

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 564**

51 Int. Cl.:  
**B01D 3/14** (2006.01)  
**B01D 3/24** (2006.01)  
**B01D 3/32** (2006.01)  
**B01J 8/22** (2006.01)  
**B01J 14/00** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**B01J 19/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02786024 .6**  
 96 Fecha de presentación: **04.12.2002**  
 97 Número de publicación de la solicitud: **1452518**  
 97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2004**

54 Título: **Procedimiento de producción de compuestos de ácido (met)acrílico**

30 Prioridad:  
 04.12.2001 JP 2001369636  
 05.12.2001 JP 2001371608  
 18.12.2001 JP 2001385168  
 25.12.2001 JP 2001392058  
 16.05.2002 JP 2002141162  
 16.05.2002 JP 2002141194

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.09.2012**

73 Titular/es:  
**Mitsubishi Chemical Corporation**  
**1-1, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-8251, JP**

72 Inventor/es:  
**YADA, Shuhei;**  
**OGAWA, Yasushi;**  
**SUZUKI, Yoshiro;**  
**TAKAHASHI, Kiyoshi y**  
**TAKASAKI, Kenji**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 387 564 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 de producción de compuestos de ácido (met)acrílico

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento industrialmente ventajoso para la producción de ácidos (met)acrílicos con una tasa de recuperación alta, a la vez que se reduce la cantidad de residuos industriales, mediante descomposición de subproductos tales como productos de adición de Michael de ácido (met)acrílico o ésteres (met)acrílicos, producidos secundariamente en una etapa de producción de ácidos (met)acrílicos y recuperación de compuestos variables tales como ácido (met)acrílico, ésteres (met)acrílicos y alcoholes.

10 En esta memoria descriptiva "ácido (met)acrílico" es un término general para ácido acrílico y ácido metacrílico, y puede ser uno o los dos. Además, "ácidos (met)acrílicos" es un término general para estos ácidos y se pueden obtener ésteres (met)acrílicos a partir de tales ácidos y alcoholes y el término se entiende para uno que comprende al menos uno de ellos.

**Técnica anterior**

15 a. Como un procedimiento para la descomposición de productos de adición de Michael producidos secundariamente durante la producción de ácido acrílico o ésteres acrílicos, es común usar un procedimiento de descomposición térmica que no usa catalizador en el caso de un procedimiento para la producción de ácido acrílico (documento JP-A-11-12222), mientras que en el caso de un procedimiento para la producción de un éster acrílico, se conoce un procedimiento para llevar a cabo la descomposición mediante calentamiento en presencia de un ácido de Lewis o una base de Lewis (documentos JP-A-49-55614, JP-B-7-68168, JP-A-9-110791, JP-A-9-124552, JP-A-10-45670). Adicionalmente como un sistema reactivo de descomposición para productos de adición de Michael es común usar un sistema de destilación con reacción en el que el producto de reacción descompuesto deseado se destila mediante destilación mientras se lleva a cabo la reacción de descomposición. Adicionalmente se conoce también un procedimiento en el que los productos de adición de Michael producidos secundariamente en una etapa para la producción de un ácido acrílico, y los productos de adición de Michael producidos secundariamente en una etapa para la producción de un éster acrílico son puestos juntos, seguido de descomposición térmica. Hay un procedimiento para la descomposición térmica mediante un sistema de destilación reactivo en ausencia de catalizador alguno (documento JP-A-8-225486) y un procedimiento para la descomposición por medio de un catalizador de ácido de alta concentración (documento JP-A-9-183753).

30 Con el fin de aumentar la tasa de recuperación de ácido acrílico, un éster acrílico o un alcohol útiles como un producto o como un material de partida para una reacción, en la parte superior de una columna de reacción por descomposición, es necesario aumentar la temperatura de reacción de descomposición y suprimir la cantidad de descarga por colas, por lo que ha habido hasta ahora un problema tal que el líquido de colas tiende a ser un líquido muy viscoso; cuando la temperatura de descomposición es alta, probablemente se forme un oligómero o polímero de ácido acrílico o un éster acrílico que es una sustancia fácilmente polimerizable; y alguna de las sustancias contenidas en el material de partida para la reacción tienden a precipitar, por lo que se depositará un sólido en colas de la columna de reacción por descomposición, se forma un polímero debido a un líquido contenido en el depósito, y tal depósito fluirá por un conducto de descarga de líquido a la vez que un cambio operacional con lo que provoca la obstrucción repentina del conducto de descarga de líquido; y por tanto no habrá procedimiento apropiado con el que se pueda operar la columna de reacción de descomposición de forma constante durante un tiempo prolongado. Especialmente cuando un sólido se ha depositado en el fondo de una columna de reacción de descomposición, un líquido fácilmente polimerizable ocluido en el sólido depositado tiende a ser extremadamente polimerizable ya que no puede fluir, y la temperatura de reacción de descomposición es relativamente alta, conduciendo así a un fenómeno donde la cantidad del depósito se verá aumentada adicionalmente por tal polimerización. Por tanto se ha deseado solventar este problema.

45 b. Como un ejemplo para resolver este problema se puede concebir un procedimiento en el que se reduce el diámetro de un conducto para transferir el líquido de colas para transferir el líquido a un caudal elevado, pero ha sido imposible adoptar un procedimiento de este tipo, ya que se requiere que la bomba para tal transferencia sea de un tipo de presión elevada, tal que es económicamente desventajoso como un procedimiento de producción industrial. Adicionalmente se puede concebir un procedimiento en el que con el fin de reducir la viscosidad del líquido de colas se pueda añadir líquido residual desde la etapa de producción o se pueda añadir agua fresca, pero esto conllevaría casi una reducción de la temperatura del líquido, con lo que la obstrucción tendería a ser más que acelerada, o tiende a requerirse añadir agua en una gran cantidad. De acuerdo con lo anterior, ha sido prácticamente imposible adoptar un procedimiento de este tipo. c. Por otro lado como es bien conocido, hay un procedimiento de oxidación en fase vapor de propileno como una reacción para formar ácido acrílico. Para un procedimiento de este tipo de obtención de ácido acrílico mediante oxidación de propileno hay un procedimiento de oxidación en dos etapas en el que la oxidación a acroleína y una siguiente etapa de oxidación a ácido acrílico, se llevan a cabo en reactores separados, respectivamente, ya que las condiciones de oxidación son diferentes, y un procedimiento en el que la oxidación a ácido acrílico se lleva a cabo directamente en una oxidación de una etapa.

La figura 9 muestra un ejemplo de un diagrama de flujo para formar ácido acrílico mediante oxidación en dos etapas, seguido de una reacción con un alcohol para formar un éster acrílico. A saber, se someten propileno, vapor y aire a oxidación en dos etapas mediante el primer y segundo reactores empaquetados, por ejemplo, con un catalizador de tipo molibdeno para formar un gas que contiene ácido acrílico. Este gas que contiene ácido acrílico se pone en contacto con agua en una columna de recogida para obtener una solución de ácido acrílico acuoso, que se extrae en una columna de extracción añadiendo un disolvente de extracción adecuado, separándose el disolvente de extracción en una columna de separación del disolvente. Luego se separa ácido acético en una columna de separación de ácido acético para obtener ácido acrílico bruto, y en una columna de fraccionamiento, se separa un subproducto de este ácido acrílico bruto obteniendo un producto purificado de ácido acrílico. Adicionalmente, este ácido acrílico (producto purificado) se esterifica en una columna de reacción por esterificación, y luego, se obtiene un éster acrílico bruto mediante una columna de extracción y una columna de separación de componentes ligeros. De este éster acrílico bruto se separa un subproducto (producto de alto punto de ebullición) en una columna de fraccionamiento para obtener un producto purificado de un éster acrílico.

Aquí en función del tipo de éster acrílico puede haber un caso donde la lámina de flujo sea como se muestra en la figura 10. En tal caso se obtiene el subproducto obtenido como colas en una columna de separación de ácido acrílico.

En el procedimiento para la producción de un éster acrílico de la figura 10, el ácido acrílico, un alcohol, ácido acrílico recuperado y un alcohol recuperado se suministran respectivamente a un reactor de esterificación. Este reactor de esterificación se empaqueta con un catalizador tal como una resina de intercambio iónico fuertemente ácida. Una mezcla de reacción de esterificación que comprende un éster formado, ácido acrílico no reaccionado, un alcohol no reaccionado, agua formada, etc. extraídos de este reactor se suministrará a una columna de separación de ácido acrílico.

De colas de esta columna de separación de ácido acrílico, el líquido de colas contiene ácido acrílico no reaccionado se extrae y recicla a un reactor de esterificación. Una parte de este líquido de colas se suministra a una columna de separación de componente de alto punto de ebullición, por lo que se separa un componente de alto punto de ebullición de las colas, y este se suministra a y se descompone en un reactor de descomposición de componente de alto punto de ebullición (no mostrado). El producto de descomposición que contiene una sustancia de valor formada por la descomposición se reciclará al proceso. Un lugar en el procedimiento en el que se recicla el producto de descomposición varía en función de las condiciones del proceso. Se descargarán las impurezas de alto punto de ebullición como polímeros desde el reactor de descomposición de alto punto de ebullición al exterior del sistema.

Desde la parte superior de esta columna de separación de ácido acrílico se destilan un éster acrílico, un alcohol no reaccionado y agua formada. Una parte del destilado se recicla como un líquido de reflujo a la columna de separación de ácido acrílico, y el resto se suministra a una columna de extracción.

A esta columna de extracción se suministra agua para extracción de un alcohol. Se suministrará agua que contiene un alcohol, que fluye desde colas, a una columna de recuperación de alcohol. El alcohol destilado se reciclará al reactor de esterificación.

Se suministrará un éster acrílico bruto descargado desde la parte superior de la columna de extracción a una columna de separación de componentes de alto punto de ebullición, y se extrae un material de alto punto de ebullición desde la parte superior y se recicla a un proceso. Una zona en el proceso en el que se recicla varía en función de las condiciones del proceso. El éster acrílico bruto que presenta el material de bajo punto de ebullición recuperado se suministrará a una columna de purificación para un producto de éster acrílico, con el que se obtendrá por la parte superior un éster acrílico de alta pureza. El líquido del fondo contiene una gran cantidad de ácido acrílico y por tanto se recicla al proceso. El punto en el proceso en el que se reciclará varía en función de las condiciones del proceso.

Adicionalmente en años recientes, en lugar de un procedimiento de extracción con disolvente en el que se lleva a cabo la recuperación de ácido acrílico desde la anterior solución de ácido acrílico acuosa por medio de un disolvente de extracción, se lleva a cabo un procedimiento de separación azeotrópico en el que se lleva a cabo la destilación por medio de agua y un disolvente azeotrópico, de modo que de la parte superior de la columna de separación azeotrópica se destila una mezcla azeotrópica que comprende agua y el disolvente azeotrópico, y de colas se recupera ácido acrílico.

Adicionalmente se usa en la práctica un procedimiento en el que se obtiene ácido acrílico mediante uso de propano en lugar de propileno y se usa un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V-Te o un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V-Sb. En el caso de ácido metacrílico y un éster metacrílico, se usa isobutileno o alcohol t-butílico en lugar de propileno, y se obtienen un producto purificado de ácido metacrílico y un producto purificado de un éster metacrílico mediante un procedimiento de oxidación similar y el procedimiento de esterificación subsiguiente.

Además como un procedimiento para la formación de un éster (met)acrílico (un éster acrílico o un éster metacrílico) se usa en la práctica un procedimiento en el que se someten un éster (met)acrílico de un alcohol inferior y un alcohol

superior a una reacción de transesterificación usando, por ejemplo, un ácido como un catalizador, para producir un éster (met)acrílico del alcohol superior. El éster (met)acrílico bruto obtenido por esta reacción de transesterificación se somete a etapas tales como separación de catalizador, concentración y fraccionamiento para obtener un éster (met)acrílico purificado.

- 5 Un subproducto útil tal como un producto de adición de Michael está contenido en la fracción separada por destilación y purificación del ácido acrílico bruto anteriormente citado, el ácido metacrílico bruto, el éster acrílico bruto o el éster metacrílico bruto. De acuerdo con lo anterior este subproducto se descompone para recuperar ácido (met)acrílico o su éster, o el alcohol de material de partida.

- 10 Hasta ahora los procedimientos como se describieron anteriormente en el punto a se han conocido como procedimientos para la descomposición de un producto de adición de Michael producido secundariamente durante la producción de ácido acrílico o un éster acrílico. Por tanto, hasta ahora ha sido común descomponer un producto de adición de Michael producido secundariamente durante la producción de un éster acrílico con lo que cual se recupera una sustancia de valor tal como ácido acrílico, un éster acrílico o un alcohol. Como tal procedimiento de descomposición y recuperación ha sido común usar un sistema de destilación reactiva en el que se lleva a cabo la destilación mientras se  
15 lleva a cabo una reacción de descomposición.

- Para llevar a cabo el sistema de destilación reactiva se usa un reactor provisto en su parte superior con una columna de destilación. Como tal columna de destilación es común usar una columna de platos provista internamente con diversas bandejas o una columna empacotada que presenta varios materiales empacotados con el fin de llevar a cabo efectos de fraccionamiento. Los platos pueden ser, por ejemplo, bandejas de campanas de borboteo, bandejas uniflujo,  
20 bandejas flexibles, bandejas para lecho, bandejas perforadas (bandejas tamiz), bandejas de chimenea, bandejas onduladas, bandejas de flujo dual o bandejas con deflector. El material de empacotamiento puede ser, por ejemplo, un material de empacotamiento de tipo anillo tal como anillos Raschig, anillos de espiral o anillos pall, o un material de empacotamiento de tipo arenoso tal como arena Berl o arena interlock, u otros tales como empacotamiento Goodloe, anillo Dixon, empacotamiento MacMahon o un material de empacotamiento regulado de tipo plato verticalmente  
25 plano.

- Sin embargo, en ambos procedimientos de producción para ácido acrílico y un éster acrílico el material de partida que se puede suministrar a la etapa de descomposición del subproducto, es una fracción obtenida por concentración de un componente de alto punto de ebullición formado en el sistema de reacción o sistema de purificación. Adicionalmente, el ácido acrílico y los ésteres acrílicos son materiales muy fácilmente polimerizables, y en consecuencia, el material de  
30 partida para la reacción de descomposición contiene polímeros formados. Adicionalmente, la reacción de descomposición se lleva a cabo a una temperatura elevada, y por tanto será un polímero formado durante la reacción de descomposición. De acuerdo con lo anterior, es probable que una sustancia sólida ya presente en el material de partida se someta a descomposición, e incluso cuando no se encuentre presente sustancia sólida en el material de partida, puede precipitar una nueva, o puede haber una sustancia sólida que se va a formar durante la operación de separación por destilación o en la etapa de descomposición donde se lleva a cabo una reacción química simultáneamente. Y tiene lugar la adhesión, deposición o acumulación de una sustancia sólida en las bandejas o en espacios huecos del material de empacotamiento en la columna de destilación, con lo que puede tener lugar, por ejemplo, un aumento de la presión  
35 diferencia, deterioro del estado de contacto gas/líquido y obstrucción adicional. En consecuencia habrá un problema tal que tienda a impedir obtener una velocidad de recuperación alta de una sustancia de valor o que tienda a ocular una operación continua constante.  
40

De acuerdo con lo anterior en ambos procedimientos para la producción de ácido acrílico y el éster, se desea solventar los problemas anteriores y desarrollar un procedimiento para la descomposición de un producto de adición de Michael, con lo que se puede obtener de forma constante una alta tasa de recuperación.

- 45 d. Adicionalmente en un procedimiento para la recuperación de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico llevando a cabo la reacción de descomposición de un producto de reacción de adición de Michael producido secundariamente durante el procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico, si la temperatura de reacción de descomposición se alta con el fin de obtener una tasa de recuperación alta de tal ácido (met)acrílico, se formará un éster (met)acrílico o un alcohol, un oligómero o polímero de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico siendo una sustancia fácilmente polimerizable. Para evitar tal polimerización se sugiere añadir oxígeno molecular en adición a un  
50 inhibidor de polimerización tal como hidroquinona, metoxihidroquinona, fenotiazina o hidroxilamina, al reactor de descomposición (por ejemplo, el documento JP-A-10-45670 anteriormente citado, párrafos 0012 y 0019).

- Sin embargo si se usa tal procedimiento puede a veces darse el caso en el que no solo se pueda obtenerse un efecto no adecuado para la prevención de la polimerización de ácido (met)acrílico o éster (met)acrílico en el producto de descomposición mediante oxígeno, sino que también se puede acelerar la polimerización y por tanto puede haber un  
55 caso en el que la anterior reacción de descomposición puede no ser continuada constantemente durante un tiempo prolongado.

- e. Adicionalmente, un gas que contiene ácido acrílico obtenido por oxidación catalítica en fase vapor con oxígeno molecular de propileno y/o acroleína, contiene normalmente ácido maleico, como uno de los subproductos, en una cantidad de aproximadamente 0,2 a 1,6% en peso, en base al ácido acrílico. El ácido maleico es un ácido dicarboxílico representado por  $\text{HOOC-CH=CH-CO}_2\text{H}$  y está en un estado de equilibrio con un anhídrido de ácido carboxílico que presenta una molécula de agua deshidratada en su molécula en su solución. Después de esto, a menos que se especifique de otra forma, ácido maleico y anhídrido maleico se representarán conjuntamente por ácido maleico. Cuando se recoja un gas que contiene ácido acrílico con un disolvente en forma de una solución que contiene ácido acrílico se recogerá ácido maleico al mismo tiempo. El punto de ebullición de ácido maleico es alto en comparación con ácido acrílico, y en la etapa de purificación por destilación se concentrará ácido maleico en colas.
- 10 Cuando dos moléculas de ácido acrílico sufren adición de Michael se formará un dímero de ácido acrílico. No hay medios para evitar la formación de un dímero de ácido acrílico de este tipo en la solución de ácido acrílico, y la velocidad de formación aumenta cuando la temperatura comienza a ser alta. Adicionalmente se formará secuencialmente un oligómero superior tal como un trímero de ácido acrílico mediante ácido acrílico y un dímero de ácido acrílico. En la etapa de purificación de ácido acrílico se formará un dímero de ácido acrílico (u oligómero) en su mayor parte en la
- 15 columna de destilación donde se lleva a cabo el calentamiento, de forma particular en la parte de colas donde la temperatura es elevada, y el tiempo de reacción es largo.

Con el fin de mejorar la tasa de recuperación de ácido acrílico en la etapa de purificación es inusual recuperar ácido acrílico del oligómero de ácido acrílico formado.

- 20 Como un procedimiento de recuperación de un oligómero de ácido acrílico puede haber, por ejemplo, un procedimiento en el que se lleva a cabo la descomposición térmica a presión reducida en presencia o ausencia de un catalizador, y se recupera ácido acrílico como un gas destilado o un líquido destilado, como se describe en el documento JP-B-45-19281. En tal caso el gas destilado y el líquido destilado de ácido acrílico contiene una gran cantidad de compuestos de alto punto de ebullición distintos de los del ácido acrílico que se va a recuperar, tal como ácido maleico. En un caso en el que se eleve la temperatura de operación con el fin de aumentar la tasa de recuperación del ácido acrílico, la concentración de ácido maleico en el ácido acrílico recuperado también aumentará.
- 25

- Como un procedimiento para reducir tal ácido maleico, en un procedimiento como se describe en el documento JP-A-11-12222, se introduce un ácido acrílico bruto que contiene de 3 a 10% en peso de ácido maleico y otros oligómeros de ácido acrílico, en una columna de recuperación de ácido acrílico, y se destila ácido acrílico desde la parte superior y se descompone térmicamente el líquido de colas, y tal líquido de colas se recicla a la columna de recuperación, con lo que se puede reducir el ácido maleico hasta un nivel de 0 a 3% en peso.
- 30

- En un procedimiento de recuperación por descomposición térmica de un oligómero de ácido acrílico se dispone ácido maleico como una impureza como colas del equipo de reacción por descomposición térmica o el equipo de destilación. En ese momento si la cantidad de ácido maleico contenida en el ácido acrílico recuperado es alta, la cantidad de ácido maleico reciclada en el sistema aumentará, con lo que aumentarán los instrumentos y la carga térmica en la etapa de purificación. El procedimiento más simple para evitar esto es reducir la cantidad de recuperación por descomposición térmica del oligómero de ácido acrílico, pero la tasa de recuperación de ácido acrílico en la etapa de purificación se verá reducida y la eficiencia económica irá en detrimento.
- 35

- Con el fin de llevar a cabo la mejora de la tasa de recuperación de ácido acrílico y la reducción de la cantidad reciclada de ácido maleico, hay un procedimiento de incorporación de una columna de destilación como en el procedimiento descrito en el documento JP-A-11-1222. Sin embargo, debido a que el ácido acrílico es un compuesto fácilmente polimerizable es común llevar a cabo la destilación a presión reducida para evitar la polimerización reduciendo la temperatura operacional, pero debido a que el punto de ebullición de ácido maleico es mayor que el del ácido acrílico, incluso si la presión de operación se reduce, no se puede evitar un aumento de la temperatura operacional. Esto no solo facilitará la obstrucción del equipo de destilación por polimerización, sino que también tiende a acelerar la formación de un oligómero de ácido acrílico en el ácido acrílico recuperado por descomposición térmica. Adicionalmente con el fin de aumentar el grado de vacío de la instalación de destilación se aumenta el diámetro de la columna de destilación, con lo que aumentará también la carga durante la construcción y operación.
- 40
- 45

- Adicionalmente se descarga ácido maleico concentrado de las colas. Sin embargo, el ácido maleico es sólido a temperatura ambiente y por tanto presenta problemas tales como que la viscosidad del líquido tiende a ser mayor que la porción inferior en colas de la columna de destilación, y resulta deterioro en la capacidad de separación debido a que probablemente tenga lugar empañamiento, o deposición de un polímero u obstrucción.
- 50

Tales problemas darían lugar a que el ácido maleico sea separado como una impureza como una sustancia de alto punto de ebullición por destilación.

- Con el fin de no incluir una etapa de concentración de ácido maleico mediante destilación y mejorar la eficiencia de recuperación de descomposición térmica de ácido acrílico es necesario llevar a cabo sin aportar un gran calor como
- 55

destilación bien 1) reducción de la concentración de ácido maleico en la solución de ácido acrílico que se va a suministrar al equipo de reacción por descomposición térmica, o 2) reducción del ácido maleico en la solución de ácido acrílico recuperado del equipo de reacción por descomposición térmica.

5 f. Adicionalmente, hasta ahora, en una instalación para la producción de ácido acrílico o similares, ha sido común llevar a cabo una medida de presión instalando una parte de detección lateral de alta presión de un medidor del nivel de líquido en conexión directa con el cuerpo principal del instrumento. Sin embargo mediante un procedimiento convencional para instalación de un medidor de nivel líquido se suministra un inhibidor de polimerización que se va a usar para la preparación de un compuesto fácilmente polimerizable o un polímero formado, a la parte de detección lateral de alta presión del medidor de nivel de líquido, y probablemente se acumule una sustancia sólida, con lo que se tiene que observar una operación de error del medidor de nivel de líquido usado.

De acuerdo con esto normalmente es difícil de llevar a cabo la medida exacta de forma continua con un medidor del nivel de líquido con lo que ha sido difícil llevar a cabo una operación constante de la instalación durante un periodo de tiempo prolongado.

15 El documento JP-A-08-183756 describe un procedimiento en el que se descompone térmicamente un aducto de Michael de ácido acrílico o ácido metacrílico en presencia de un catalizador de ácido de Lewis y se destila luego el producto de descomposición resultante y se descubre usando agua como un penetrante. Después de separar el penetrante del destilado se somete a reflujo el producto de descomposición en el sistema y se descompone.

20 El documento US-B-6180819 describe un procedimiento para la producción de acrilato de n-butilo, tal procedimiento comprende entre otros una unidad de recuperación hidrolítica, en la que se transforman éster de alquilo C<sub>1-4</sub> de ácido β-hidroxipropiónico, ácido β-alcoxipropiónico y ácido β-alquioxipropiónico en el ácido padre.

### Divulgación de la invención

25 a. Es un objeto de la presente invención superar los problemas en la reacción de descomposición convencional de un producto de adición de Michael de ácido acrílico o un éster acrílico con lo que no se permite que permanezca deposición en la columna de reacción de descomposición, para evitar la formación de un polímero en la columna de reacción de descomposición y evitar la obstrucción súbita del conducto de descarga, de modo que se presenta un procedimiento de operación estabilizado.

Los presentes inventores han llevado a cabo diversos estudios para conseguir el objeto anterior, y como consecuencia, han llegado a la presente invención presentando los siguientes quids.

La presente invención tiene las siguientes realizaciones preferidas (a) y (b).

30 a1. Un procedimiento para la producción de ácidos (met)acrílicos, que es un procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico o ácidos (met)acrílico, mediante una etapa de reacción que comprende oxidación catalítica en fase vapor de propileno, propano o isobutileno, caracterizado porque en el momento que se descompone una mezcla de alto punto de ebullición que contiene un producto de adición de Michael, se descompone en un reactor de descomposición para recuperar ácidos (met)acrílicos, mientras que se fuerza la transmisión de un fluido líquido en la dirección circunferencial hasta un residuo de reacción líquido en el reactor de descomposición, se descarga el residuo de reacción líquido, en el que el fluido líquido en la dirección circunferencial es aportado por un líquido suministrado desde el exterior del reactor de descomposición.

a2. El procedimiento de acuerdo con el punto a1 anterior, que incluye además una etapa de reacción que comprende una etapa de esterificación.

40 a3. El procedimiento de acuerdo con el punto a1 o a2 anteriores, en el que el fluido líquido en la dirección circunferencial se aporta agitando paletas instaladas en el reactor de descomposición.

a4. El procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos a1 a a3 anteriores, en el que las paletas de agitación son palas de ancla, paletas multietapa, paletas inclinadas multietapa o palas reticulares.

45 a5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de los puntos a1 a a3 anteriores, en el que la estructura de las palas de agitación es tal que sobre un eje rotatorio instalado verticalmente en la parte central del reactor, están unidas las palas de tipo de flujo radial en dos o más etapas en la dirección del eje rotacional, de modo que las palas adyacentes a la dirección del eje rotacional se encuentran en una relación posicional respecto a la dirección del eje rotacional tal que sus fases están desplazadas una de otra en no más de 90°, y la parte inferior de la etapa superior de una de las palas adyacentes en la dirección del eje rotacional, está localiza por debajo de la parte más alta de la etapa inferior.

50 a6. El procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los anteriores puntos a1 o a2, en el que el líquido

suministrado desde el exterior del reactor de descomposición es la mezcla de punto de ebullición alto como material de partida, o un líquido de retorno del residuo de reacción líquido descargado del reactor de descomposición.

- 5 b1. Un procedimiento para la producción de ácidos (met)acrílicos, que es un procedimiento para la producción de ácido acrílico, ácido metacrílico o un éster (met)acrílico mediante una etapa de reacción que comprende oxidación catalítica en fase vapor de propileno, propano o isobutileno, caracterizado porque en el momento que se descompone una mezcla de alto punto de ebullición que contiene un producto de adición de Michael en un reactor de descomposición para recuperar ácidos (met)acrílicos se descarga intermitentemente un residuo de reacción líquido del reactor de descomposición.
- 10 b2. El procedimiento de acuerdo con el punto b1 anterior, que incluye adicionalmente una etapa de reacción que comprende una etapa de esterificación.
- b3. El procedimiento de acuerdo con los puntos b1 o b2 anteriores, en el que el tiempo de parada de descarga es de 5 segundos a 5 minutos, y el tiempo de descarga es de 2 segundos a 5 minutos.
- 15 b4. El procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos b1 a b3 anteriores, en el que la mezcla de alto punto de ebullición líquida se suministra de forma continua al reactor de descomposición, y se descargan de forma continua ácidos (met)acrílicos de la fase vapor.

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un ejemplo de la línea de producción en la reacción de descomposición térmica (la corriente en espiral se forma con un líquido de retorno al reactor de descomposición).

- 20 La figura 2 muestra un ejemplo de la línea de producción en la reacción de descomposición térmica (la corriente en espiral se forma con el líquido material de partida suministrado al reactor de descomposición).

La figura 3 muestra un ejemplo de la línea de producción en la reacción de descomposición térmica (la corriente en espiral se forma con palas de agitación).

- 25 La figura 4 es una vista que muestra la sección transversal en una dirección horizontal del reactor A de descomposición y la relación posicional para conexión con los conductos que forman la corriente en espiral.

La figura 5 es una vista esquemática que muestra una sustancia sólida acumulada en el fondo del reactor de descomposición A (una vista en sección transversal en la dirección longitudinal de la columna).

La figura 6 muestra un ejemplo de la línea de producción en la reacción de descomposición térmica.

#### Explicación de símbolos de referencia

- 30 A: Reactor de descomposición B: bomba de colas  
 C: Intercambiador de calor para calentamiento D: medios de agitación  
 E: Deposición F: válvula de control de descarga intermitente  
 1: Línea de suministro de material de alto punto de ebullición  
 2: Línea de descarga del líquido de colas
- 35 2-1, 2-2: Conductos de descarga de líquido residual  
 3: Línea de suministro para intercambiador de calor para calentamiento  
 3-2: Línea de retorno para calentamiento  
 4: Línea de descarga de residuo de reacción  
 5: Línea de retorno que forma el flujo en espiral
- 40 6: Línea de recuperación de sustancia de valor  
 7: Línea de suministro de medio de calentamiento  
 8: Línea de descarga de medio de calentamiento

**Mejor modo para llevar a cabo la invención**Realización a

Esta realización a se ha llevado a cabo en base al descubrimiento de que en una reacción de descomposición de un producto de adición de Michael de ácido acrílico o un éster acrílico, es muy efectivo hacer que el líquido fluya a colas de la columna en la dirección circunferencial con el fin de evitar la acumulación de una sustancia sólida en colas de la columna de reacción de descomposición y con ello se evita la polimerización debido a tal acumulación.

1. Ácido (met)acrílico y éster de ácido (met)acrílico

La presente invención se puede aplicar al tratamiento de descomposición de una mezcla de alto punto de ebullición (material de alto punto de ebullición) obtenida durante la producción de ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico. Por ejemplo, se puede aplicar a un procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico mediante oxidación catalítica en fase vapor de propileno o isobutileno en presencia de un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-Bi para formar acroleína o metacroleína, seguido de la oxidación catalítica de fase vapor en presencia de un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V. En tal caso la reacción preliminar para formar principalmente acroleína o metacroleína oxidando propileno o similares y la última reacción forma principalmente ácido (met)acrílico oxidando acroleína o metacroleína, puede llevarse a cabo en reactores separados, respectivamente, o tales reacciones se pueden llevar a cabo en un reactor empaquetado tanto con el catalizador para la reacción preliminar y el catalizador para la reacción posterior. Adicionalmente la presente invención es también aplicable a un procedimiento para la producción de ácido acrílico mediante oxidación en fase vapor de propano mediante un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V-Te o un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V-Sb. Adicionalmente es también aplicable a un procedimiento para la producción de un éster acrílico haciendo reaccionar un alcohol con ácido (met)acrílico.

Una mezcla de alto punto de ebullición (material de alto punto de ebullición) obtenido tras separación del producto deseado en estos procedimientos es el objeto que se va a descomponer con la presente invención. Como el éster acrílico se puede citar un éster de alquilo C<sub>1-8</sub> o cicloalquilo. Por ejemplo, se puede citar acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo o acrilato de metoxietilo. También en lo que respecta a un éster metacrílico se pueden citar ésteres similares a los anteriores.

Producto de adición de Michael

El producto de adición de Michael contenido en el material de alto punto de ebullición como el objeto que se va a descomponer con la presente invención, es uno que presenta un compuesto de hidrógeno activo tal como agua, un alcohol o ion de ácido (met)acrílico añadido a un enlace doble de carbono-carbono de ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico. De forma específica, el producto de adición de Michael en el caso de producción de ácido acrílico puede, por ejemplo, ser un dímero de ácido acrílico (en lo sucesivo el dímero), un trímero de ácido acrílico (en lo sucesivo el trímero), un tetrámero de ácido acrílico (en lo sucesivo el tetrámero) o ácido β-hidroxipropiónico, como se ilustra a continuación.

Dímero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$   
 Trímero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$   
 Tetrámero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$   
 Ácido β-hidroxipropiónico:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

Por otro lado el producto de adición de Michael en el caso de producción de un éster acrílico puede ser, por ejemplo, un producto de adición de Michael de ácido acrílico con el éster acrílico anterior, de forma específica un éster de ácido β-acriloxipropiónico (un éster del dímero); un producto de adición de Michael de un alcohol, específicamente un éster del dímero, el trímero o el tetrámero, ácido β-hidroxipropiónico, un éster β-hidroxipropiónico o un éster β-alcoxipropiónico.

Éster de ácido β-acriloxipropiónico:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$   
 Éster de ácido β-alcoxipropiónico:  $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$   
 Éster del trímero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$   
 Éster de ácido β-hidroxipropiónico:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$   
 Éster de ácido β-hidroxipropiónico:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

Por tanto en lo que respecta a ácido metacrílico y un éster metacrílico, aplicará sustancialmente lo mismo anteriormente. Únicamente la diferencia es que como consecuencia de la sustitución de hidrógeno en la posición para un grupo metilo el (éster de) ácido propiónico llega a ser (éster de) ácido isobutírico.

El material de alto punto de ebullición que se va a suministrar al reactor de descomposición es una mezcla de alto punto de ebullición que contiene el producto de adición de Michael anterior. El contenido del producto de adición de Michael

5 puede variar en una gran extensión con el procedimiento de producción. Sin embargo es común usar un material de alto punto de ebullición que contiene un producto de adición de Michael en una cantidad de 1 a 90% en peso, preferiblemente de 2 a 70% en peso. El material de alto punto de ebullición también contiene un compuesto producido secundariamente en la etapa de producción de ácidos (met)acrílicos o un material que se va a usar como un agente adyuvante en el proceso. Se pueden citar, por ejemplo, de forma específica ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, ácido maleico, ésteres de ácido maleico, furfural, benzaldehído, polímeros, oligómeros, alcoholes que se van a usar como materiales para la producción de ésteres o inhibidores de polimerización, específicamente, acrilatos de cobre, ditiocarbamatos de cobre, un compuesto fenólico o un compuesto de fenotiazina.

10 El ditiocarbamato de cobre puede, por ejemplo, ser un dialquilditiocarbamato de cobre tal como dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dipropilditiocarbamato de cobre o dibutilditiocarbamato de cobre, un cicloalquilditiocarbamato de cobre tal como etilenditiocarbamato de cobre, tetrametilenditiocarbamato de cobre, pentametilenditiocarbamato de cobre o hexametilenditiocarbamato de cobre, o un ciclooxidialquilditiocarbamato de cobre tal como oxidietilenditiocarbamato de cobre.

15 El compuesto de fenol puede ser, por ejemplo, hidroquinona, metoxihidroquinona (metoquinona), pirofallo, resorcinol, fenol o cresol. El compuesto de fenotiazina puede ser, por ejemplo, fenotiazina, bis( $\alpha$ -metilbencil)fenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina o bis( $\alpha$ -dimetilbencil)fenotiazina. En algunos casos pueden estar contenidos materiales distintos de los anteriormente citados en función del proceso, sin afectar de forma adversa a la presente invención.

#### Procedimiento para la producción de ácidos (met)acrílicos

20 El material de alto punto de ebullición citado anteriormente puede obtenerse, por ejemplo, mediante una etapa de purificación tal como extracción o destilación tras poner en contacto un gas que contiene ácido (met)acrílico obtenido por oxidación catalítica en fase vapor de propileno o acroleína, con agua o un disolvente orgánico para recoger ácido (met)acrílico en forma de una solución. El procedimiento para la producción de un éster (met)acrílico, por ejemplo, comprende una etapa de reacción de esterificación de reacción de ácido (met)acrílico con un alcohol en presencia de un ácido orgánico o una resina de intercambio de iones catiónica o similar, como un catalizador, y una etapa de purificación para llevar a cabo la extracción, evaporación o destilación como una operación unitaria para concentrar la solución de éster (met)acrílico bruto obtenida mediante la reacción. Cada operación unitaria se selecciona de forma adecuada en función de la relación de material de partida de ácido (met)acrílico al alcohol en la reacción de esterificación, el tipo de catalizador que se va a usar para la reacción de esterificación o las propiedades físicas de los materiales de partida, subproductos de reacción, etc.

#### 30 Diagrama de flujo para la reacción de descomposición térmica de material de alto punto de ebullición

La descripción se hará en referencia a los dibujos. La figura 1 es un ejemplo de la línea de producción en la reacción de descomposición térmica de la presente invención. El material de alto punto de ebullición se suministra mediante un conducto 1 a un reactor de descomposición A. El suministro al reactor de descomposición A se puede llevar a cabo de forma continua o intermitentemente (semi-continuo), pero se prefiere el suministro en continuo. Se extrae de forma continua una sustancia de valor formada en el reactor de descomposición y una parte de materiales que constituyen el material de alto punto de ebullición en un estado de gas del conducto de recuperación 6 y devolverá al proceso de producción, ya que está en el estado de gas o se enfría en un estado líquido. En un caso en el que el reactor de descomposición A es un reactor de tipo columna, se puede devolver una parte del líquido enfriado como un líquido de reflujo a la parte superior del reactor de descomposición.

40 El líquido residual se extraerá mediante una línea de descarga 2 de líquido residual y la bomba de colas B, y una parte del mismo se suministra a un intercambiador de calor C para el calentamiento mediante una línea 3 y se devuelve al reactor de descomposición A. El resto se descargará del sistema por una línea 4. La relación entre la cantidad de líquido de retorno y la cantidad de descarga se puede ajustar de forma adecuada en función de diversos factores tales como el equilibrio de calor en el intercambiador de calor para el calentamiento y el tiempo de retención en el reactor de descomposición. El flujo en la dirección circunferencial (en lo sucesivo a veces denominado como una corriente en espiral) en el reactor de descomposición de la presente invención se forma con el líquido de retorno de la línea 5 en la figura 1. La línea 5 está dispuesta en la dirección tangente del cuerpo principal del reactor de descomposición, y se formará la corriente en espiral en el reactor con el flujo del líquido suministrado desde la línea 5. La cantidad de líquido de retorno de la línea 5 se selecciona normalmente dentro de un intervalo de 0,2 a 5 veces en peso, en base a la cantidad del material de partida suministrado por la línea 1. Si la cantidad de líquido de retorno es menor que el intervalo anterior tiende a formarse básicamente una corriente en espiral adecuada. El líquido de retorno para calentamiento que fluye a través de la línea 3-2, no está relacionado con la formación de la corriente en espiral y su velocidad de flujo se determina en función, por ejemplo, de un equilibrio térmico.

55 La figura 2 es una en la que el flujo en la dirección circunferencial es realizado con el líquido de material de partida suministrado al reactor de descomposición, y se lleva a cabo por la línea 1. La línea 1 se dispone en una dirección tangente del cuerpo principal del reactor de descomposición, y la corriente en espiral se formará en el reactor con el

líquido de material de partida suministrado desde la línea 1. En este caso, la línea 1 se requiere que se controle de modo que la superficie del líquido estará por debajo de la superficie del líquido del líquido de reacción retenido en el reactor de descomposición.

5 La figura 3 es un ejemplo de un equipo para formar la corriente en espiral en el reactor de descomposición por medio de palas de agitación.

10 El material de alto punto de ebullición se suministra desde la línea 1 al reactor de descomposición A. Se extraerá una sustancia valiosa y una parte de los materiales que constituyen el material de alto punto de ebullición, descompuestos en el reactor de descomposición A desde una línea de recuperación 6 y se devolverá al procedimiento de producción en un estado de gas o cuando se enfríe en un estado líquido. En un caso en el que el reactor de descomposición A sea un reactor de tipo columna, la parte del líquido refrigerado se puede devolver como un líquido de reflujo a la parte superior del reactor de descomposición. El líquido residual se descargará desde la línea 4 fuera del sistema. La línea de suministro del medio de calentamiento 7 y la línea de descarga del medio de calentamiento 8 son ejemplos, y en función del tipo del medio de calentamiento, se pueden cambiar las posiciones de la línea de suministro y de la línea de descarga.

15 El flujo en la dirección circunferencial (la corriente en espiral) en el reactor de descomposición se lleva a cabo con los medios de agitación de líquido residual D en la figura 3. Los medios de agitación D comprenden palas de agitación, un eje de agitación y un motor para agitación, con lo que el líquido interno del reactor de descomposición es capaz de formar un flujo de líquido en la dirección circunferencial. La velocidad rotacional de las palas de agitación se selecciona normalmente de forma adecuada en función de la forma o del diámetro de las palas, de modo que la velocidad final de avance de las palas será normalmente de 0,2 a 5 m/s. El líquido residual que forma la corriente en espiral se retirará desde la línea de descarga de líquido residual 2-1 o 2-2. La línea de descarga de líquido residual 2-1 representa un ejemplo en el que esta se dispone en una dirección tangente del cuerpo principal del reactor de descomposición, y la línea de descarga de líquido residual 2-2 representa un ejemplo en el que esta se dispone en la parte central del reactor de descomposición. En el caso de la línea de descarga 2-1, junto con el efecto de agitación de las palas se puede mantener una buena corriente en espiral.

20 La figura 4 es una vista que muestra la sección transversal del reactor de descomposición A y la relación posicional de conexión con las líneas que forman la corriente en espiral. La línea 5 (línea de retorno que forma la corriente en espiral 5) en la figura 1 o la línea 1 (línea de suministro de material de alto punto de ebullición 1) en la figura 2, se dispone en una dirección tangente del cuerpo principal del reactor de descomposición, con lo que se puede formar un flujo en la dirección circunferencial (una corriente en espiral) dentro del reactor de descomposición. Además, la línea de descarga de líquido residual 2-1 en la figura 3 está dispuesta en una dirección tangente del cuerpo principal del reactor de descomposición, con lo que junto con el efecto de agitación de las palas se puede mantener una buena corriente en espiral.

30 La figura 5 es una vista (vista en sección transversal longitudinal de la columna) que muestra esquemáticamente una sustancia sólida acumulada en colas del reactor de descomposición A. Si se juntan los productos acumulados por izquierda y derecha, el puerto de descarga estará en estado obstruido, con lo que la extracción del líquido de colas será imposible y la bomba de colas B puede sufrir cavitación.

#### Reacción de descomposición del material de alto punto de ebullición

40 El producto de adición de Michael contenido en el material de alto punto de ebullición se puede descomponer en un monómero que contiene ácido (met)acrílico como el componente principal. En un caso en el que esté contenido éster de ácido (met)acrílico en el material de alto punto de ebullición este puede hidrolizarse en ácido (met)acrílico y un alcohol, o se puede recuperar cuando esté en la forma de un éster sin descomposición, en función de las condiciones.

45 La temperatura de la reacción de descomposición se ajusta de 110 a 250° C, preferiblemente de 120 a 230° C. En la figura 1 el material de alto punto de ebullición se calienta en el intercambiador de calor C para calentamiento, y se controla la temperatura. En otro distinto al que se instala un calentador fuera del reactor de descomposición A, como se muestra en la figura 1, se dispone por ejemplo un calentador de tipo serpentín interno instalado en el reactor de descomposición o un calentador de tipo camisa instalado en torno al reactor de descomposición, por ejemplo, y se puede usar un dispositivo de calentamiento de cualquier tipo.

50 El tiempo de retención para la reacción de descomposición varía en función de la composición del material de alto punto de ebullición, de la presencia o ausencia del catalizador y de la temperatura de reacción de descomposición. En un caso en el que la temperatura de reacción de descomposición es baja, es relativamente un tiempo prolongado, tal como de 10 a 50 horas, y en caso que la temperatura de reacción de descomposición sea alta, esta va de 30 a 10 horas. La presión de reacción puede ser cualquiera en un estado de presión reducida o en condiciones de presión atmosférica.

La reacción de descomposición se puede llevar a cabo usando solo el material de alto punto de ebullición como el

objeto. Sin embargo para el fin de acelerar la reacción de descomposición puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de ácido o en presencia de agua. Como el catalizador para la reacción de descomposición se usa principalmente un ácido o un ácido de Lewis, tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido paratoluenosulfónico o cloruro de aluminio. El catalizador y/o agua se pueden mezclar preliminarmente con el material de alto punto de ebullición, o se puede suministrar al reactor de descomposición A por separado del material de alto punto de ebullición. En un caso en el que un polímero, un inhibidor de polimerización, un catalizador, etc. están contenidos en el material de alto punto de ebullición, estos permanecen normalmente y se concentran en el residuo de descomposición sin ser descompuestos.

#### Estructura del reactor de descomposición

La estructura del reactor de descomposición A puede ser cualquier estructura tal como una de tipo columna o de tipo tanque. En el caso de un reactor de tipo columna se pueden instalar bandejas o materiales de empaquetamiento que se usan habitualmente en una columna de destilación como un contenido, con lo que no solo se puede llevar a cabo la reacción de descomposición sino también una operación de destilación, lo que se prefiere. Como el material de empaquetamiento se puede usar un material de empaquetamiento regular tal como SULZER PACKING fabricado por SULZER BROTHERS LTD., SUMITOMO SULZER PACKING o MELLAPACK fabricado por SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD., GEMPAK fabricado por GLITSCH, MONTZ PACK fabricado por MONTZ, GOODROLL PACING fabricado por TOKYO TOKUSHU KANAAMI K.K., HONEYCOMB PACKING fabricado por NGK INSULATORS, LTD. o IMPULSE PACKING fabricado por NAGAOKA INTERNATIONAL CORPORATION.

Como un material de empaquetamiento irregular se puede citar, por ejemplo, INTALOX SADDLE fabricado por NORTON, TELLERETTE fabricado por Nittetu Chemical Engineering Ltd., PALL RING fabricado por BASF, CASCADE MINI-RING fabricado por MASS TRANSFER o FLEXIRING fabricado por JGC CORPORATION. Se pueden usar cualquiera de estos materiales de empaquetamiento o se pueden usar más de una de ellas en combinación.

Las bandejas pueden, por ejemplo, ser bandejas de campana de burbujeo, bandejas de platos perforados, bandejas de burbujeo, bandejas de superflujo o bandejas de flujo máximo que presentan un tubo vertical de bajada o bandejas duales o bandejas de tipo disco y toroidal que no presentan tubo vertical de bajada. Las bandejas o los materiales de empaquetamiento se pueden usar en combinación o puedan no estar presentes tales contenidos en el reactor de descomposición.

En la presente invención el flujo de líquido en la dirección circunferencial (la corriente en espiral) es uno que se genera forzosamente, y de modo tal que se pueda llevar a cabo suministrando el material de alto punto de ebullición o el líquido de retorno de colas (el líquido de colas) desde una dirección tangente del reactor.

En algunos casos se puede usar una entrada de suministro desde la dirección tangente en combinación con palas de agitación provistas en el reactor.

En el caso de un reactor de tipo tanque provisto con palas de agitación se puede proporcionar un deflector según lo requiera el caso. Las palas de agitación pueden ser de cualquier tipo en tanto sean capaces de generar un flujo circunferencial. De forma específica se pueden citar las palas de anclaje (al menos un nivel), paletas multietapa (al menos una etapa), paletas inclinadas multietapa, palas de retícula, palas MAXBLEND (nombre comercial, fabricado por SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.), FULLZONE VANES (nombre comercial, fabricado por SHINKO PANTEC CO., LTD. etc. y se puede usar al menos un tipo en al menos un nivel. PALAS FULLZONE son aquellas que las palas de tipo de flujo radial están unidas en dos etapas en una dirección del eje de rotación sobre un eje rotacional instalado verticalmente en el centro del reactor, y las palas adyacentes en la dirección del eje rotacional se encuentran en una posición en relación a la dirección del eje rotacional tal que sus fases están desplazadas una de otra en no más de 90°, y la parte más inferior de la etapa superior de una de las palas adyacentes a la dirección del eje rotacional está localizada por debajo de la parte más alta de la etapa inferior (véase el documento JP-A-7-33804). Son particularmente preferidas como palas de agitación, palas de ancla, palas de retícula o PALAS FULLZONE.

En lo que respecta a platos con deflectores (en lo sucesivo deflectores) instalados junto con palas de agitación, no hay restricción en la presente invención. Se puede usar cualquier tipo o no tienen porqué instalarse deflectores. De forma específica, se puede citar un tipo de varilla, un tipo de plato, un tipo de peine, por ejemplo, se puede citar y se puede instalar al menos un miembro. Es particularmente preferido instalar un tipo de varilla o un tipo de plato.

#### Descarga del residuo del reactor de descomposición

El residuo de descomposición se puede descargar del reactor de descomposición mediante un procedimiento adecuado. La posición de descarga de colas del reactor de descomposición puede ser al menos cualquier lugar en tanto sea la parte final de colas de la columna. Es preferible dentro de un intervalo de ½ del diámetro de la columna desde la parte inferior de colas. Si se localiza por encima de la parte final se acumulará una sustancia sólida en la parte final. El residuo

se conserva, por ejemplo, en un tanque y luego se recicla para el tratamiento por incineración o un proceso de producción. Por otro lado se descargarán de forma continua ácido acrílico, ácido metacrílico, un alcohol, etc. como productos de descomposición del producto de adición de Michael o el éster desde la parte superior (la parte superior de la columna) del reactor de descomposición. Estos se conducen a un sistema de purificación o se reciclan hasta una posición adecuada en el proceso de producción.

#### Realización b

Esta realización b se ha llevado a cabo en base a un descubrimiento de que la reacción de descomposición del producto de adición de Michael de ácidos (met)acrílicos se pueden llevar a cabo sin obstrucción durante un largo periodo de tiempo, mediante descarga por pulsos, es decir, descarga intermitente del líquido de colas en lugar de descarga continua desde las colas del reactor. La causa de cuándo y porqué se puede evitar de forma efectiva la obstrucción no está clara. Sin embargo, a partir de los hechos experimentales los inventores consideran que la obstrucción en un conducto bajo un flujo constante se alterará por el flujo de líquido por flujo intermitente y debido al efecto de alteración del flujo de líquido, la obstrucción se puede suprimir de forma efectiva a pesar del hecho de que el flujo se detendrá temporalmente.

#### 15 Diagrama de flujo para la línea de producción mediante reacción de descomposición térmica del material de alto punto de ebullición

La figura 6 es un ejemplo de la línea de producción por reacción de descomposición térmica de la presente invención, que es la misma que en el caso de la realización a excepto que C representa un intercambiador de calor para calentamiento, F una válvula de control de descarga intermitente, y 3 una línea de suministro para el intercambiador de calor para calentamiento.

El material de alto punto de ebullición se suministra a un reactor de descomposición A desde una línea 1. El suministro al reactor de descomposición A se puede llevar a cabo de forma continua o intermitente (semicontinua), pero se prefiere suministro continuo. Se extrae de forma continua una sustancia de valor y una parte de los materiales que constituyen el material de alto punto de ebullición formado en el reactor de descomposición en una forma de estado de gas desde una línea de recuperación 6 y se devuelve al proceso de producción, ya que está en un estado de gas o enfriado en un estado de líquido. En el caso que el reactor de descomposición A sea un reactor de tipo columna, se puede devolver una parte del líquido enfriado como un líquido reflujo a la parte superior de la columna de reacción de descomposición. El líquido de colas se extrae de la línea 2 y se suministra una parte mediante una bomba B hasta un intercambiador de calor C para el calentamiento y se devuelve al reactor de descomposición A. El resto se descargará fuera del sistema desde la línea 4 mediante una válvula de control de descarga intermitente D como el quid de la presente invención. El numeral referencia 5 representa un conducto de transporte hasta un tanque de almacenamiento.

“Reacción de descomposición del material de alto punto de ebullición” y “estructura del reactor de descomposición” son los mismos que en el caso de la realización a.

#### Descarga intermitente

En la realización b la característica más significativa es que el residuo de descomposición se descarga intermitentemente desde el reactor de descomposición. La descarga intermitente se lleva a cabo mediante una válvula de control de descarga intermitente D. El tiempo de cierre de la válvula D es normalmente de 5 segundos a 5 minutos, preferiblemente de 10 segundos a 2 minutos, y el tiempo de apertura de la válvula D es normalmente de 2 segundos a 5 minutos, preferiblemente de 3 segundos a 2 minutos. La relación de apertura de la válvula de control D (porcentaje de tiempo de apertura / (tiempo de apertura / tiempo de cierre)) está preferiblemente dentro de un intervalo de 2 a 50%, más preferiblemente de 5 a 30%. Si el tiempo de cierre es más corto y el tiempo de apertura es más prolongado que el intervalo anterior, puede que no se obtenga suficiente efecto de supresión de la obstrucción debido a una inercia del flujo del residuo de descomposición. Si el tiempo de cierre es prolongado y el tiempo de apertura es corto, probablemente tenga lugar la obstrucción del conducto debido a una influencia del estado estático del líquido en el conducto, siendo indeseable. En la descarga continua (tasa de apertura: 100%), tendrá lugar la obstrucción del conducto como será evidente también a partir de un ejemplo comparativo más adelante.

Por otro lado se descargarán de forma continua ácido acrílico, ácido metacrílico, un alcohol, etc. como productos de descomposición del producto de adición de Michael o del éster desde la parte superior del reactor de descomposición (parte superior de la columna). Estos se conducirán a un sistema de purificación o se pueden reciclar a una posición apropiada del proceso de producción.

#### **Ejemplos**

Ahora la presente invención se describirá con mayor detalle en referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se restringe en modo alguno con tales ejemplos. Aquí el análisis de la composición del material de alto punto de ebullición se llevó a cabo de acuerdo con un procedimiento usual mediante cromatografía de gases

provisto con un detector de ionización por llama (FID).

### Ejemplo a1

- 5 Se llevó a cabo una reacción de descomposición de un material de alto punto de ebullición mediante la instalación mostrada en la figura 1. Como el reactor de descomposición se usó un reactor de tipo columna hecho de Hastelloy C y que presenta un diámetro exterior de 600 mm y una longitud de 1800 mm. Como material de partida se suministró de forma continua un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición suministrado desde el conducto 1 a una velocidad de 580 kg/h.

#### Composición del material de alto punto de ebullición (material de partida)

Acrilato de butilo	22% en peso
$\beta$ -butoxipropionato de butilo	67% en peso
Acriloxipropionato de butilo	4% en peso
$\beta$ -hidroxipropionato de butilo	2% en peso
Hidroquinona	3% en peso
Metoxiquinona	2% en peso

- 10 Adicionalmente, como un catalizador de reacción de descomposición, se suministró una solución acuosa de ácido sulfúrico al 1% a una velocidad de 58 kg/h (10% en peso del líquido de alimentación material de partida), y se llevó a cabo una reacción de descomposición a una presión de reacción de 100 kPa a una temperatura de descomposición de 190° C durante un tiempo de reacción de 1 hora.

- 15 Del conducto 6 en la parte superior se recuperó una sustancia de valor compuesta principalmente por ácido acrílico y butanol, a una velocidad de 438 kg/h, mientras que se descarga un residuo de reacción que presenta la siguiente composición fuera del sistema por el conducto 4 a una velocidad de 200 kg/h.

#### Composición de residuo de reacción

Acrilato de butilo	11,0% en peso
$\beta$ -butoxipropionato de butilo	68,5% en peso
Acriloxipropionato de butilo	2,0% en peso
$\beta$ -hidroxipropionato de butilo	0,3% en peso
Hidroquinona	8,7% en peso
Metoxiquinona	5,8% en peso
Butanol	0,8% en peso
Ácido sulfúrico	2,9% en peso

- 20 Desde la línea 2 del reactor A, se extrajo el líquido de colas a un caudal de 35350 kg/h y desde la línea 5 (véase la figura 4) instalada en una dirección tangente al reactor A, se devolvió 350 kg/h del líquido de colas al reactor A por una válvula de control de caudal (no mostrada en la figura 1) instalada en la línea 5. El resto de 34800 kg/h se devolvió al reactor A mediante el intercambiador de calor C para calentamiento y la línea de retorno 3-2 para calentamiento. En ese momento se formó una corriente en espiral en colas del reactor A mediante el líquido de retorno de la línea 5. Además el conducto para la línea 3 era 4B, y el conducto para la línea 5 era 11/2 (1,5) B.

- 25 Después de llevar a cabo una operación continua durante 6 meses se detuvo la operación y se inspeccionó el interior de la columna para reacción de descomposición. No se observó acumulación en colas en la columna de reacción de descomposición. Además, durante la operación no hubo obstrucción en el conducto de transporte para el residuo de reacción

### Ejemplo comparativo a1

Se llevó a cabo mediante el mismo equipo (figura 1) una operación como en el ejemplo a1 excepto en lo que respecta a

- la conexión de la línea 5 con el reactor de descomposición, se instaló en la dirección del centro de la columna, es decir, no en la dirección tangente. Después de la operación durante 2 meses tuvo lugar la cavitación de forma repentina en la bomba B. Se terminó la operación de la columna de reacción de descomposición y se inspeccionó el interior, con lo que se observó la acumulación de una sustancia sólida en el fondo de la columna de reacción por descomposición. El estado de la sustancia sólida acumulada en colas de la columna de reacción de descomposición se muestra en la figura 5.

### Ejemplo a2

Usando el mismo equipo (figura 1) que en el ejemplo a1 se suministró de forma continua un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición desde la línea 1 a una velocidad de 580 kg/h.

Composición de alto punto de ebullición (material de partida)

10

Ácido acrílico:	45,3% en peso
Ácido maleico:	10,0% en peso
Ácido acrílico dímero (ácido acriloxipropiónico):	42,4% en peso
Hidroquinona:	1,3% en peso
Fenotiazina:	1,0% en peso

- Se llevó a cabo una reacción de descomposición a una presión de reacción de 72 kPa a una temperatura de descomposición de 190° C durante un tiempo de retención de 1 hora. Se recuperó de la línea 6 en la parte superior, se transformó una sustancia de valor constituida principalmente por ácido acrílico a una velocidad de 449 kg/h, mientras que se extrajo del sistema un residuo de reacción que presenta la siguiente composición mediante la línea 4 a un caudal de 131 kg/h.

Composición del residuo de reacción

Ácido acrílico:	8,0% en peso
Ácido maleico:	14,0% en peso
Ácido acrílico dímero (ácido acriloxipropiónico):	67,2% en peso
Hidroquinona:	5,8% en peso
Fenotiazina:	4,4% en peso
Oligómero y polímero:	0,6% en peso

- 20 El líquido de colas de la columna de reacción de descomposición se extrajo de una boquilla 3/4B (línea 2) instalada en la posición más baja de la parte de colas y se suministró a la bomba B. Mediante la bomba B se extrajo de la línea 4 a un caudal de 131 kg/h, mientras que a la línea 3 se suministró a un caudal de 32000 kg/h como un líquido de retorno a la columna de reacción de descomposición mediante el intercambiador de calor C para calentamiento mediante un conducto que presenta un diámetro de 4B.
- 25 Por otro lado el líquido de colas de la columna de reacción de descomposición se suministró como un líquido de retorno con la bomba B desde la línea 5 formando el flujo en una dirección circunferencial en la columna de reacción de descomposición. El diámetro del conducto de la línea 5 era 11/2(1,5)B, y el caudal era de 400 kg/h, y se llevó a cabo tal control mediante una válvula de control de caudal (no mostrada en la figura) instalada en la línea 5.
- 30 Después de llevar a cabo una operación continua durante 6 meses se detuvo la operación, y se inspeccionó el interior de la columna de reacción de descomposición. No se observó acumulación en colas de la columna de reacción de descomposición. Además durante la operación no se observó obstrucción en el conducto de transporte del residuo de

reacción.

**Ejemplo comparativo a2**

5 Se llevó a cabo una operación con la misma instalación que en el ejemplo a2 excepto que en el ejemplo a2 se hizo la conexión de la línea 5 con la columna de reacción de descomposición en la dirección del centro en lugar de en la dirección tangente.

Después de la operación durante 70 días tuvo lugar la cavitación de forma repentina en la bomba B. Se detuvo la operación de la columna de reacción de descomposición y se inspeccionó el interior, observándose acumulación de una sustancia sólida en colas de la columna de reacción de descomposición. El estado de la sustancia sólida acumulada en colas de la columna de reacción de descomposición era como se muestra en la figura 5.

10 **Ejemplo a3**

15 Se llevó a cabo una reacción de descomposición del mismo material de alto punto de ebullición que en el ejemplo a2 usando una columna de reacción de descomposición (sin un deflector) como se muestra en la figura 3 que presenta palas de ancla instaladas como palas de agitación. La columna de reacción de descomposición tiene un encamisado y presenta un diámetro de 600 mm y un altura de 1000 mm, y el diámetro de pala de las palas de ancla era de 540 mm. Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones de operación que en el ejemplo a2 ajustando la velocidad rotacional de las palas de ancla a 20 rpm. Seis meses después se detuvo la operación y se inspeccionó el interior, sin observarse acumulación de una sustancia sólida en la columna. Adicionalmente no se observaba obstrucción en la línea de descarga instalada en la parte más inferior de colas de la columna durante el mismo periodo.

**Ejemplo b1**

20 Se llevó a cabo una reacción de descomposición de un material de alto punto de ebullición mediante la instalación mostrada en la figura 6. Como el reactor de descomposición se usó un reactor de tipo columna de Hastelloy C y que presenta un diámetro exterior de 600 mm y una longitud de 1800 mm. Como el material de partida se suministró de forma continua un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición desde la línea 1 a una velocidad de 580 kg/h.

25 Composición de material de alto punto de ebullición (material de partida)

Acrilato de butilo:	22% en peso
β-butoxiopropionato de butilo:	69% en peso
Acriloxipropionato de butilo:	4% en peso
β-hidroxipropionato de butilo:	2% en peso
Hidroquinona:	2% en peso
Metoxiquinona:	1% en peso

30 Adicionalmente como un catalizador de reacción de descomposición se suministró una solución acuosa de ácido sulfúrico al 1% en peso a una velocidad de 58 kg/h (10% respecto al líquido de suministro de material de partida), y se llevó a cabo una reacción de descomposición a una presión de reacción de 100 kPa a una temperatura de descomposición de 190° C durante un tiempo de retención de 1 hora.

35 Desde la parte superior de la columna se recuperó una sustancia de valor constituida principalmente por ácido acrílico y butanol a una velocidad de 449,5 kg/h, y por otro lado desde colas de la columna se extrajo de forma intermitente el residuo de reacción de la siguiente composición a una velocidad de 188,5 kg/h. A saber, la válvula de control D de descarga intermitente mostrada en la figura 6 se hizo funcionar durante un tiempo breve de 75 segundos y un tiempo de apertura de 5 segundos (la relación de apertura: 6,3%).

40 Se envió el líquido descargado al tanque de almacenamiento de residuo de reacción instalado a una distancia de 800 m por medio de un conducto que presenta un diámetro de 3/4B (diámetro interior: 22,2 mm). Se llevó a cabo una operación continua durante 3 meses pero no se observó obstrucción en el conducto de transporte para el residuo de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Composición del residuo de reacción

Acrilato de butilo:	11,7% en peso
β-butoxiopropionato de butilo:	72,7% en peso
Acriloxipropionato de butilo:	2,1% en peso
β-hidroxipropionato de butilo	0,4% en peso
Hidroquinona:	6,2% en peso
Metoxiquinona	3,1% en peso
Butanol:	0,8% en peso
Ácido sulfúrico:	3,1% en peso

5 Adicionalmente las tasas de descomposición de los componentes respectivos en el material de alto punto de ebullición son como siguen:

β-butoxiopropionato de butilo:	Aprox. 67% en peso
Acriloxipropionato de butilo:	Aprox. 83% en peso
β-hidroxipropionato de butilo	Aprox. 74% en peso

10 Aquí en lo que respecta a cada componente en el material de alto punto de ebullición se define la tasa de descomposición por  $[1 - (\text{cantidad descargada del reactor de descomposición}) / (\text{cantidad suministrada al reactor de descomposición})] \times 100 (\%)$ .

#### Ejemplos b2 a b4

15 Se envió un líquido de reacción residual obtenido mediante la misma instalación y operación que en el ejemplo b1 al tanque de almacenamiento de residuo de reacción de la misma forma que en el ejemplo b1 excepto que se cambió el tiempo de descarga intermitente (ratio de apertura) a las condiciones que se muestran en la tabla 1. No se observó obstrucción en condición alguna en el conducto de transporte como consecuencia de la operación continua durante 3 meses. Además la relación de descomposición del material de alto punto de ebullición era sustancialmente el mismo que en el ejemplo b1 respecto a cada componente. Se muestran los resultados en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo b1

20 Se envió de forma continua un líquido residual de reacción obtenido con la misma instalación y operación que en el ejemplo b1, al mismo tanque de almacenamiento de residuo de reacción que en el ejemplo b1. Desde aproximadamente el quinto día tras el inicio de la operación se observó reducción gradual en la cantidad de transporte del líquido residual de reacción. Se aporta al conducto un choque mecánico desde el exterior, se resolvió la obstrucción parcialmente y temporalmente, pero fue imposible la recuperación completa de la cantidad de transporte. Después de esto se redujo de forma continua la cantidad de descarga y de acuerdo con esto aumentó gradualmente el tiempo de retención en el reactor de descomposición. Como consecuencia el estado líquido del residuo de reacción comenzó ser muy viscoso y  
25 en el día 25 la operación del reactor de descomposición no se tuvo que detener. Adicionalmente la relación de descomposición del material de alto punto de ebullición durante la operación en estado estacionario antes de parar era sustancialmente el mismo que en el ejemplo b1 respecto a cada componente. Se muestran los resultados en la tabla 1.

#### Ejemplos b5 a b8

30 Usando el mismo equipo que en el ejemplo b1 se llevó a cabo una reacción de descomposición suministrando un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición que en el material de partida a una velocidad de 580 kg/h.

Composición de material de alto punto de ebullición (material de partida)

Ácido acrílico:	46,0% en peso
Ácido maleico:	10,0% en peso
Dímero de ácido acrílico (ácido acriloxipropiónico):	42,4% en peso
Hidroquinona:	2% en peso
Fenotiazina:	0,7% en peso

Las condiciones de la reacción de descomposición fueron una presión de reacción de 72 kPa, una temperatura de descomposición de 190° C y un tiempo de retención de 1 hora, y no se suministró catalizador de descomposición.

- 5 De la parte superior de la columna se recuperó una sustancia de valor constituida principalmente por ácido acrílico a una velocidad de 449,5 kg/h, mientras que de colas se descargó intermitentemente un residuo de reacción que presenta la siguiente composición a una velocidad de 130,5 kg/h. A saber, el tiempo de cierre y el tiempo de apertura de la válvula de control D de descarga intermitente como se muestra en la figura 6 se fijaron como se muestra en la tabla 2, y se llevó a cabo la operación.
- 10 Se envió el líquido descargado al tanque de almacenamiento de residuo de reacción instalado a una distancia de 800 m por medio de un conducto que presenta un diámetro de 3/4B (diámetro interior: 22,2 mm). Se llevó a cabo una operación continua durante 3 meses, con lo que no se observó obstrucción en el conducto de transporte para el residuo de reacción. Además la relación de descomposición del dímero de ácido acrílico era de aproximadamente 72%. Se muestran los resultados en la tabla 2.
- 15 Composición del residuo de reacción

Ácido acrílico:	9,0% en peso
Ácido maleico:	14,0% en peso
Dímero de ácido acrílico (ácido acriloxipropiónico):	69,5% en peso
Hidroquinona:	4,0% en peso
Oligómero y polímero:	0,4% en peso

### Ejemplo comparativo 2b

- 20 Se envió de forma continua un líquido residual de reacción obtenido con la misma instalación y operación que en los ejemplos b5 a b8, al mismo tanque de almacenamiento de residuo de reacción que en los ejemplos b5 a b8. Desde aproximadamente el quinto día desde el inicio de la operación se observó reducción gradual en la cantidad de transporte del líquido residual de reacción al tanque de almacenamiento. Se aporta al conducto un choque mecánico desde el exterior, con lo que se resolvió la obstrucción parcial y temporalmente, pero fue imposible la recuperación completa de la cantidad de transporte. Después de esto se redujo de forma continua la cantidad de descarga y aumentó gradualmente
- 25 el tiempo de retención en el reactor de descomposición. Como consecuencia el estado líquido del residuo de reacción comenzó ser muy viscoso y la operación del reactor de descomposición no se tuvo que detener en el día 18. Se muestran los resultados en la tabla 2.

Tabla 1

		Ejemplos				Ejemplo comparativo
		b1	b2	b3	b4	b1
Válvula control de descarga intermitente	Tiempo de apertura (seg)	5	3	10	20	Abierto continuamente
	Tiempo de cierre (seg)	75	60	120	180	0
	Relación de apertura (%)	6,3	4,8	7,7	10	100
Estado del conducto de transporte para el líquido residual de reacción		Sin obstrucción durante 3 meses	La cantidad de transporte se reduce gradualmente, y en el día 25, el reactor de descomposición tuvo que detenerse			

Tabla 2

		Ejemplos				Ejemplo comparativo
		b5	b6	b7	b8	b2
Válvula control de descarga intermitente	Tiempo de apertura (seg)	5	3	10	20	Abierto continuamente
	Tiempo de cierre (seg)	60	40	90	120	0
	Relación de apertura (%)	7,7	7	10	14,3	100
Estado del conducto de transporte para el líquido residual de reacción		Sin obstrucción durante 3 meses	La cantidad de transporte se reduce gradualmente, y en el día 18, el reactor de descomposición tuvo que detenerse			

**Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con la presente invención en un procedimiento para la recuperación de una sustancia valiosa mediante calentamiento y descomposición de un material de alto punto de ebullición que contiene un producto de adición de Michael de ácidos (met)acrílicos, el residuo de reacción de descomposición se puede transportar sin obstrucción del reactor de descomposición a un tanque de almacenamiento, con lo que será posible una operación continua durante un periodo prolongado.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos, que es un procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico o ácidos (met)acrílicos, mediante una etapa de reacción que comprende oxidación catalítica en fase vapor de propileno, propano o isobutileno, **caracterizado porque** en el momento que se descompone una mezcla de alto punto de ebullición que contiene un producto de adición de Michael en un reactor de descomposición para recuperar ácidos (met)acrílicos, mientras se incorpora forzosamente un flujo de líquido en la dirección circunferencial a un residuo de reacción líquido en el reactor de descomposición, se elimina el residuo de reacción líquido, en el que el flujo de líquido en la dirección circunferencial es incorporado por un líquido suministrado desde el exterior del reactor de descomposición.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además una etapa de reacción que comprende una etapa de esterificación.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el flujo de líquido en la dirección circunferencial se alcanza con palas de agitación instaladas en el reactor de descomposición.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las palas de agitación son palas de ancla, paletas multietapa, paletas inclinadas multietapa o palas reticulares.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la estructura de las palas de agitación es tal que sobre un eje rotatorio instalado verticalmente en la parte central del reactor están unidas paletas de tipo de flujo radial en dos o más etapas en la dirección del eje rotacional, de modo que las paletas adyacentes en la dirección del eje rotacional están en una relación posicional respecto a la dirección del eje rotacional tal que sus fases están desplazadas uno de otro en no más de 90°, y la parte más baja de la etapa superior de las paletas adyacentes en la dirección del eje rotacional está localizada por debajo de la parte más elevada de la etapa inferior.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el líquido suministrado desde el exterior del reactor de descomposición es la mezcla de punto de ebullición elevado suministrada como material de partida, o un líquido de retorno del residuo de reacción líquido descargado del reactor de descomposición.
7. Un procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos, que es un procedimiento para la producción de ácido acrílico, ácido metacrílico o un éster (met)acrílico mediante una etapa de reacción que comprende oxidación catalítica en fase vapor de propileno, propano o isobutileno, caracterizado porque al mismo tiempo cuando una mezcla de alto punto de ebullición que contiene un producto de adición de Michael se descompone en un reactor de descomposición para recuperar ácidos (met)acrílicos, un residuo de reacción líquido se descarga intermitentemente desde el reactor de descomposición.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, que incluye además una etapa de reacción que comprende una etapa de esterificación.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el tiempo de parada de la descarga es de 5 segundos a 5 minutos y el tiempo de descarga es de 2 segundos a 5 minutos.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la mezcla de alto punto de ebullición líquida es suministrada de forma continua al reactor de descomposición, y se descargan continuamente ácidos (met)acrílicos desde la fase vapor.

Fig. 1

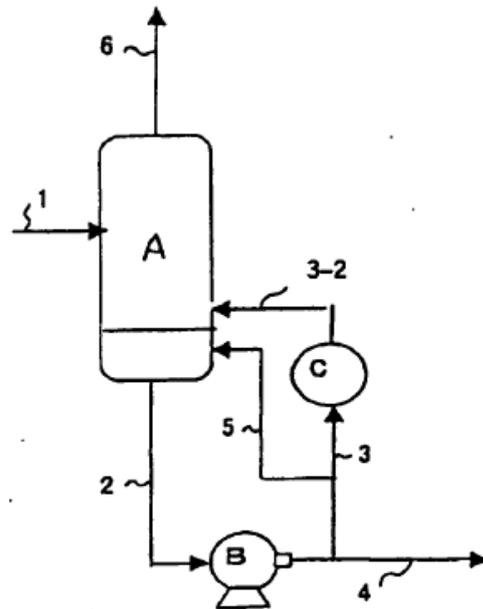


Fig. 2

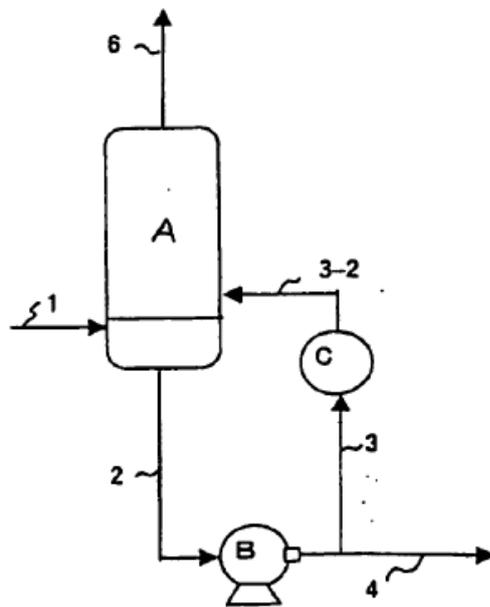


Fig. 3

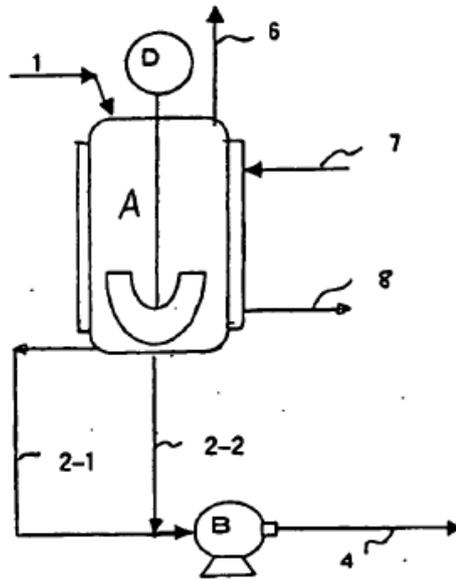


Fig. 4

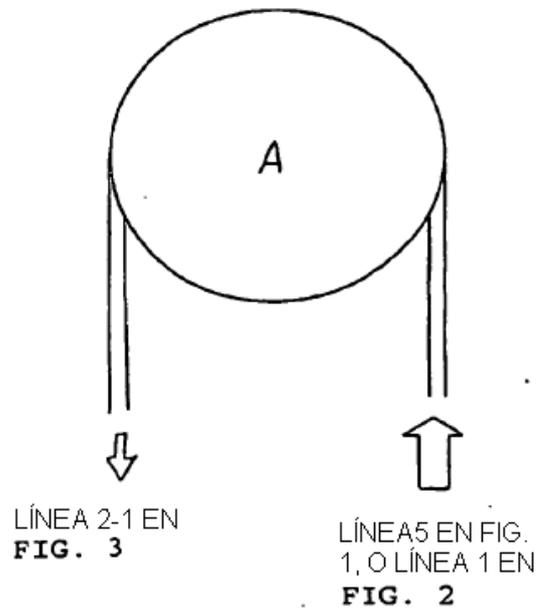


Fig. 5

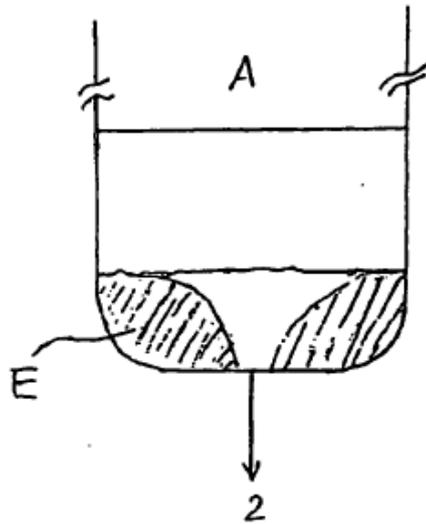


Fig. 6

