicos, como propanal y agua, que se forma en diversas reacciones secundarias de los componentes de catalizador con eductos, productos secundarios y productos de reacción, así como agua de reacción de todos estos componentes, que se producen bajo las condiciones de reacción.

55 Los productos secundarios de la reacción se pueden formar de diversas maneras. En este caso, en primer lugar se deben indicar como ejemplo sobre todo productos secundarios de los componentes de catalizador, como por ejemplo aminas alquiladas superiores, como especialmente trimetilamina en el caso de empleo de dimetilamina como amina catalizadora original. También pueden estar contenidas pequeñas cantidades de educto en la descarga. Son ejemplos

5 a tal efecto metacroleína, formaldehído, paraformaldehído y propanal. Como productos secundarios de reacción, que están contenidos simultáneamente en el agua de reacción que contiene amina, se deberían citar, a modo de ejemplo, dímeros, oligómeros o polímeros de metacroleína. Además, según control de proceso también pueden estar contenidas otras sustancias auxiliares, como disolventes orgánicos, como por ejemplo metanol, ácido fórmico, propanol, dioxano, tetrahidrofurano o metoxietanol – así como otras sustancias contenidas o producidas en la matriz de reacción.

10 Una ventaja de la invención especialmente sorprendente es que, mediante el control de reacción según la invención, los productos secundarios especialmente difíciles de separar y/o que reducen directamente el rendimiento, se forman en medida claramente más reducida que la conocida a partir de procedimientos del estado de la técnica. De este modo, el procedimiento se puede realizar en suma con un rendimiento elevado sin que sean necesarios pasos de purificación especialmente costosos.

En este caso se descubrió sorprendentemente que, mediante el control de reacción según la invención, la proporción de metacroleína dimérica formada se reduce frente a procedimientos del estado de la técnica, y que la formación de oligómeros o polímeros de metacroleína se evita casi completamente.

15 Esto no solo tiene un gran significado respecto al rendimiento aumentado de este modo, que se fundamenta en que se evita la dimerización, oligomerización o polimerización del producto. En especial la reducción de metacroleína dimérica tiene un gran significado en relación con reacciones sucesivas. De este modo, la metacroleína se elabora posteriormente en especial en una oxidación para dar ácido metacrílico, como se presenta ya en las explicaciones sobre el estado de la técnica. No obstante, para los catalizadores empleados en estos procesos de oxidación, la metacroleína dimérica se ha mostrado como veneno de catalizador. De este modo se reduce a su vez la vida útil de los catalizadores, o bien se deben realizar otros pasos de purificación adicionales entre ambas etapas de reacción, que reducen adicionalmente el rendimiento, entre otras cosas.

20 No obstante, también se producen inconvenientes adicionales para un empleo alternativo de metacroleína en una esterificación oxidativa, por ejemplo para dar metacrilato de metilo (MMA). De este modo, en un MMA producido de este modo se determina una coloración amarilla no deseada, en especial tras almacenamiento. Tal coloración no se puede determinar con un MMA producido a base de metacroleína según la invención o a base de otra metacroleína con proporción de dímero apenas muy reducida.

Además, sorprendentemente se descubrió que se puede obtener un claro ahorro energético en especial frente a procedimientos del estado de la técnica, además de pureza y rendimiento más elevados.

30 Una gran ventaja de la presente invención consiste en que el procedimiento se puede realizar con componentes de instalación relativamente sencillos y económicos. Los componentes están vinculados a bajos costes de inversión. En este caso, las instalaciones son fáciles de mantener y provocan costes de mantenimiento reducidos.

35 La metacroleína obtenida se puede purificar tras la extracción a partir de la salida del reactor tubular. Tal purificación se puede realizar en especial por medio de al menos una destilación y al menos una separación de fases que sigue generalmente a la primera destilación, como se ha descrito. A continuación, la metacroleína purificada se puede transformar en ácido metacrílico en especial en una oxidación en fase gaseosa. Alternativamente, y de modo igualmente preferente, la metacroleína purificada se transforma en metacrilato de metilo en una esterificación oxidativa.

### Ejemplos

40 El procedimiento según la invención y las ventajas que resultan del mismo se describen adicionalmente a continuación por medio de estos ejemplos, sin que éstos se deban interpretar como limitación a la invención de algún modo.

#### Ejemplo 1 a 9 / Ejemplos comparativos 1 a 11 (véase Tabla 1)

45 Se mezclan una disolución de formalina con un contenido en formaldehído según ejemplo de 37 % en peso o 55 % en peso y propionaldehído por medio de un mezclador estático (en lo sucesivo denominada disolución de aldehído), y a continuación se calientan en un cambiador de calor calentado con aceite a la temperatura deseada (véase Tabla 1). El contenido en agua exacto de la formalina, dependiente del ejemplo, no juega ningún papel, ya que éste entra completamente en el contenido en agua de la alimentación fresca según la Tabla 1. Se mezcla con ácido acético y dimetilamina (como disolución al 40 % en agua) una corriente de reciclado de la cola de la columna de producto, que sigue al reactor tubular, y se precalienta igualmente a la temperatura deseada. La disolución de aldehído precalentada y la disolución de catalizador precalentada se mezclan en otro mezclador estático. Esta mezcla de eductos se alimenta entonces a un reactor tubular temperado por medio de aceite. La reacción se realiza habitualmente a presiones de aproximadamente 35 a 40 bar. La mezcla de productos en la descarga del reactor tubular se descomprime a través de una válvula y llega a la columna de producto para la destilación. En la cabeza de esta columna se obtiene una

mezcla bifásica de metacroleína y una fase acuosa tras condensación y separación de fases. La fase acuosa se devuelve a la columna. La fase orgánica llega al depósito de producto. En la cola de la columna, una corriente parcial se devuelve a la reacción como producto reciclado. Otra corriente parcial se descarga como producto acuoso en otro depósito de producto.

5 En el Ejemplo 1 a 4, correspondientemente al procedimiento según la invención se obtiene una metacroleína con un contenido en DIMAL menor que 0,2 % en peso. El contenido en agua asciende aproximadamente a 56 % en peso y el contenido en dimetilamina referido al agua en la alimentación asciende aproximadamente a 2,7 % en peso. La temperatura en el reactor se sitúa entre 122°C como temperatura de entrada y 153°C como temperatura de salida. No se produce un máximo de temperatura considerable.

10 Los Ejemplos 5 a 7 son menos preferentes, ya que en este caso se pudo realizar ciertamente un contenido en MAL dimérica inferior a 0,4 % en peso, pero no inferior a 0,2 % en peso. La diferencia respecto a los Ejemplos 1 a 4 es sobre todo la temperatura máxima y la temperatura de salida más elevada, además de una temperatura de entrada parcialmente más elevada.

15 Los Ejemplos 8 y 9 son aún menos preferentes, ya que en este caso se pudo realizar ciertamente un contenido en MAL dimérica inferior a 0,5 % en peso, pero no por debajo de 0,4, o incluso 0,2 % en peso. En este caso, las temperaturas de entrada, y en especial las temperaturas máximas son aún más elevadas. Las temperaturas máximas se situaban en especial por encima de las temperaturas máximas preferentes de 165°C, o incluso de 170°C.

20 El Ejemplo comparativo 1 conduce ciertamente a un producto con 0,49 % en peso, que aún soluciona la tarea que motiva esta invención, realizar un contenido en DIMAL menor que 0,5 % en peso, pero no es inventivo en este caso debido a una concentración de amina demasiado reducida. Si se compara estos resultados con los del Ejemplo 8, muy similar, que conduce a la misma concentración de DIMAL en el producto, la selectividad de la reacción, así como la conversión, son peores. Además, se verifica que, en el Ejemplo comparativo 1, los tiempos de residencia son más cortos y las temperaturas son menores que en la realización del Ejemplo 8. Por lo tanto, cabría esperar de hecho una concentración de DIMAL considerablemente menor. No obstante, ya que esto no es así, de ello se desprende  
25 claramente que también la concentración de amina juega un gran papel en la formación del producto secundario.

El Ejemplo comparativo 4 se realizó con una concentración de amina igualmente muy reducida, con temperaturas y tiempos de residencia relativamente elevados, que se encuentran aún, no obstante, en los límites según la invención respectivamente. De este modo, la carga térmica de la mezcla de reacción era claramente más elevada frente al Ejemplo comparativo 1, y resultó incluso un contenido en DIMAL mayor que 0,9 % en peso.

30 Los Ejemplos comparativos 2 y 3 presentan contenidos en DMA relativamente reducidos. No obstante, éstos se realizaron con una temperatura de entrada claramente por encima de 150°C. Correspondientemente resultó un contenido en DIMAL incluso claramente mayor que 1,0 % en peso.

35 Los Ejemplos comparativos 4 y 7 se realizaron con un contenido muy reducido en base orgánica (DMA). Por el contrario, o bien adicionalmente, los Ejemplos comparativos 5 a 7 se realizaron con un contenido en agua que ya no se situaba por debajo de 50 % en peso según la invención. Todos los ejemplos condujeron a productos con selectividades y conversiones comparables con contenidos en DIMAL en el producto simultáneamente muy elevados, de más de 0,6 % en peso.

40 Los Ejemplos comparativos 8 y 9 se realizaron a su vez con temperaturas de entrada por encima de 150°C no según la invención, y temperaturas máximas y de salida correspondientemente muy elevadas. Los contenidos en DIMAL eran muy elevados posteriormente, aunque con un régimen muy diluido, tiempos de residencia cortos y una concentración de amina relativamente elevada se contrarrestaron las elevadas temperaturas de entrada.

#### **Ejemplo comparativo 10 (procedimiento discontinuo)**

45 En un autoclave de 1 l se disponen propionaldehído y formaldehído en forma de formalina (en una proporción molar de 1:1). Se cierra y se carga con 40 bar de nitrógeno el autoclave temperado por medio de baño de aceite. Bajo agitación se calienta el contenido a aproximadamente 120°C. Al alcanzar la temperatura determinada se añade la disolución de catalizador constituida por agua, dimetilamina y ácido acético (0,07 partes de dimetilamina sobre una parte de propionaldehído, así como una proporción de ácido respecto a base de 1,1 a 1,0). En la alimentación, la concentración de agua ascendía aproximadamente a 56 % en peso, la carga de agua con dimetilamina ascendía a 2,5 % en peso. Después de aproximadamente 20 min se interrumpe el ensayo y se enfría el autoclave en un baño de hielo agitado. Se extrae la mezcla y se separa en una fase orgánica y una fase acuosa por medio de separación de  
50 fases. Se analizan ambas fases respecto a su composición. La conversión de propionaldehído ascendía a 99,8 % en peso, el rendimiento de MAL ascendía a 75,9 % en peso, y el contenido en DIMAL de la metacroleína ascendía a 11,26 % en peso.

**Ejemplos comparativos 11, 12 y 13 (ensayos discontinuos; véase Tabla 2)**

5 En un autoclave de 0,45 l se disponen propionaldehído y formaldehído en forma de formalina (en una proporción molar de 1:1). Se cierra y se carga con 40 bar de nitrógeno el autoclave temperado por medio de baño de aceite. Bajo agitación se calienta el contenido a aproximadamente 115°C. Al alcanzar la temperatura determinada se añade la disolución de catalizador constituida por agua, dimetilamina y ácido acético. Tras un tiempo deseado se interrumpe el ensayo y se enfría el autoclave en un baño de hielo agitado. Se extrae la mezcla y se separa en una fase orgánica y una fase acuosa por medio de separación de fases. Se analizan ambas fases respecto a su composición. Los resultados se reúnen en la Tabla 2.

Tabla 2: experimentos discontinuos (Ejemplos comparativos 11 a 13)

	PA:FO	DMA:PA	ACOH:DMA	H2O	DMA/H2O	VWZ	TÖL	X PA	SMAL	c DIMAL
	mol/mol	% en moles	mol/mol	% en peso	% en peso	min	°C	% en peso	% en peso	% en peso
VB 11	1	0,065	1,10	68	1,4	34	115	99,4	86	4,8
VB 12	1	0,075	1,10	68	1,5	16	115	98,8	90	2,9
VB 13	1	0,075	1,10	68	1,5	2	115	98,3	87	1,7

10 Según los resultados representados en la Tabla 2, la realización de la reacción no es interesante a una temperatura total de 115°C, ya que en los tres Ejemplos comparativos 11 a 13 la concentración de DIMAL deseada en el producto es muy elevada. Además, en un procedimiento discontinuo se producen rendimientos mucho peores y/o concentraciones de MAL dimérica mucho más elevadas debido al tiempo de residencia más largo necesario: los ejemplos muestran, en especial respecto a los resultados de los ejemplos comparativos, que en especial la combinación de características de la primera reivindicación conduce a muy buenos rendimientos con proporción simultáneamente reducida de metacroleína dimérica en el producto.

15



Tabla 1	PA:FO	DMA:PA	ACOHDMA		Reciclado	DMA:PA	H <sub>2</sub> O	DMA/H <sub>2</sub> O	VWZ	T <sub>aceite</sub>	T <sub>entrada</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>salida</sub>	Conversión de PA	Select. MAL	c DIMAL
			mol/mol	% en moles												
	Alimentación fresca															
	mol/mol	% en moles	mol/mol	%	%	Entrada del reactor	%	%		°C	°C		°C			
DE3213681A1 Ej 1	1	3,7	1,08	-	-	-	50	1,8	6,9	161	184	-	184	99,5	98,1	0,49
DE3213681A1 Ej 2	1	3,6	1,14	-	-	-	40	2,5	6	162	205	-	205	> 99,4	97,2	<1
Ejemplo 1	0,99	2,50	1,09	70,5	70,5	7,8	55,6	2,74	9,30	139,5	122,5	152,6	152,2	99,37	98,75	0,18
Ejemplo 2	0,99	2,51	1,09	71,0	71,0	7,8	56,1	2,74	9,26	139,1	122,5	152,3	152,0	99,30	98,85	0,18
Ejemplo 3	0,98	2,61	1,09	71,2	71,2	8,2	54,9	2,82	9,41	139,9	122,1	152,3	152,2	99,35	98,67	0,18
Ejemplo 4	0,96	2,51	1,09	70,1	70,1	7,7	56,5	2,71	9,21	139,1	122,8	153,0	153,0	99,46	98,33	0,18
Ejemplo 5	0,99	2,51	1,09	70,5	70,5	7,8	55,7	2,75	9,26	143,9	129,9	160,2	155,5	99,75	98,19	0,34
Ejemplo 6	0,99	2,51	1,09	70,4	70,4	7,8	55,6	2,75	9,30	144,2	127,3	157,7	154,7	99,65	98,47	0,27
Ejemplo 7	0,98	2,50	1,09	70,5	70,5	7,7	56,0	2,72	9,22	139,0	122,5	156,3	154,9	99,57	98,62	0,22
Ejemplo 8	0,99	2,51	1,09	70,5	70,5	7,8	55,6	2,74	9,26	159,8	142,1	173,0	169,1	99,67	98,03	0,49
Ejemplo 9	0,99	2,52	1,08	70,4	70,4	7,8	55,6	2,76	9,26	146,4	133,8	165,4	159,7	99,77	98,34	0,45
VB 1	0,99	2,50	1,09	48,8	48,8	4,7	56,4	1,76	9,23	159,5	141,0	172,3	169,6	99,65	98,02	0,49
VB 2	1,01	2,49	1,10	52,8	52,8	5,2	58,4	1,73	11,26	164,1	155,7	179,6	172,7	99,81	98,51	1,35
VB 3	1,00	2,52	1,09	53,5	53,5	5,2	58,7	1,73	11,23	164,0	150,3	177,5	168,7	99,83	98,40	1,13
VB 4	1,00	2,50	1,11	49,3	49,3	4,8	68,5	1,75	9,33	158,2	147,2	173,0	164,4	99,81	97,91	0,92
VB 5	1,00	4,83	1,10	16,5	16,5	5,7	41,8	3,78	12,27	149,1	150,5	179,8	167,8	99,32	96,44	0,93
VB 6	0,99	4,81	1,09	16,7	16,7	5,7	42,3	3,73	12,21	148,4	142,2	172,2	158,6	99,17	98,05	0,65
VB 7	0,99	4,01	1,10	16,6	16,6	4,8	41,7	3,11	12,32	153,6	141,5	171,9	159,2	99,66	98,58	0,68
VB 8	1,00	2,50	1,10	65,3	65,3	6,7	83,9	1,66	7,66	158,8	154,2	171,7	171,7	99,58	98,18	0,94
VB 9	1,01	2,50	1,10	65,0	65,0	6,5	64,8	1,63	7,68	158,9	150,3	171,7	171,7	99,68	98,34	0,65

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la realización continua de una reacción de Mannich, en la que se produce metacroleína a partir de formaldehído y propionaldehído con al menos un ácido y al menos una amina como catalizadores, caracterizado por que la reacción se realiza en un reactor tubular o reactor de placas accionado continuamente con gradientes de temperatura, situándose la temperatura de entrada de la alimentación de reactivos y catalizadores en el reactor entre 100°C y menos de 150°C, y la temperatura de la mezcla de reacción en la descarga del reactor como máximo a 180°C, siendo el contenido en agua en la alimentación del reactor mayor que 45 % en peso y como máximo 85 % en peso, ascendiendo la cantidad de base orgánica en la alimentación del reactor, que comprende la base pura, así como la respectiva proporción de base en las sales con el ácido y en los productos intermedios que contienen bases de la reacción de Mannich, referido a propionaldehído, a más de 5 % en moles, ajustándose la presión interna del reactor de modo que ésta sea mayor que la presión de ebullición de una mezcla de reacción, y situándose el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor entre 1 y 30 s.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la alimentación presenta una proporción de propionaldehído respecto a formaldehído entre 0,75 a 1 y 1 a 0,8 moles.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que al menos 20 % de la cantidad total de base orgánica procede de la afluencia de la alimentación fresca, y por que la afluencia, referido a un mol de base orgánica, contiene entre 1 y 1,5 moles de ácido.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que, en el caso de la base orgánica, se trata de una amina secundaria, preferentemente de dimetilamina, y en el caso del ácido, se trata de ácido fórmico, ácido acético y/o ácido propiónico.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la temperatura máxima en el reactor asciende como máximo a 170°C.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la temperatura de entrada en el reactor se sitúa entre 110 y 140°C y la temperatura de la mezcla de reacción en la descarga se sitúa entre 155 y 170°C.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que, en el caso del reactor, se trata de reactores tubulares en forma de un reactor de haz de tubos, y por que el tubo individual presenta un diámetro interno entre 4 y 20 mm.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el reactor tubular se recorre con una velocidad de tubo vacío entre 0,3 y 2,0 m/s y presenta opcionalmente mezcladores estáticos.
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la concentración de metacroleína de la mezcla de reacción en la descarga se sitúa entre 20 y 50 % en peso.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la disolución de reacción transformada se destila en una columna tras la extracción en la salida, y a continuación la metacroleína se separa de la fase acuosa que precipita en un recipiente de separación de fases, devolviéndose esta fase acuosa completa o parcialmente a la columna.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que al menos 20 % en peso de la fase acuosa se recicla de la cola de la columna en la entrada del reactor tubular.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor se sitúa entre 5 y 15 s.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la metacroleína se purifica por medio de al menos una destilación y al menos una separación de fases, y a continuación se transforma en ácido metacrílico en una oxidación en fase gaseosa.
- 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la metacroleína se purifica por medio de al menos una destilación y al menos una separación de fases, y a continuación se transforma en metacrilato de metilo en una esterificación oxidativa.