



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 718**

51 Int. Cl.:  
**C07C 51/56** (2006.01)  
**C07C 51/573** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803144 .0**  
96 Fecha de presentación : **03.09.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2102142**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.09.2009**

54 Título: **Método mejorado para la producción de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados.**

30 Prioridad: **18.12.2006 DE 10 2006 060 162**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.11.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.11.2010**

73 Titular/es: **Evonik Röhm GmbH**  
**Kirschenallee**  
**64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es: **Bröll, Dirk**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 347 718 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).

# ES 2 347 718 T3

## DESCRIPCIÓN

Método mejorado para la producción de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados.

5 La invención describe un proceso mejorado para la producción de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, particularmente la reacción de un ácido carboxílico insaturado con un anhídrido de ácido carboxílico alifático de peso molecular bajo.

10 En DE-A-3510035 se describe un proceso para la producción de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados por reacción de transanhidrización, catalizada por ácidos, de anhídrido acético con un ácido carboxílico insaturado en la parte central de una columna de destilación. Como catalizador se indican catalizadores homogéneos, preferiblemente ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos alifáticos o aromáticos o ácido fosfórico. Para la consecución de una conversión completa se emplea anhídrido acético en un exceso de 0,1 a 0,5 moles por mol de ácido carboxílico, produciéndose en cabeza de la columna una mezcla de ácido acético y anhídrido acético, es decir que no se obtiene ácido acético puro.

15 Adicionalmente, el producto se obtiene impurificado por el catalizador, que tiene que separarse primeramente en un paso de reacción adicional.

20 En US-A-4.857.239 se describe un proceso para la producción de anhídrido metacrílico, donde la relación molar de ácido metacrílico a anhídrido acético es 2,1 a 3 y se añade un inhibidor de polimerización en la columna de destilación. Es un inconveniente el hecho de que no se aprovecha la sustancia reaccionante empleada en exceso. Adicionalmente, no se emplea el catalizador acelerador de la reacción.

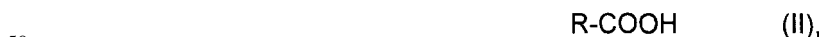
25 En US-A-2003/0018217 se describe un proceso para la producción de anhídrido metacrílico, en el cual la relación molar de partida de ácido metacrílico a anhídrido acético es preferiblemente 9 a 11. El ácido acético que se forma se purga inmediatamente y el contenido del reactor que queda libre se rellena con anhídrido acético. Para la evitación de una polimerización se añaden inhibidores en el reactor y en la columna. Se forman muchos subproductos, que no pueden separarse por completo. Como subproducto se produce también el producto intermedio acetil(met)acrilato (anhídrido mixto de anhídrido acético y anhídrido (met)acrílico). En este caso tampoco se emplea catalizador alguno.

30 El presente objetivo es proporcionar un proceso mejorado para la producción de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, en el cual se evita un exceso estequiométrico de una de las sustancias reaccionantes, se reprime en el mayor grado posible la formación de componentes secundarios y se consigue una conversión completa de las sustancias reaccionantes. Además, se evita sustancialmente la polimerización en todas las zonas y se aumenta el rendimiento espacio-temporal de la reacción.

35 Objeto de la invención es un proceso mejorado para la producción de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula general I



45 en la cual R representa un resto orgánico insaturado con 2 a 12 átomos C, por transanhidrización de un anhídrido de ácido carboxílico alifático con un ácido carboxílico de la fórmula general (II)



55 en la cual R tiene el significado arriba indicado, en un aparato, constituido por una zona de reacción y una columna de rectificación, caracterizado porque

- a) las sustancias reaccionantes se alimentan en relaciones estequiométricas a una zona de reacción,
- b) el ácido carboxílico que se forma como producto secundario se retira de la mezcla de reacción,
- 60 c) a continuación, se destila el anhídrido de ácido carboxílico de la fórmula I formado,
- d) las sustancias reaccionantes no transformadas se devuelven a la zona de reacción,
- 65 e) la zona de reacción contiene un catalizador heterogéneo y
- f) se añaden uno o más inhibidores de polimerización.

## ES 2 347 718 T3

Debido a estas características técnicas se consigue alcanzar una conversión completa de las sustancias reaccionantes, se aumenta claramente el rendimiento espacio-temporal y se evita sustancialmente la polimerización en todas las zonas. Además, es innecesaria una separación del catalizador en un aparato separador adicional.

5 Los ácidos carboxílicos apropiados para el proceso correspondiente a la invención exhiben un resto orgánico insaturado con 2 a 12, preferiblemente 2 a 6 y de modo especialmente preferido 2 a 4 átomos de carbono. Grupos alqueno apropiados son los grupos vinilo, alilo, 2-metil-2-propeno, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-decenilo, 1-undecenilo y 9,12-octadecadienilo. Son particularmente preferidos los grupos vinilo y alilo.

10 A los ácidos carboxílicos particularmente preferidos pertenecen entre otros los ácidos (met)acrílicos. El concepto ácidos (met)acrílicos es conocido por los expertos, debiendo entenderse entre ellos además de ácido acrílico y ácido metacrílico derivados de estos ácidos. A estos derivados pertenecen entre otros ácido  $\beta$ -metilacrílico (ácido butenoico, ácido crotónico), ácido  $\alpha,\beta$ -dimetilacrílico, ácido  $\beta$ -etilacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido  $\alpha$ -cianacrílico, ácido 1-(trifluorometil)acrílico, así como ácido  $\beta,\beta$ -dimetilacrílico. Se prefieren ácido acrílico (ácido propenoico) y ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenoico).

15 Anhídridos carboxílicos apropiados para el proceso correspondiente a la invención son también conocidos por los expertos. Los compuestos preferidos tienen la fórmula general III,  $R'-C(O)-O-C(O)-R'$  (III), donde  $R'$  representa un resto  $C_1$  a  $C_4$ -alquilo. Preferiblemente se utiliza anhídrido acético.

20 De acuerdo con la invención, debe entenderse bajo una relación estequiométrica una relación molar de 1,9 hasta 2,1 a 1 de ácido carboxílico a anhídrido de ácido carboxílico.

25 Para la separación de la corriente de producto de acuerdo con la presente invención puede emplearse cualquier columna de rectificación, que tenga entre 5 y 50 etapas de separación. Preferiblemente el número de etapas de separación es 20 a 30. Como número de etapas de separación se designa en la presente invención el número de platos en una columna de platos multiplicado por el grado de eficiencia o el número de etapas de separación teóricas en el caso de una columna con empaquetaduras o una columna con cuerpos de relleno.

30 Ejemplos de una columna de rectificación con platos comprenden los tipos de platos de campanas, platos de tamices, platos de túnel, platos de válvulas, platos de rendija, platos tamiz-rendija, platos tamiz-campana, platos de tobera, platos centrífugos, para una columna de rectificación con cuerpos de relleno tales como anillos Raschig, anillos Lessing, anillos Pall, sillas Berl, sillas Intalox y para una columna de rectificación con empaquetaduras las de tipo Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz) y empaquetaduras con bolsas de catalizador, por ejemplo Katapak (Sulzer).

Puede emplearse asimismo una columna de rectificación con combinaciones de zonas de platos, zonas de cuerpos de relleno y/o zonas de empaquetaduras.

40 Preferiblemente se emplea una columna de rectificación, con cuerpos de relleno y/o empaquetaduras.

La columna de rectificación puede construirse de cualquier material apropiado para ello. A estos materiales pertenecen entre otros acero inoxidable y materiales inertes.

45 El aparato tiene al menos una zona, denominada en lo sucesivo zona de reacción, en la cual está dispuesto preferiblemente al menos un catalizador. Esta zona de reacción puede encontrarse dentro y/o fuera de la columna de rectificación. Preferiblemente, esta zona de reacción está dispuesta sin embargo fuera de la columna de rectificación, ilustrándose con mayor detalle una de estas formas de realización preferidas en la Figura 1.

50 La reacción se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas comprendidas en el intervalo de 30 a 120°C, de modo particularmente preferido 40 a 100°C, y especialmente 50 a 80°C. En este contexto, la temperatura de reacción depende de la presión establecida en el sistema. En el caso de una disposición de la zona de reacción dentro de la columna, la reacción se realiza preferiblemente en el campo de presiones de 5 a 100 mbares (absolutos), particularmente 100 hasta 50 mbares (absolutos) y de modo particularmente preferido 20 hasta 40 mbares (absolutos).

55 En el caso de que la zona de reacción se encuentre fuera de la columna, pueden seleccionarse en ella otras relaciones de presión y temperatura distintas que en la columna. Esto tiene la ventaja de que los parámetros de reacción del reactor pueden ajustarse independientemente de las condiciones de operación en la columna.

60 En el caso de la producción de anhídrido (met)acrílico a partir de anhídrido acético y ácido (met)acrílico, la temperatura de reacción es preferiblemente 40 a 100°C, de modo particularmente preferido 50 a 90°C y de modo muy particularmente preferido 70 a 85°C.

65 La mezcla de reacción puede comprender además de las sustancias reaccionantes otros ingredientes, como por ejemplo disolventes, catalizadores e inhibidores de polimerización.

En la zona de reacción se utilizan preferiblemente catalizadores heterogéneos. Como catalizadores heterogéneos son particularmente apropiados catalizadores ácidos de lecho fijo, particularmente cambiadores de iones ácidos.

## ES 2 347 718 T3

Sorprendentemente, se encontró con estos cambiadores de iones ácidos, que la formación del producto intermedio acetil (met)acrilato (anhídrido mixto de anhídrido acético y anhídrido (met)acrílico) se minimiza y se encuentra solamente en trazas en el anhídrido de ácido carboxílico de la fórmula I.

5 A los cambiadores de iones ácidos particularmente apropiados pertenecen particularmente resinas cambiadoras de cationes como polímeros estireno-divinilbenceno que contienen grupos ácidos sulfónico. Resinas cambiadoras de cationes apropiadas pueden obtenerse comercialmente de Rohm & Haas bajo la designación comercial Amberlyst®, de Dow bajo la designación comercial Dowex® y de Lanxess bajo la designación comercial Lewatit®.

10 La cantidad de catalizador en L es preferiblemente 1/100 a 1/1 de la zona de reacción, de modo particularmente preferido 1/30 a 1/5.

15 A los inhibidores de polimerización que pueden emplearse preferiblemente pertenecen entre otros octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, fenotiazina, hidroquinona, monometiléter de hidroquinona, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil (TEMPOL), 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, fenilendiaminas para-sustituidas como p.ej. N,N'-difenil-p-fenilendiamina, 1,4-benzoquinona, 2,6-di-terc-butil-alfa-(dimetilamino)-p-cresol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o mezclas de dos o más de estos estabilizadores. Se prefiere muy particularmente fenotiazina.

20 La dosificación del inhibidor puede realizarse en la alimentación antes de la zona de reacción y/o en la columna de rectificación, preferiblemente en cabeza de la misma.

25 De acuerdo con la invención, la transanhidrización se realiza en un aparato, en el cual se alimentan las sustancias reaccionantes en la zona de reacción. El ácido carboxílico formado nuevamente, como componente de reacción de punto de ebullición más bajo, se destila por cabeza de la columna de rectificación, preferiblemente a presión reducida. Las sustancias reaccionantes no transformadas y los productos intermedios formados se devuelven a la zona de reacción, por ejemplo mediante una bomba.

30 Después que se ha destilado por completo el ácido carboxílico de nueva formación, se destila a continuación el anhídrido de ácido carboxílico insaturado de la fórmula I por cabeza de la columna de rectificación, preferiblemente a presión reducida.

35 El catalizador se proporciona en una parte separada o en la zona total de reacción del aparato. Se prefiere una disposición separada del catalizador, devolviéndose las sustancias reaccionantes no transformadas y los productos intermedios formados a la parte rellena con el catalizador. De este modo se forma continuamente el anhídrido carboxílico insaturado, por ejemplo anhídrido (met)acrílico, así como el ácido carboxílico de nueva formación, por ejemplo ácido acético.

40 Una forma de realización preferida del proceso correspondiente a la invención se detalla esquemáticamente en la Figura 1. La zona de reacción (1) se consigna en la Figura 1 en color gris y contiene la parte principal de la zona de reacción (1a), la parte separada de la zona de reacción (1b) y las tuberías de alimentación y purga.

45 Inicialmente se alimentan a la parte principal de la zona de reacción (1a) ácido (met)acrílico (= (M)AS)) y anhídrido acético (= Ac<sub>2</sub>O).

A continuación se pone la instalación total a presión reducida y la mezcla de reacción se calienta en la parte principal de la zona de reacción con ayuda de un cambiador de calor (2), hasta que la columna de rectificación (3) que se encuentra por encima de la parte principal de la zona de reacción se ha llenado completamente con vapor y líquido.

50 El cambiador de calor (2) se instala preferiblemente por separado y está unido a la parte principal de la zona de reacción (1a) mediante tuberías. La mezcla de reacción se bombea preferiblemente de manera continua por medio de una bomba (4) a través del cambiador de calor (2).

55 A continuación, se pone en marcha la bomba con la parte separada de la zona de reacción (5) (sic) y la mezcla de reacción se conduce también continuamente a través de la parte separada de la zona de reacción (1b).

La parte separada es preferiblemente un reactor con tubos de corriente, que contiene un catalizador ácido de lecho fijo, de modo particularmente preferido un cambiador de iones ácido.

60 La corriente de arrastre (6) se devuelve nuevamente a la parte principal de la zona de reacción (1a).

En la columna de rectificación (3) tiene lugar la separación de los componentes. Para evitación de polimerización se dosifica preferiblemente un inhibidor en la cabeza de la columna.

65 Por cabeza de la columna de rectificación (7) se destila primeramente el ácido acético formado como componente de punto de ebullición más bajo. A continuación, se realiza la retirada del anhídrido (met)acrílico formado.

En lo que sigue, se ilustra con mayor detalle la presente invención con ayuda de ejemplos.

Ejemplo 1

*Producción de anhídrido metacrílico*

5 Para la producción de anhídrido metacrílico por reacción de ácido metacrílico y anhídrido acético se construyó una instalación experimental de acuerdo con la Figura 1.

10 La columna de rectificación (3) tenía aprox. 25 etapas de separación. Esta columna estaba equipada con un condensador de cabezas de aprox. 3,5 m de altura, tenía un diámetro interior de 100 mm y estaba equipada con empaquetaduras de la firma Sulzer tipo CY. Como inhibidor de polimerización se empleó fenotiazina. La descarga por cabeza de la columna (7), así como la potencia calorífica del cambiador de calor (2) se regularon por ajuste de las temperaturas y corrientes de reciclo internas apropiadas en la instalación experimental. La parte principal de la zona de reacción (1a) era un depósito de vidrio con un volumen de 10 l. Como cambiador de calor (2) se empleó un evaporador de película descendente.

15 El ensayo se realizó tanto sin (ensayo 1.1) como con catalizador heterogéneo de lecho fijo (ensayo 1.2) en la parte separada de la zona de reacción (1b). Como catalizador heterogéneo de lecho fijo se utilizaron 500 ml del cambiador de iones ácido Lewatit K2431 de la firma Lanxess. El cambiador de iones se lavó antes del comienzo del ensayo con ácido metacrílico, a fin de eliminar por lavado el agua contenida en el cambiador de iones. El ácido metacrílico se retiró predominantemente del cambiador de iones por medio de un filtro de succión.

20 El ácido metacrílico y el anhídrido acético se alimentaron inicialmente a la parte principal de la zona de reacción (1a). A continuación se redujo la presión de la instalación a 20 bares en la cabeza de la columna y la mezcla de reacción se condujo con ayuda de una bomba (4) y se calentó continuamente a través del cambiador de calor (2). Después que la columna de rectificación se hubo llenado completamente con vapor y líquido, se pusieron en marcha la bomba (5), que conduce a la parte separada de la zona de reacción (1b) y la descarga en cabeza de la columna (7).

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

## ES 2 347 718 T3

La tabla siguiente muestra los resultados del ensayo obtenidos en comparación:

5	Ensayo		1.1	1.2
	Carga de MAS	mol	72,92	72,92
	Carga de Ac <sub>2</sub> O	mol	36,46	36,46
10	Carga de MAS	kg	6,28	6,28
	Carga de Ac <sub>2</sub> O	kg	3,72	3,72
15	Cantidad de cambiador de iones	ml	0	500
	Tiempo desde la puesta en marcha de la bomba (0)	h	1,0	1,0
20	Tiempo de salida de AcOH	h	8,5	2,0
	Pureza de salida de AcOH			
25	Ácido acético	% peso	74,21	93,14
	Anhídrido acético	% peso	6,04	1,32
	Ácido metacrílico	% peso	13,44	3,15
	Acetilmacrilato	% peso	4,86	1,39
30	Anhídrido metacrílico	% peso	1,44	1,00
	Cantidad de salida de AcOH	kg	5,23	4,59
35	Tiempo de salida de MAAH	h	3,0	2,5
	Pureza de salida de MAAH			
40	Ácido acético	% peso	0,06	0,04
	Anhídrido acético	% peso	0,22	0,18
	Ácido metacrílico	% peso	0,45	0,39
	Acetilmacrilato	% peso	0,80	0,23
45	Anhídrido metacrílico	% peso	96,35	98,91
	Productos de punto de ebullición superior	% peso	2,12	0,25
50	Cantidad de salida de MAAH	kg	4,49	5,18
	Rendimiento de salida de MAAH	%	79,8	92,1
55	Residuo en la zona de reacción (1) después del final del ensayo	kg	0,28	0,23

En el caso del empleo del cambiador de iones (ensayo 1.2)

- 60
- a) se formaban claramente menos subproductos (productos de punto de ebullición alto y acetilmacrilato),
  - b) pudo reducirse el tiempo de ensayo de un total de 12,5 h a 5,5 h,
  - 65
  - c) existían menos sustancias reaccionantes no transformadas (Ac<sub>2</sub>O y MAS) en la salida de AcOH y la salida de MAAH,
  - d) el rendimiento era esencialmente mayor.

## ES 2 347 718 T3

### Ejemplo 2

#### *Producción de anhídrido acrílico*

5 Para la producción de anhídrido acrílico por reacción de ácido acrílico y anhídrido acético se utilizó la misma instalación experimental que se ilustra en el Ejemplo 1.

Las condiciones del ensayo y el procedimiento eran idénticos a las indicaciones que se proporcionan en el Ejemplo 1.

10 El ensayo se realizó tanto sin (ensayo 2.1) como con catalizador heterogéneo de lecho fijo (ensayo 2.2) en la parte separada de la zona de reacción (1b). Como catalizador heterogéneo de lecho fijo se utilizaron 500 ml del cambiador de iones ácido Lewatit K2431 de la firma Lanxess. El cambiador de iones se lavó antes del comienzo del ensayo con ácido acrílico, a fin de eliminar por lavado el agua contenida en el cambiador de iones. El ácido acrílico se separó a 15 continuación predominantemente del cambiador de iones por filtración con succión.

La tabla siguiente muestra los resultados del ensayo obtenidos en comparación.

Ensayo		2.1	2.2
Carga de AS	mol	81,23	81,23
Carga de Ac2O	mol	40,62	40,62
Carga de AS	kg	5,85	5,85
Carga de Ac2O	kg	4,15	4,15
Cantidad de cambiador de iones	ml	0	500
Tiempo desde la puesta en marcha de la bomba (0)	h	1	1
Tiempo de salida de AcOH	h	10	2,25
Pureza de salida de AcOH			
Ácido acético	% peso	72,15	90,03
Anhídrido acético	% peso	7,71	2,81
Ácido acrílico	% peso	13,94	4,79
Acetilacrilato	% peso	4,86	1,32
Anhídrido acrílico	% peso	1,35	1,06
Cantidad de salida de AcOH	kg	5,82	5,19
Tiempo de salida de AAH	h	2,35	2,0
Pureza de salida de MAAH			
Ácido acético	% peso	0,07	0,03
Anhídrido acético	% peso	0,25	0,23
Ácido acrílico	% peso	0,51	0,50
Acetilacrilato	% peso	0,97	0,37
Anhídrido acrílico	% peso	95,88	98,55
Productos de punto de ebullición superior	% peso	2,32	0,32
Cantidad de salida de AAH	kg	3,92	4,58
Rendimiento de salida de AAH	%	76,6	89,5
Residuo en la zona de reacción (1) después del final del ensayo	kg	0,26	0,23

## ES 2 347 718 T3

En el caso de la utilización del cambiador de iones (ensayo 2.2):

e) se formaban claramente menos subproductos (productos de punto de ebullición alto y acrilato),

5 f) el tiempo del ensayo pudo reducirse desde un total de 13,35 h a 5,25 h,

g) había menos sustancias reaccionantes no transformadas (Ac2O y AS) en la salida de AcOH y la salida de AAH,

10 h) el rendimiento era esencialmente mayor.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

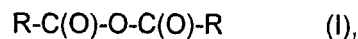
60

65

REIVINDICACIONES

1. Proceso mejorado para la producción de anhídridos de ácido carboxílico insaturados de la fórmula general I

5



en la cual R representa un resto orgánico insaturado con 2 a 12 átomos C,

10

por transesterificación de un anhídrido de ácido carboxílico alifático con un ácido carboxílico de la fórmula general (II)

15



en la cual R tiene el significado arriba indicado,

20

en un aparato, constituido por una zona de reacción y una columna de rectificación, **caracterizado** porque

a) las sustancias reaccionantes se alimentan en relaciones estequiométricas a una zona de reacción,

25

b) el ácido carboxílico que se forma como producto secundario se retira de la mezcla de reacción,

c) a continuación, se destila el anhídrido de ácido carboxílico de la fórmula I formado,

d) las sustancias reaccionantes no transformadas se devuelven a la zona de reacción,

30

e) la zona de reacción contiene un catalizador heterogéneo y

f) se añaden uno o más inhibidores de polimerización.

35

2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la zona de reacción total o en una parte de la zona de reacción se utiliza un catalizador heterogéneo.

3. Proceso según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se utiliza un catalizador ácido de lecho fijo.

40

4. Proceso según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado** porque se utiliza como catalizador un cambiador de cationes.

5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el catalizador se encuentra en una zona separada de la zona de reacción.

45

6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el anhídrido de ácido carboxílico insaturado de la fórmula I es anhídrido (met)acrílico, producido por transesterificación de anhídrido acético y ácido (met)acrílico.

50

55

60

65

Figura 1

