

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 444**

51 Int. Cl.:  
**C07C 67/56** (2006.01)  
**C07C 69/54** (2006.01)  
**C07C 67/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803096 .2**  
96 Fecha de presentación: **31.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2091908**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Procedimiento para la purificación por adsorción de ésteres alquílicos del ácido metacrílico**

30 Prioridad:  
**18.12.2006 DE 102006060161**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.10.2012**

73 Titular/es:  
**EVONIK RÖHM GMBH  
KIRSCHENALLEE  
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:  
**GROPP, Udo;  
WEBER, Robert;  
SCHÄFER, Thomas;  
PERL, Andreas;  
SING, Rudolf y  
MERTZ, Thomas**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 388 444 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 para la purificación por adsorción de ésteres alquílicos del ácido metacrílico

5 La invención se refiere, en general, a un procedimiento para la purificación de un éster alquílico del ácido metacrílico, a un procedimiento para la preparación de un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo, a un dispositivo para la preparación de ésteres alquílicos del ácido metacrílico, a un procedimiento para la preparación de un polímero basado, al menos en parte, en ésteres alquílicos del ácido metacrílico, al uso de un éster alquílico del ácido metacrílico obtenido de acuerdo con la invención en productos químicos, así como a productos químicos que contienen un éster alquílico del ácido metacrílico, obtenidos de acuerdo con la invención.

15 La demanda de ésteres alquílicos del ácido metacrílico muy puros aumenta constantemente. Ésteres de este tipo constituyen la base de cuerpos moldeados polímeros empleados en la técnica médica, a los que se establecen los requisitos máximos en relación con su inocuidad tóxica. A partir del estado conocido de la técnica se conocen una pluralidad de procedimientos de purificación, estando la purificación destilativa extendida lo más ampliamente. A pesar de que la elaboración destilativa se puede emplear muy bien también en un proceso hecho funcionar de manera continua, es muy difícil y está ligada a una complejidad técnica elevada, habilitar por destilación ésteres alquílicos del ácido metacrílico con purezas muy elevadas. Estas dificultades y la elevada complejidad están justificadas, ante todo, en la escasa capacidad de solvación térmica y la tendencia espontánea a la polimerización de los ésteres alquílicos del ácido metacrílico de todo punto reactivos. En particular, debido a la tendencia a la polimerización de los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, sigue siendo siempre necesario interrumpir el funcionamiento de columnas de destilación en instalaciones a gran escala técnica, con el fin de liberar a éstas, con procedimientos complejos y que exigen mucho tiempo, de los polímeros formados en las columnas y estructuras internas de las columnas.

25 El documento JP 2006028080 da a conocer el uso de gel de sílice como adsorbente para la purificación de ésteres del ácido metacrílico. En este caso, la purificación mediante adsorción tiene lugar después de la destilación del éster del ácido metacrílico bruto. Los ésteres del ácido metacrílico pueden obtenerse mediante transesterificación de ésteres del ácido metacrílico con correspondientes alcoholes o bien mediante esterificación de ácido metacrílico. Con este procedimiento pueden eliminarse impurezas de metales, el inhibidor de la polimerización y oligómeros mediante absorción a una sustancia purificadora.

30 El documento JP 08310979 da a conocer gel de sílice, tamiz molecular y zeolitas en calidad de agentes de adsorción para la purificación de ésteres del ácido acrílico y metacrílico. Se describe la separación de inhibidores de la polimerización.

40 El documento GB 1222993 da a conocer que ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico se pueden purificar filtrándolos a través de una capa de tamiz molecular. Se da a conocer un procedimiento de destilación especial y complejo, el cual, sin embargo, no describe separación alguna de ácido fórmico y/ o ácido metacrílico y/o ácido sulfúrico.

45 El documento JP 63002952 da a conocer un procedimiento para la purificación de metacrilato de metilo, que incluye el tratamiento con una resina intercambiadora de iones de carácter débilmente básico, separándose ácidos orgánicos tal como el ácido metacrílico. No se describe separación alguna de ácido fórmico y/o ácido metacrílico y/o ácido sulfúrico.

En la presente, la misión de acuerdo con la invención consiste, en general, en superar, al menos en parte, los inconvenientes que resultan del estado conocido de la técnica.

50 En particular, una misión de acuerdo con la invención estriba en habilitar un procedimiento y un dispositivo con el que la preparación de los ésteres alquílicos del ácido metacrílico con una pureza máxima tenga lugar con una complejidad menor en comparación con el estado conocido de la técnica y, en particular, sin formación de polímeros indeseados en la medida de lo posible.

55 Además, una misión de acuerdo con la invención estriba en habilitar polímeros basados en ésteres alquílicos del

ácido metacrílico que sean particularmente inocuos desde un punto de vista toxicológico.

Así, además, una misión de la presente invención consistía en evitar lo más ampliamente posible una polimerización indeseada de los ésteres alquílicos del ácido metacrílico a purificar.

5 Además, una misión de acuerdo con la invención estribaba en habilitar un procedimiento de purificación que se traduzca lo menos desventajoso posible sobre las etapas de tratamiento ulterior del éster alquílico del ácido metacrílico purificado de acuerdo con la invención y los productos de tratamiento ulterior, así obtenidos.

10 Además, una misión de acuerdo con la invención estribaba en habilitar un procedimiento de purificación que tuviera un escaso consumo de energía y que, a pesar de ello, condujera a purezas satisfactorias del éster alquílico del ácido metacrílico a purificar.

15 Una contribución a la resolución de los problemas precedentes se deduce del objeto de las reivindicaciones formadoras de categoría, representando las reivindicaciones subordinadas dependientes de las mismas ejecuciones preferidas de la presente invención.

Así, la invención se refiere a un procedimiento para la purificación de un éster del ácido metacrílico, que contiene las etapas:

20 i. habilitar un éster alquílico del ácido metacrílico con una impureza;  
ii. absorción de al menos una parte de la impureza a un sólido de purificación y obtención de un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo.

25 En relación con el sólido de purificación, se prefiere de acuerdo con la invención que éste se componga de una pluralidad de partículas sólidas de purificación, que estén recogidas en un recipiente de purificación. Al ser recorrido el recipiente de purificación por parte del éster del ácido metacrílico líquido con una impureza, la pluralidad de partículas de la sustancia de purificación es inundada con la mezcla líquida a base de éster alquílico del ácido metacrílico y la al menos una impureza. En este caso, es ventajoso que el recorrido del recipiente de purificación y la inundación de las partículas sólidas de purificación tenga lugar lo más uniformemente posible. A este respecto, se ha acreditado que la velocidad de circulación del recipiente de purificación se encuentre en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 y, de manera particularmente preferida, en intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 9 m/s.

35 Además, se prefiere de acuerdo con la invención que el sólido de purificación presente una superficie específica en un intervalo de aproximadamente 400 hasta aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 650 hasta aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g. Además, se prefiere de acuerdo con la invención que el sólido de purificación presente poros que estén preferiblemente dimensionados de modo que las impurezas puedan adsorberse bien a los mismos. Por lo tanto, puede ser de todo punto posible que el sólido de purificación presente diferentes tamaños de poros. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mezclando entre sí tres o más sólidos de purificación diferentes de distinto tamaño de poros. En general, se ha acreditado un diámetro de poros del sólido de purificación, determinado volumétricamente según la norma DIN 66135-1, en un intervalo de aproximadamente 40 0,1 hasta aproximadamente 2 nm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 0,8 nm y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,6 nm.

50 Junto a la densidad aparente que, en el caso de los sólidos de purificación se encuentra preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 800 hasta aproximadamente 1100 kg/m<sup>3</sup>, pero también a menudo en un intervalo de aproximadamente 920 a 960 kg/m<sup>3</sup>, el tamaño de las partículas y la granulometría de las partículas sólidas de purificación afectan a la capacidad de recorrido del recipiente de purificación que contiene a éstas, de la mezcla a purificar a base de éster alquílico del ácido metacrílico y al menos una impureza. Para ello, se prefiere, de acuerdo con la invención, que al menos el 80% en peso de las partículas de la sustancia de purificación presente un tamaño de partículas en un intervalo de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 mm, preferiblemente en

un intervalo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 mm y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 1,2 hasta aproximadamente 7,5 mm. Además, se prefiere que la media ponderal del tamaño de las partículas del sólido de purificación se encuentre en un intervalo de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 mm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 mm y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 1,2 a 7,5 mm. En algunos casos, al menos una parte de la sustancia de purificación se encuentra en unidades a modo de cilindro tales como granulados en forma de barra continua. En este caso, se prefiere que estas unidades presenten una sección transversal en un intervalo de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 mm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 mm y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 1,4 a 2 mm, así como una longitud en un intervalo de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 12 mm, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 4 hasta aproximadamente 10 mm y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 5 a 9 mm.

Otras medidas en relación con la mejora del recorrido del recipiente de purificación y, con ello, del sólido de purificación pueden conseguirse mediante estructuras internas y empaquetamientos en el recipiente de purificación. Así, el recipiente de purificación puede presentar una entrada con un diámetro para recoger el líquido a purificar menor que la zona del recipiente de purificación que recibe al sólido de purificación. Preferiblemente, el recipiente de purificación está configurado en forma de cono truncado. En este caso, la zona de la superficie de cubierta puede formar la entrada, y la base puede formar la salida. A continuación de la entrada, el recipiente de purificación puede presentar una serie de empaquetamientos distintos del sólido de purificación, los cuales sirven para mantener al sólido de purificación y contrarrestar una separación por suspensión demasiado fácil del sólido de purificación. Así, estos empaquetamientos, vistos en la dirección de flujo, pueden estar previstos por debajo y por encima del sólido de purificación.

Además, corresponde a una ejecución de acuerdo con la invención que el sólido de purificación no se presente como una pluralidad de partículas, sino como un cuerpo moldeado o en una combinación de dos y más cuerpos moldeados que son atravesados por una pluralidad de canales que son recorridos por la mezcla a base de éster alquílico del ácido metacrílico y al menos una impureza. Mediante la elección de la ejecución de estos canales, en particular su longitud y diámetro, la velocidad de flujo y, con ello, el tiempo de permanencia de la mezcla a base de éster alquílico del ácido metacrílico y al menos una impureza se pueden elegir de manera que, por una parte, pueda ajustarse un tiempo suficiente para la adsorción de una parte de la impureza lo mayor posible al sólido de purificación y, por otra parte, un tiempo de permanencia rentablemente conveniente. El tiempo de permanencia del éster alquílico del ácido metacrílico en el recipiente puede encontrarse en un intervalo de aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 20 h, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 10 h y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 2 h.

Básicamente, en calidad de sólido de purificación se considera cualquier material conocido y considerado como adecuado por el experto en la materia que esté en condiciones de adsorber al menos una parte de las impurezas en la mezcla a base de éster alquílico del ácido metacrílico y al menos una impureza. A este respecto, se encuentra dentro de la invención el que el sólido de purificación contenga al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso y, de manera particularmente preferida, al menos 75% en peso, en cada caso referido al sólido de purificación, de un compuesto de silicio-oxígeno. A ellos pertenecen, ante todo, los óxidos del silicio (véase Holleman-Wiberg "*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*" 91<sup>a</sup>-100<sup>a</sup> edición, 1985, pág. 750 y siguientes). De acuerdo con la invención, se prefiere particularmente que la sustancia de purificación contenga al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso y, de manera particularmente preferida, al menos 75% en peso de una zeolita, preferiblemente del tipo A. En particular, en el caso de sustancias de purificación inorgánicas es posible regenerar térmicamente a éstas. Para ello, el sólido de purificación se puede calcinar a lo largo de un determinado espacio de tiempo, la mayoría de las veces en un intervalo de aproximadamente 10 minutos y 30 h, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 2 a 28 h y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 24 h, a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 300 hasta aproximadamente 1.800°C, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 700 hasta aproximadamente 1.300°C, de modo que la mayoría de las impurezas orgánicas son transformadas en dióxido de carbono y, así, el sólido de purificación es liberado de la carga de impurezas. El procedimiento de acuerdo con la invención puede contener otras etapas. En este caso, se prefiere que, como etapa adicional, tenga lugar una generación térmica del sólido de purificación, seguido del aprovechamiento renovado del sólido de

purificación regenerado en la etapa ii. Además, de acuerdo con la invención, se prefiere que al menos la etapa ii. tenga lugar de forma continua. En este caso, por “de forma continua” se entiende que tiene lugar un funcionamiento duradero, el cual es únicamente interrumpido por trabajos de mantenimiento y de limpieza.

5 Además, puede preferirse de acuerdo con la invención, combinar diferentes procedimientos de purificación entre sí. Así, el éster alquílico del ácido metacrílico puede destilarse para la purificación previa antes de la etapa ii. de acuerdo con la invención.

10 Como impurezas entran en consideración, en general, todas las impurezas que resultan en el marco de la preparación de ésteres alquílicos del ácido metacrílico. De acuerdo con la invención, entran en consideración ácido fórmico, ácido metacrílico o ácido sulfúrico o al menos dos de ellos. Además, de acuerdo con la invención, se prefiere que el éster alquílico del ácido metacrílico habilitado en la etapa i. contenga al menos una o al menos dos, o cualquiera de las siguientes impurezas:

- 15 a. Ácido fórmico, en una cantidad de como máximo 0,05% en peso, preferiblemente de como máximo 0,01% en peso y, de manera particularmente preferida, de como máximo 0,005% en peso;
- b. ácido metacrílico, en una cantidad de como máximo 0,1% en peso, preferiblemente de como máximo 0,02% en peso y, de manera particularmente preferida, de como máximo 0,01% en peso;
- 20 c. dióxido de azufre en una cantidad de como máximo 0,001% en peso, preferiblemente de como máximo 0,0005% en peso y, de manera particularmente preferida, de como máximo 0,0001% en peso.

25 Además, de acuerdo con la invención, se prefiere que la al menos una sustancia y, preferiblemente, al menos dos sustancias habilitadas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, que representan las impurezas de los ésteres alquílicos del ácido metacrílico habilitados en la etapa i., sean empobrecidas en el éster alquílico del ácido metacrílico purísimo en al menos 5, preferiblemente en al menos 30, y de manera particularmente preferida, en al menos el 60%.

30 Mediante el sólido de purificación, las impurezas se pueden empobrecer casi por completo. De tal suerte que los ésteres alquílicos del ácido metacrílico purificados mediante la sustancia de purificación pueden ser mezclados con éster alquílico del ácido metacrílico todavía no conducido a través de la sustancia de purificación, con el fin de obtener, por ejemplo, una pureza ajustada a la especificación. Por lo tanto, es posible conducir las corrientes de éster alquílico del ácido metacrílico sólo en parte como derivación a través del sólido de purificación.

35 Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo que contiene como etapas

- generar un éster alquílico del ácido metacrílico eventualmente pre-purificado;
- purificar el éster alquílico del ácido metacrílico mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la purificación de un éster alquílico del ácido metacrílico.

40 Además, se prefiere que el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo contenga, adicionalmente, las siguientes etapas:

- 45 i. habilitar una acetonaclorhidrina;
- ii. poner en contacto la acetonaclorhidrina con un ácido inorgánico, obteniendo una metacrilamida;
- iii. poner en contacto la metacrilamida con un alcohol, obteniendo un éster del ácido metacrílico;
- iv. eventualmente, purificar previamente el éster alquílico del ácido metacrílico.

50 Además, la presente invención se refiere también a un dispositivo para la preparación de ésteres alquílicos del ácido metacrílico que contiene, unidos entre sí de forma conductora de fluidos:

- un elemento de la instalación para la preparación de acetonaclorhidrina, seguido de;
- un elemento de la instalación para la preparación de metacrilamida, seguido de;
- un elemento de la instalación para la preparación de éster alquílico del ácido metacrílico, eventualmente seguido de;

55 - un elemento de la instalación para la purificación del éster del ácido metacrílico, eventualmente

seguido de;

- un elemento de la instalación para la polimerización, eventualmente seguido de;
- un elemento de la instalación para el confeccionamiento, en donde el elemento de la instalación para la purificación presenta un recipiente con un sólido de purificación que contiene al menos 10% de un compuesto de silicio-oxígeno.

Por "unido de forma conductora de fluidos" se entiende en la presente memoria que pueden conducirse gases, líquidos y mezclas de gases y líquidos u otras sustancias capaces de fluir. En relación con las distintas ejecuciones del sólido de purificación se hace referencia a las realizaciones que anteceden.

Además, se prefiere de acuerdo con la invención que el procedimiento de acuerdo con la invención tenga lugar con el dispositivo de acuerdo con la invención precedentemente descrito.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros basados, al menos en parte, en ésteres alquílicos del ácido metacrílico, que incluye las etapas:

- A. habilitar un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo según el procedimiento de acuerdo con la invención precedentemente descrito;
- B. polimerizar, preferiblemente en los radicales, el éster alquílico del ácido metacrílico purísimo y, eventualmente, al menos un comonomero, obteniendo un polimerizado;
- C. tratar el polimerizado obteniendo un polímero.

En calidad de comonomeros entran en consideración todos los conocidos y considerados adecuados por el experto en la materia, siendo particularmente preferidos monómeros polimerizables en los radicales. Entre éstos, se han de mencionar, ante todo, estireno, acrilato de butilo o acrilonitrilo. La polimerización puede llevarse a cabo en forma de una polimerización en disolución, en perlas, en emulsión o en suspensión, también como polimerización en masa. El tratamiento del polimerizado tiene lugar, por ejemplo, mediante precipitación del polimerizado con contenido en disolvente en un no disolvente para el polímero en calidad de agente de precipitación. Así, por ejemplo, una acetona en calidad de disolvente y polimerizado que presenta poli(metacrilato de metilo) se precipitan en un agente de precipitación a base de metanol y agua, se liberan del agente de precipitación y se secan.

Además, la invención se refiere al uso de un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo, obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en fibras, películas, barnices, masas de moldeo, cuerpos moldeados, coadyuvantes del papel, coadyuvantes del cuero, agentes floculantes y aditivos para suelos como productos químicos preferidos.

Además, la invención se refiere a fibras, películas, barnices, masas de moldeo, cuerpos moldeados, coadyuvantes del papel, coadyuvantes del cuero, agentes floculantes y aditivos para suelos como productos químicos preferidos que se basan en un éster del ácido metacrílico purísimo obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención.

En lo que sigue se explican diferentes elementos del procedimiento y partes de la instalación que, básicamente, pueden ser unidos de forma individual o como conjunto a base de dos o más de los elementos del procedimiento mencionados con la presente invención. Eventualmente, puede ser ventajoso que los elementos del procedimiento presentados en el marco del presente texto se combinen con la presente invención de modo que en su conjunto se combinen para formar un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido metacrílico o un procedimiento para la preparación de ácido metacrílico. Sin embargo, también se debe señalar que, la mayoría de las veces, también se pueden alcanzar efectos ventajosos si el objeto de la presente invención como tal se emplea en otro sector o se combina sólo con una parte de los elementos del procedimiento presentados en esta memoria.

#### Preparación de acetona-cianhidrina

En este elemento del procedimiento, acetona-cianhidrina se prepara según procedimientos generalmente conocidos (véase, por ejemplo, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7). En tal caso, se emplean a menudo como participantes en la reacción acetona y ácido cianhídrico. En el caso de la reacción se trata de una

reacción exotérmica. Con el fin de contrarrestar una descomposición de la acetona cianhidrina formada en el marco de esta reacción, el calor de la reacción se evacua habitualmente a través de un dispositivo adecuado. En tal caso, la reacción puede realizarse básicamente como un proceso en tandas o como un procedimiento continuo, en la medida en que se prefiera un modo de proceder continuo, la reacción se lleva a cabo a menudo en un reactor de bucle que está equipado de manera correspondiente.

Una característica principal de un modo de proceder que conduce al producto deseado con altos rendimientos estriba también a menudo en que en el caso de un tiempo de reacción suficiente, el producto de reacción es enfriado y el equilibrio de la reacción es desplazado en dirección al producto de reacción. Además de ello, con aras al rendimiento total, el producto de reacción es mezclado a menudo con un estabilizador correspondiente, con el fin de prevenir una descomposición en el posterior tratamiento en las sustancias de partida.

La mezclado de los participantes de reacción, acetona y ácido cianhídrico, puede tener lugar básicamente de un modo esencialmente arbitrario. El tipo de mezclado depende particularmente de si se elige un modo de proceder discreto, por ejemplo en el reactor discontinuo, o un modo de proceder continuo, por ejemplo en el reactor de bucle.

Básicamente, puede ser ventajoso que la acetona sea alimentada a la reacción a través de un recipiente colector de carga previa, el cual dispone de una torre de lavado. Tuberías de ventilación, que conducen el aire de salida con contenido en acetona y ácido cianhídrico, pueden conducirse así, por ejemplo, a través de este recipiente colector de carga previa. En la torre de lavado, la cual está conectada al recipiente colector de carga previa, el aire de salida que escapa del recipiente colector de carga previa es lavado con acetona, con lo cual el ácido cianhídrico es separado del aire de salida y es devuelto al proceso. Para ello, por ejemplo una parte de la cantidad de acetona introducida en la reacción por el recipiente colector de carga previa es conducida en una corriente parcial a través de un refrigerador, preferiblemente a través de un refrigerador de salmuera fría, a la cabeza de la torre de lavado y, así, se alcanza el resultado deseado.

En función de la magnitud de la cantidad a producir de productos finales, puede ser ventajoso aportar a la reacción acetona procedente de más de un recipiente colector de carga previa. En tal caso, cada uno de los dos o más recipientes colectores de carga previa puede portar una correspondiente torre de lavado. Sin embargo, en muchos casos será suficiente con que sólo uno de los recipientes de carga previa esté equipado con una torre de lavado correspondiente. Sin embargo, en este caso es a menudo conveniente conducir tuberías, que conducen el correspondiente aire de salida, que pueden transportar acetona y ácido cianhídrico, a través de este recipiente o bien a través de esta torre de lavado.

La temperatura de la acetona en el recipiente colector de carga previa puede encontrarse básicamente dentro de un intervalo esencialmente arbitrario, en la medida en que la acetona se encuentre en estado líquido a la temperatura correspondiente. Ventajosamente, la temperatura en el recipiente colector de carga previa asciende, sin embargo, a aproximadamente 0 hasta aproximadamente 20°C.

En la torre de lavado, la acetona empleada para el lavado es enfriada a través de un correspondiente refrigerador, por ejemplo a través de un refrigerador de placas con salmuera a una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 10°C. La temperatura de la acetona en la entrada a la torre de lavado asciende, por lo tanto, preferiblemente, por ejemplo, a aproximadamente 2 hasta aproximadamente 6°C.

El ácido cianhídrico requerido en el marco de la reacción puede introducirse en el reactor en forma líquida o en forma gaseosa. En tal caso, puede tratarse, por ejemplo, de gas bruto procedente del proceso de BMA o del proceso de Andrusow.

El cianuro de hidrógeno puede, por ejemplo, licuarse, por ejemplo mediante el empleo de una correspondiente salmuera refrigerante. En lugar de ácido cianhídrico licuado, puede emplearse gas de la coquería. Así, por ejemplo, los gases de la coquería con contenido, por ejemplo, en cianuro de hidrógeno, son lavados, después de un lavado con potasa, de forma continua en contracorriente con acetona que contiene 10% de agua, y la reacción para formar acetona cianhidrina puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de carácter básico en dos columnas de lavado de gas conectadas una tras otra.

5 En el marco de otra forma de realización, una mezcla gaseosa con contenido en cianuro de hidrógeno y gases inertes, en particular un gas bruto procedente del proceso de BMA o del proceso de Andrussov se puede hacer reaccionar con acetona en presencia de un catalizador de carácter básico y acetonacianhidrina en un reactor de gas-líquido.

10 En el marco del procedimiento aquí descrito se emplea preferiblemente un gas bruto de BMA o un gas bruto de Andrussov. La mezcla gaseosa que resulta a partir del procedimiento habitual para la preparación de cianuro de hidrógeno, arriba mencionado, puede utilizarse como tal o después de un lavado con ácido. El gas bruto procedente del proceso de BMA, en el que a partir de metano y amoníaco se forman esencialmente ácido cianhídrico e hidrógeno, contiene típicamente 22,9% en vol. de HCN, 71,8% en vol. de H<sub>2</sub>, 2,5% en vol. de NH<sub>3</sub>, 1,1% en vol. de N<sub>2</sub>, 1,7% en vol. de CH<sub>4</sub>. En el proceso de Andrussov conocido, a partir de metano y amoníaco y oxígeno del aire se forman ácido cianhídrico y agua. El gas bruto del proceso de Andrussov contiene, en el caso de emplear oxígeno como fuente de oxígeno, típicamente 8% en vol. de HCN, 22% en vol. de H<sub>2</sub>O, 46,5% en vol. de N<sub>2</sub>, 15% en vol. de H<sub>2</sub>, 5% en vol. de CO, 2,5% en vol. de NH<sub>3</sub> y en cada caso 0,5% en vol. de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.

20 En el caso de emplear un gas bruto no lavado con ácido, procedente del proceso de BMA o de Andrussov, el amoníaco contenido en el gas bruto actúa a menudo como catalizador para la reacción. Dado que el amoníaco contenido en el gas bruto sobrepasa a menudo la cantidad requerida como catalizador y, por lo tanto, puede conducir a pérdidas elevadas de ácido sulfúrico empleado para la estabilización, un gas bruto de este tipo se somete a menudo a un lavado con ácido, con el fin de eliminar del mismo amoníaco. En el caso del empleo de un gas bruto lavado con un ácido de este tipo, debe añadirse entonces, no obstante, un catalizador de carácter básico adecuado al reactor en una cantidad catalítica. En principio, en tal caso pueden actuar como catalizador compuestos de carácter básico inorgánicos u orgánicos conocidos.

25 Cianuro de hidrógeno en forma gaseosa o en forma líquida o bien una mezcla gaseosa con contenido en cianuro de hidrógeno y acetona se aportan de forma continua a un reactor de bucle en el marco del modo de proceder continuo. El reactor de bucle comprende en tal caso al menos una posibilidad para la aportación de acetona o dos o más de tales posibilidades, al menos una posibilidad para la aportación de ácido cianhídrico líquido o gaseoso, o dos o más de tales posibilidades, así como al menos una posibilidad para la aportación de un catalizador.

30 En calidad de catalizador se adecuan básicamente compuestos alcalinos arbitrarios tales como amoníaco, lejía de sosa o lejía de potasa que pueden catalizar la reacción de acetona y ácido cianhídrico para formar acetonacianhidrina. Sin embargo, se ha manifestado ventajoso emplear como catalizador un catalizador orgánico, en particular una amina. Son adecuadas, por ejemplo, aminas secundarias o terciarias tales como dietilamina, dipropilamina, trietilamina, tri-n-propilamina y similares.

40 Un reactor de bucle empleable en el marco del elemento de procedimiento descrito presenta, además de ello, al menos una bomba, o dos o más bombas, y al menos un dispositivo mezclador, o dos o más de tales dispositivos mezcladores.

Como bombas se adecuan básicamente todas las bombas que son adecuadas para garantizar la circulación de la mezcla de reacción en el reactor de bucle.

45 En calidad de dispositivos mezcladores son adecuados tanto dispositivos mezcladores con elementos móviles como los denominados mezcladores estáticos, en los que están previstas resistencias de flujo estacionarias. En el caso de emplear mezcladores estáticos, son adecuados, por ejemplo, aquellos que permiten una transferencia en funcionamiento de al menos aproximadamente 10, por ejemplo al menos aproximadamente 15 o al menos aproximadamente 20 bar bajo condiciones de funcionamiento sin limitaciones esenciales de la funcionalidad. Mezcladores correspondientes pueden consistir en material sintético o metal. Como material sintético se adecuan, por ejemplo, PVC, PP; HDPE, PVDF, PFA o PTFE. Los mezcladores metálicos pueden consistir, por ejemplo, en aleaciones de níquel, zirconio, titanio y similares. Asimismo adecuados son, por ejemplo, mezcladores rectangulares.

55 La adición del catalizador tiene lugar preferiblemente en el reactor de bucle detrás de la bomba y delante de un

5 elemento mezclador presente en el reactor de bucle. Los catalizadores se emplean en el marco de la reacción descrita, por ejemplo en una cantidad tal que la reacción total tiene lugar a un valor del pH de como máximo 8, en particular como máximo aproximadamente 7,5 o aproximadamente 7. Puede preferirse que el valor del pH en la reacción oscile dentro de un marco de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5, por ejemplo de aproximadamente 6,8 a aproximadamente 7,2.

10 En el marco del procedimiento descrito es también posible, alternativamente a la adición del catalizador en el reactor de bucle, detrás de la bomba y delante de un dispositivo mezclador, alimentar el catalizador junto con la acetona al reactor de bucle. En tal caso, puede ser ventajoso procurar una mezcladura correspondiente de acetona y catalizador antes de la alimentación al reactor de bucle. Una mezcladura correspondiente puede tener lugar, por ejemplo, mediante el empleo de un mezclador con partes móviles o mediante el empleo de un mezclador estático.

15 Si en el marco del procedimiento descrito se elige un modo de proceder continuo en un reactor de bucle como tipo de funcionamiento, entonces puede ser conveniente examinar el estado de la mezcla de reacción mediante análisis puntuales o continuos. Esto ofrece la ventaja de que se puede reaccionar rápidamente, eventualmente también a variaciones en el estado de la mezcla de reacción. Además de ello, de esta manera se pueden dosificar de la forma más precisa posible, por ejemplo, los participantes en la reacción, con el fin de minimizar pérdidas de rendimiento.

20 Una analítica correspondiente puede tener lugar, por ejemplo, mediante toma de muestras en el bucle del reactor. Procedimientos de análisis adecuados son, por ejemplo, la medición del pH, la medición del viraje del calor o la medición de la composición de la mezcla de reacción mediante procedimientos espectroscópicos adecuados.

25 En particular, en el marco del control de la conversión, aspectos de calidad y seguridad se ha acreditado, a menudo, determinar la conversión en la mezcla de reacción a través del calor evacuado de la mezcla de reacción y compararlo con el calor que se libera teóricamente.

30 La reacción propiamente dicha puede tener lugar, con una elección adecuada del reactor de bucle, básicamente en los sistemas de tubos dispuestos dentro del reactor de bucle. Sin embargo, dado que la reacción es exotérmica, con el fin de evitar pérdidas de rendimiento, se debería reparar en un enfriamiento suficiente o bien en una evacuación suficiente del calor de la reacción. A menudo, se ha manifestado ventajoso que la reacción discurra dentro de un intercambiador de calor, preferiblemente dentro de un intercambiador de calor con haces de tubos. En función de la cantidad de producto a producir, la capacidad de un intercambiador de calor correspondiente puede elegirse de manera distinta. Para procedimientos a gran escala técnica se han manifestado como particularmente adecuados, en particular, intercambiadores de calor con un volumen de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 40 m<sup>3</sup>. En el caso de los intercambiadores de calor con haces de tubos empleados de manera preferida se trata de intercambiadores de calor que presentan un haz de tubos recorrido por el líquido en una envolvente recorrida por el líquido. En función del diámetro de los tubos, de la densidad de empaquetamiento, etc., la transferencia de calor puede ajustarse de manera correspondiente entre los dos líquidos. En el marco del procedimiento descrito es básicamente posible llevar a cabo la reacción en el sentido de que la mezcla de reacción es conducida por sí misma en el haz de tubos a través del intercambiador de calor, y la reacción tiene lugar dentro del haz tubos, en donde el calor es evacuado del haz de tubos al líquido de la envolvente.

45 Sin embargo, se ha manifestado también como practicable y, en muchos casos, también como conveniente conducir la mezcla de reacción a través de la envolvente del intercambiador de calor, mientras que el líquido empleado para el enfriamiento circula dentro del haz de tubos. En tal caso, en muchos casos se ha manifestado ventajoso repartir la mezcla de reacción en la envolvente a través de resistencias de flujo, preferiblemente chapas deflectoras, para conseguir un tiempo de permanencia mayor y una mejor mezcladura a fondo.

50 La relación del volumen de la envolvente al volumen del haz de tubos puede ascender en tal caso, en función de la disposición del reactor, a aproximadamente 10 a 1 hasta aproximadamente 1 a 10, preferiblemente el volumen de la envolvente es mayor que el volumen del haz de tubos (referido al contenido de los tubos).

55 La evacuación del calor a partir del reactor se ajusta con un refrigerante correspondiente, por ejemplo con agua, de manera que la temperatura de reacción dentro de un paso se encuentre en aproximadamente 25 hasta aproximadamente 45°C, en particular en aproximadamente 30 hasta aproximadamente 38, en particular en

aproximadamente 33 hasta aproximadamente 35°C.

5 Del reactor de bucle se evacua continuamente un producto. El producto presenta una temperatura en el marco de las temperaturas de reacción arriba mencionadas, por ejemplo una temperatura de aproximadamente 35°C. El producto es enfriado a través de uno o varios intercambiadores de calor, en particular a través de uno o varios intercambiadores de calor con placas. En este caso, pasa a emplearse, por ejemplo, una refrigeración con salmuera. La temperatura del producto después del enfriamiento debe ascender aproximadamente a 0 hasta 10, en particular a 1 hasta aproximadamente 5°C. El producto es transferido preferiblemente a un recipiente de almacenamiento que presenta una función tamponadora. Adicionalmente, el producto puede continuar enfriándose o bien mantenerse a una temperatura de almacenamiento adecuada en el recipiente de almacenamiento, por ejemplo mediante evacuación constante de una corriente parcial a partir del recipiente de almacenamiento a un intercambiador de calor adecuado, por ejemplo a un intercambiador de calor con placas. Es de todo punto posible que en el recipiente de almacenamiento pueda tener lugar una reacción posterior.

15 El retorno del producto al recipiente de almacenamiento puede tener lugar básicamente de manera arbitraria. Sin embargo, en algunos casos se ha manifestado ventajoso que el producto sea devuelto al recipiente de almacenamiento a través de un sistema, a partir de una o varias toberas, de tal modo que dentro del recipiente de almacenamiento tenga lugar una mezclado a fondo correspondiente del producto almacenado.

20 A partir del recipiente de almacenamiento se evacua además continuamente producto a un recipiente de estabilización. Allí, el producto es mezclado con un ácido adecuado, por ejemplo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En tal caso, el catalizador es desactivado y la mezcla de reacción es ajustada a un valor del pH de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, en particular de aproximadamente 2. En calidad de ácido se adecua, en particular, ácido sulfúrico, por ejemplo ácido sulfúrico con un contenido de aproximadamente 90 hasta aproximadamente 105%, en particular de aproximadamente 93 hasta aproximadamente 98% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

25 El producto estabilizado es retirado del recipiente de estabilización y es transferido a la etapa de purificación. En tal caso, una parte del producto estabilizado retirado puede devolverse, por ejemplo, de tal modo al recipiente de estabilización que se garantice una mezclado a fondo suficiente del recipiente a través de un sistema a base de una o varias toberas.

#### Tratamiento de ACH

35 En el marco de otro elemento del procedimiento que puede ser empleado en relación con la presente invención, acetoniacianhidrina, que fue obtenida en una etapa antepuesta, por ejemplo a partir de la reacción de acetona con ácido cianhídrico, se somete a un tratamiento destilativo. En tal caso, la acetoniacianhidrina bruta estabilizada se libera de los componentes de bajo punto de ebullición a través de una columna correspondiente. Un procedimiento de destilación adecuado puede realizarse, por ejemplo, a través de sólo una columna. Sin embargo, es asimismo posible, en el marco de una purificación correspondiente de acetoniacianhidrina bruta emplear una combinación de dos o más columnas de destilación, también combinadas con un evaporador de película descendente. Además, se pueden combinar entre sí dos o varios evaporadores de película descendente o también dos o varias columnas de destilación.

45 La acetoniacianhidrina bruta pasa a la destilación procedente del almacenamiento, por norma general con una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 15°C, por ejemplo una temperatura de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10°C. Básicamente, la acetoniacianhidrina bruta puede introducirse directamente en la columna. Sin embargo, en algunos casos se ha acreditado el que primeramente la acetoniacianhidrina bruta fría recoja, a través de un intercambiador de calor, una parte del calor del producto ya purificado por destilación. Por lo tanto, en el marco de otra forma de realización del procedimiento aquí descrito, la acetoniacianhidrina bruta es calentada a través de un intercambiador de calor hasta una temperatura de aproximadamente 60 a 80°C.

55 La purificación por destilación de la acetoniacianhidrina tiene lugar a través de una columna de destilación, preferiblemente con más de 10 platos, o a través de una cascada de dos o más columnas de destilación correspondientemente adecuadas. El calentamiento del fondo de la columna tiene lugar, preferiblemente, con

vapor. Se ha manifestado ventajoso que la temperatura del fondo no sobrepase una temperatura de 140°C, se han podido obtener buenos rendimientos y una buena purificación si la temperatura del fondo no es mayor que aproximadamente 130°C o no es mayor que aproximadamente 110°C. Los datos de temperatura se refieren en tal caso a la temperatura de la pared del fondo de la columna.

5 La acetoniacianhidrina bruta es aportada en el tercio superior de la columna al cuerpo de la columna. La destilación se lleva a cabo, preferiblemente, a presión reducida, por ejemplo a una presión de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 900 mbar, en particular a aproximadamente 50 hasta aproximadamente 250 mbar, y con buenos resultados entre 50 y aproximadamente 150 mbar.

10 En la cabeza de la columna se retiran impurezas gaseosas, en particular acetona y ácido cianhídrico, y las sustancias gaseosas separadas son enfriadas a través de un intercambiador de calor o una cascada de dos o más intercambiadores de calor. En este caso, se emplea preferiblemente una refrigeración con salmuera con una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 10°C. En tal caso, a las sustancias constitutivas gaseosas de los vapores desprendidos se les ofrece la posibilidad de condensarse. La primera etapa de condensación puede tener lugar, por ejemplo, a la presión normal. Sin embargo, es asimismo posible, y en algunos casos se ha manifestado ventajoso, que esta primera etapa de condensación tenga lugar a presión reducida, preferiblemente a una presión que predomine en el marco de la destilación. El condensado se continúa conduciendo a un recipiente colector refrigerado y allí es acumulado a una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 15°C, en particular a aproximadamente 5 hasta a aproximadamente 10°C.

Los compuestos gaseosos que no se condensan en el marco de la primera etapa de condensación son separados a través de una bomba de vacío del recinto de baja presión. En este caso, se puede emplear básicamente una bomba de vacío arbitraria. Sin embargo, en muchos casos se ha manifestado ventajoso emplear una bomba de vacío que, en virtud de su modo constructivo, no conduzca a la incorporación de impurezas líquidas en la corriente gaseosa. Por lo tanto, preferiblemente, en este caso se emplean por ejemplo bombas de vacío que funcionan en seco.

30 La corriente de gas que escapa en la cara de presión de la bomba es conducida a través de otro intercambiador de calor, el cual es refrigerado preferiblemente con salmuera a una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 15°C. Las sustancias constitutivas que se condensan en este caso son recogidas asimismo en el recipiente colector el cual recoge ya los condensados obtenidos bajo condiciones de vacío. La condensación llevada a cabo en la cara de presión de la bomba de vacío puede tener lugar, por ejemplo, mediante un intercambiador de calor, pero también con una cascada de dos o más intercambiadores de calor dispuestos en serie o en paralelo. Las sustancias gaseosas que permanecen después de esta etapa de condensación son evacuadas y aportadas a un aprovechamiento arbitrario ulterior, por ejemplo a un aprovechamiento térmico.

Los condensados recogidos pueden asimismo continuar utilizándose arbitrariamente. Sin embargo, bajo puntos de vista económicos, se ha manifestado extremadamente ventajoso devolver los condensados a la reacción para la preparación de acetoniacianhidrina. Esto tiene lugar, preferiblemente, en uno o varios puntos que hacen posible el acceso al reactor de bucle. Los condensados pueden presentar básicamente una composición arbitraria, en la medida que no perturben la preparación de la acetoniacianhidrina. En muchos casos, la cantidad predominante del condensado se compondrá, sin embargo, de acetona y ácido cianhídrico, por ejemplo en una relación molar de aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:2, a menudo en una relación de aproximadamente 1:1.

45 La acetoniacianhidrina obtenida del fondo de la columna de destilación se enfría primeramente a través de un primer intercambiador de calor mediante la acetoniacianhidrina bruta fría aportada hasta una temperatura de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 80°C. A continuación, la acetoniacianhidrina es enfriada a través de al menos otro intercambiador de calor hasta una temperatura de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 35°C y es eventualmente almacenada de modo intermedio.

#### Amidación

55 En el marco de otro elemento del procedimiento, tal como está previsto a menudo en la preparación de ácido metacrílico o de ésteres del ácido metacrílico, la acetoniacianhidrina es sometida a una hidrólisis. En tal caso se

forma, a diferentes etapas de temperatura y después de una serie de reacciones, como producto, metacrilamida.

La reacción se realiza de un modo conocido por el experto en la materia mediante una reacción entre ácido sulfúrico concentrado y acetonacianhidrina. La reacción es exotérmica, de modo que, de manera ventajosa, se evacua del sistema el calor de la reacción.

La reacción puede llevarse a cabo en este caso, de nuevo en un procedimiento en tandas o en procedimientos continuos. Este último se ha manifestado ventajoso en muchos casos. En la medida en que la reacción se lleve a cabo en el marco de un procedimiento continuo, se ha acreditado el empleo de reactores de bucle. La reacción puede tener lugar, por ejemplo, sólo en un reactor de bucle. Sin embargo, puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción en una cascada de dos o varios reactores de bucle.

Un reactor de bucle adecuado presenta en el marco del procedimiento descrito uno o más puntos de alimentación de acetonacianhidrina, uno o más puntos de alimentación de ácido sulfúrico concentrado, uno o varios separadores de gas, uno o varios intercambiadores de calor y uno o varios mezcladores y, a menudo, una bomba en calidad de un medio de transporte.

La hidrólisis de acetonacianhidrina con ácido sulfúrico para formar metacrilamida es exotérmica, como ya se ha descrito. El calor de la reacción que resulta en el marco de la reacción debe, sin embargo, ser ampliamente retirado del sistema, dado que con la temperatura creciente disminuye el rendimiento durante la reacción. Ciertamente, es básicamente posible alcanzar con intercambiadores de calor correspondientes una rápida y completa evacuación del calor de la reacción. Sin embargo, también puede ser desventajoso enfriar demasiado la mezcla, dado que para un intercambio correspondiente en los intercambiadores de calor es necesaria una transferencia de calor suficiente. Dado que con la temperatura descendente aumenta fuertemente la viscosidad de la mezcla, se dificulta de esta manera, por una parte, la circulación en o bien el paso a través del reactor de bucle, por otra parte, ya no se puede garantizar una evacuación suficiente de la energía de reacción a partir del sistema.

Además de ello, temperaturas demasiado bajas en la mezcla de reacción pueden conducir a una cristalización de sustancias constitutivas de la mezcla de reacción en los intercambiadores de calor. Con ello, se continúa empeorando la transferencia de calor, con lo cual se puede consignar un inequívoco retroceso del rendimiento. Además de ello, el reactor de bucle no puede ser cargado con las cantidades óptimas de reaccionantes, de modo que la eficacia del procedimiento padece en su conjunto.

En el marco de una ejecución del procedimiento, a partir de una corriente de acetonacianhidrina una parte, preferiblemente aproximadamente dos tercios hasta aproximadamente tres cuartos de la corriente en volumen es introducida en un primer reactor de bucle. Preferiblemente, un primer reactor de bucle presenta uno o varios intercambiadores de calor, una o varias bombas, uno o varios elementos mezcladores y uno o varios separadores de gas. Las corrientes circulantes que recorren el primer reactor de bucle se encuentran preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 50 a 650 m<sup>3</sup>/h, preferiblemente en un intervalo de 100 a 500 m<sup>3</sup>/h y, además de ello, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 150 a 450 m<sup>3</sup>/h. En al menos otro reactor de bucle que sigue al primer reactor de bucle, las corrientes de circulación se encuentran preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 40 a 650 m<sup>3</sup>/h, preferiblemente en un intervalo de 50 a 500 m<sup>3</sup>/h y, además de ello, preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 60 a 350 m<sup>3</sup>/h. Además, como diferencia de temperatura a través del intercambiador de calor se prefieren aproximadamente 1 a 20°C, siendo particularmente preferidos aproximadamente 2 a 7°C.

La aportación de la acetonacianhidrina puede tener lugar básicamente en un punto arbitrario en el reactor de bucle. Sin embargo, se ha manifestado ventajoso que la aportación tenga lugar en un elemento mezclador, por ejemplo en un mezclador con partes móviles o en un mezclador estático o en un lugar bien mezclado a fondo. La aportación del ácido sulfúrico tiene lugar de manera ventajosa antes de la adición de acetonacianhidrina. Por lo demás, sin embargo, es asimismo posible introducir el ácido sulfúrico en un lugar arbitrario en el reactor de bucle.

La proporción de los reaccionantes en el reactor de bucle se controla de manera que esté presente un exceso de ácido sulfúrico. El exceso de ácido sulfúrico asciende, referido a la relación molar de las sustancias constitutivas, en el primer reactor de bucle a aproximadamente 1,8:1 hasta aproximadamente 3:1 y, en el último reactor de

bucle, a aproximadamente 1,3:1 hasta aproximadamente 2:1.

5 En algunos casos se ha manifestado ventajoso poner en marcha la reacción en el reactor de bucle con un exceso de ácido sulfúrico de este tipo. En este caso, el ácido sulfúrico puede servir, por ejemplo, como disolvente y se puede mantener baja la viscosidad de la mezcla de reacción, con lo cual se puede garantizar una evacuación mayor del calor de la reacción y una temperatura más baja de la mezcla de reacción. Esto puede conllevar claras ventajas en el rendimiento. La temperatura en la mezcla de reacción asciende a aproximadamente 90 hasta aproximadamente 120°C.

10 La evacuación de calor se garantiza mediante uno o varios intercambiadores de calor en el reactor de bucle. En tal caso, se ha manifestado ventajoso que los intercambiadores de calor dispongan de un sistema sensorial adecuado para ajustar el rendimiento refrigerante, con el fin de evitar una refrigeración demasiado intensa de la mezcla de reacción por los motivos arriba mencionados. Así, puede ser ventajoso, por ejemplo, medir la transferencia de calor en el intercambiador de calor o en los intercambiadores de calor en forma de puntos o de forma continua y adaptar a ella el rendimiento refrigerante de los intercambiadores de calor. Esto puede suceder, por ejemplo, a través del propio medio refrigerante. Asimismo, también es posible alcanzar un correspondiente calentamiento de la mezcla de reacción mediante la correspondiente variación de la adición de los participantes en la reacción y mediante la generación de más calor de reacción. También es imaginable una combinación de estas dos posibilidades. Además de ello, el reactor de bucle debería disponer de al menos un separador de gas. A través del separador de gas se retira de forma continua del reactor de bucle, por una parte, producto formado. Por otra parte, se pueden retirar así del recinto de reacción los gases formados en el marco de la reacción. En calidad de gas se forma principalmente monóxido de carbono. El producto retirado del reactor de bucle se transfiere preferiblemente a un segundo reactor de bucle. En este segundo reactor de bucle, la mezcla de reacción que contiene ácido sulfúrico y amida del ácido metacrílico, tal como se obtuvo mediante la reacción en el primer reactor de bucle, se hace reaccionar con la corriente parcial remanente de acetonacianhidrina. En este caso, el exceso de ácido sulfúrico procedente del primer reactor de bucle o, al menos una parte del ácido sulfúrico en exceso, reacciona con la acetonacianhidrina bajo formación adicional de amida del ácido metacrílico. La realización de la reacción en dos o más reactores de bucle presenta la ventaja de que, en virtud del exceso de ácido sulfúrico en el primer reactor de bucle, se mejora la aptitud de bombeo de la mezcla de reacción y, con ello, la transferencia de calor y, en última instancia, el rendimiento. En el segundo reactor de bucle está dispuesto de nuevo al menos un elemento mezclador, al menos un intercambiador de calor y al menos un separador de gas. La temperatura de reacción en el segundo reactor de bucle asciende asimismo a aproximadamente 90 hasta aproximadamente 120°C.

35 El problema de la aptitud de bombeo de la mezcla de reacción, de la transferencia de calor y de una temperatura de reacción lo más baja posible se presenta en todo reactor de bucle adicional al igual que en el primero. Por ello, también el segundo reactor de bucle dispone, de manera ventajosa, de un intercambiador de calor, cuyo rendimiento de refrigeración puede ser regulado mediante un sistema sensorial correspondiente.

40 La aportación de la acetonacianhidrina tiene lugar de nuevo en un elemento mezclador adecuado, preferiblemente en un mezclador estático o en un lugar bien mezclado a fondo.

45 A partir del separador, en particular separador de gas, del segundo reactor de bucle se retira el producto y, para completar la reacción y para formar la amida del ácido metacrílico se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 130 hasta aproximadamente 180°C.

50 El calentamiento se lleva a cabo, preferiblemente, de manera que la temperatura máxima se alcance sólo durante un espacio de tiempo lo más corto posible, por ejemplo durante un tiempo de aproximadamente un minuto hasta aproximadamente 30 minutos, en particular durante un tiempo de aproximadamente dos a aproximadamente ocho o de aproximadamente tres hasta aproximadamente cinco minutos. Esto puede tener lugar básicamente en sistemas de aparatos arbitrarios para conseguir una temperatura de este tipo durante un espacio de tiempo corto de este tipo. Por ejemplo, la aportación de energía puede tener lugar por una vía convencional mediante energía eléctrica o mediante vapor. Sin embargo, es asimismo posible aportar la energía mediante radiación electromagnética, por ejemplo mediante microondas.

55 En distintos casos se ha manifestado ventajoso que la etapa de calentamiento tenga lugar en un intercambiador de

calor con una disposición de serpentines de dos o más etapas que, preferiblemente, pueden presentarse en al menos una disposición doble de sentido opuesto. En este caso, la mezcla de reacción se calienta rápidamente hasta una temperatura de aproximadamente 130 a 180°C.

- 5 El intercambiador de calor puede combinarse, por ejemplo, con uno o varios separadores de gas. Así, por ejemplo, es posible conducir la mezcla de reacción, después de abandonar el primer serpentín en el intercambiador de calor a través de un separador de gas. En tal caso, pueden separarse de la mezcla de reacción, por ejemplo, componentes gaseosos que resultan durante la reacción. Asimismo, es posible tratar la mezcla de reacción, después de abandonar el segundo serpentín, con un separador de gas. Además de ello, se puede manifestar  
10 ventajoso tratar la mezcla de reacción con un separador de gas en los dos puntos, tanto después de abandonar el primer como también después de abandonar el segundo serpentín.

La disolución de amida, así obtenible, presenta, por norma general, una temperatura de más de 100°C, habitualmente una temperatura de aproximadamente 130 a 180°C.

- 15 Los compuestos gaseosos que resultan en el marco de la amidación pueden evacuarse básicamente de forma arbitraria o aportarse a un tratamiento ulterior. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso que los gases correspondientes sean conducidos juntos en una tubería de transporte de manera que puedan ser solicitados ya sea de forma continua o, en caso necesario, eventualmente, con presión, por ejemplo con presión de vapor y, así, puedan ser transportados ulteriormente.

#### Esterificación

- 25 Otra etapa que representa un elemento del procedimiento, la cual puede ser empleada en el marco de la presente invención en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención, es una hidrólisis de amida del ácido metacrílico para dar ácido metacrílico, y su esterificación simultánea para formar éster del ácido metacrílico. Esta reacción puede llevarse a cabo en una o varias calderas caldeadas, por ejemplo caldeadas mediante vapor. En muchos casos, se ha manifestado ventajoso que la esterificación se lleve a cabo en al menos dos calderas consecutivas, pero preferiblemente también en tres o cuatro o más calderas consecutivas. En tal caso, se  
30 introduce una disolución de amida del ácido metacrílico en la caldera o bien en la primera caldera de una cascada de calderas que comprende dos o más calderas.

A menudo se prefiere llevar a cabo una correspondiente reacción de esterificación con una cascada de dos o más calderas. Por lo tanto, en lo que sigue se ha de hacer referencia exclusivamente a esta variante.

- 35 En el marco del procedimiento aquí descrito puede alimentarse a una primera caldera, por ejemplo, una disolución de amida tal como se puede obtener a partir de la reacción de amidación aquí descrita. La caldera es caldeada, por ejemplo, con vapor. La disolución de amida aportada presenta, por norma general, una temperatura elevada, por ejemplo una temperatura de aproximadamente 100 hasta aproximadamente 180°C, en esencia correspondiente a la temperatura de salida de la disolución de amida a partir de la reacción de amidación arriba expuesta. A las calderas se les aporta, además, un alcohol que puede ser empleado para la esterificación.

- 45 Básicamente, en este caso se adecuan alcoholes arbitrarios con 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, siendo particularmente preferido el metanol. Asimismo, estos alcoholes pueden emplearse junto con ésteres del ácido metacrílico, lo cual es particularmente el caso en transesterificaciones.

- La caldera se carga, además, con agua, de modo que, en conjunto, en la caldera reina una concentración de agua de aproximadamente 13 hasta aproximadamente 26% en peso, en particular de aproximadamente 18 hasta  
50 aproximadamente 20% en peso.

- La cantidad de disolución de amida y de alcohol se regula de modo que reine una relación molar total de amida a alcohol de aproximadamente 1:1,4 hasta aproximadamente 1:1,6. El alcohol puede distribuirse en la cascada de calderas de modo que en el primer reactor la relación molar sea de aproximadamente 1:1,1 hasta  
55 aproximadamente 1:1,4 y en las siguientes etapas de reacción, referidas a la corriente de amida total, se ajustan

relaciones molares de aproximadamente 1:0,05 hasta aproximadamente 1:0,3. El alcohol aportado a la esterificación puede componerse de "alcohol reciente" así como alcohol procedente de corrientes de reciclaje de las etapas de tratamiento, en caso necesario, también de corrientes de reciclaje de los procesos que discurren aguas abajo de la asociación de producción.

5 La carga de la primera caldera con agua puede tener lugar básicamente en la medida en que agua procedente de una fuente arbitraria es aportada a la caldera siempre que este agua no presente sustancias constitutivas que pudieran afectar negativamente a la reacción de esterificación o a las siguientes etapas del proceso. Por ejemplo, a la caldera se puede aportar agua totalmente desalinizada (AD) o agua de pozo. Sin embargo, es asimismo posible  
10 aportar a la caldera una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos tal como resultan, por ejemplo, en la purificación de ácido metacrílico o ésteres del ácido metacrílico. En el marco de una forma de realización preferida del procedimiento aquí expuesto, las calderas son cargadas, al menos en parte, con una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos de este tipo.

15 Si se emplea una cascada de dos o más calderas en el marco de la reacción de esterificación, entonces las sustancias gaseosas resultantes, en particular el éster del ácido metacrílico, se pueden retirar individualmente básicamente, de cada una de las calderas, y se pueden aportar a una purificación. Sin embargo, en algunos casos se ha manifestado ventajoso que en el caso de una cascada de dos o más calderas, los productos gaseosos procedentes de la primera caldera, sean alimentados primeramente a la segunda caldera de reacción, sin que los  
20 compuestos gaseosos procedentes de la primera caldera sean aportados directamente a una purificación. Este modo de proceder ofrece la ventaja de que el a menudo intenso desprendimiento de espuma en la primera caldera no deba ser contrarrestado mediante una eliminación de la espuma compleja y con un sistema de aparatos. En el caso de una caída en cascada de las sustancias gaseosas desde la primera caldera a la segunda caldera, la espuma formada en la primera caldera y eventualmente arrastrada es simplemente arrastrada al recinto de  
25 reacción de la segunda caldera. Dado que allí la formación de espuma es, por norma general, claramente menor, no debe ser de esta manera desespumada con un sistema de aparatos.

La segunda caldera dispuesta detrás de una primera caldera, admite entonces, por una parte, la cantidad sobrante de la primera caldera, por otra parte es alimentada con las sustancias gaseosas formadas en la primera caldera o  
30 presentes en la primera caldera. La segunda caldera y, eventualmente, las siguientes, son cargadas asimismo con metanol. En este caso, se prefiere que la cantidad de metanol disminuya de caldera a caldera en al menos un 10%, en cada caso referida a la caldera que antecede. La concentración de agua en la segunda caldera así como en las otras calderas puede diferenciarse de aquella de la primera caldera, pero a menudo las diferencias de concentración son pequeñas.

35 Los vapores que resultan en la segunda caldera son evacuados de la caldera e introducidos en el fondo de una columna de destilación.

Si la esterificación se lleva a cabo con una cascada de tres o más calderas, entonces en cada caso la cantidad sobrante de la segunda caldera es transferida a una tercera caldera, así como la cantidad sobrante de la tercera  
40 caldera es transferida eventualmente a una cuarta caldera. Las demás calderas son asimismo caldeadas por vapor. Preferiblemente, la temperatura en las calderas 3 y, eventualmente, 4 se ajusta a aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 140°C.

45 Los vapores que escapan de las calderas se introducen en una columna de destilación, teniendo lugar esto, preferiblemente, en la zona inferior de la columna de destilación. Los vapores comprenden una mezcla azeótropa a base de vapor de soporte, éster del ácido metacrílico y alcohol y, en función del alcohol empleado, presentan una temperatura de aproximadamente 60 hasta aproximadamente 120°C, por ejemplo de aproximadamente 70 hasta  
50 aproximadamente 90°C en el caso de empleo de metanol. En la columna de destilación, el éster del ácido metacrílico se separa en forma de gas de los componentes de los vapores que ebullicen a temperaturas más elevadas. Las porciones de elevado punto de ebullición (principalmente ácido metacrílico, éster del ácido hidroxibutírico y agua) son devueltas a la primera caldera de reacción. El éster del ácido metacrílico formado se retira en la cabeza de la columna y es enfriado a través de un intercambiador de calor o una cascada de dos o más intercambiadores de calor. En algunos casos se ha acreditado el que la refrigeración del éster del ácido metacrílico  
55 tenga lugar a través de al menos dos intercambiadores de calor, en donde un primer intercambiador de calor lleva

a cabo con agua la condensación y una refrigeración hasta una temperatura de aproximadamente 60 hasta aproximadamente 30°C, mientras que un segundo intercambiador de calor enfriado con salmuera efectúa un enfriamiento de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15°C. Del condensado enfriado con agua puede añadirse una corriente parcial como material de retorno a las columnas para el control de la concentración de la columna. Sin embargo, asimismo es posible refrigerar el éster del ácido metacrílico formado a través de una cascada de más de dos intercambiadores de calor. En este caso es, por ejemplo, posible efectuar primeramente una refrigeración a través de dos intercambiadores de calor conectados uno tras otro y refrigerados con agua y, a continuación, conseguir una refrigeración ulterior a través de un correspondiente intercambiador de calor refrigerado con salmuera.

Así, por ejemplo en el marco del procedimiento aquí expuesto, el éster del ácido metacrílico formado puede ser enfriado en estado gaseoso a través de un primer intercambiador de calor con refrigeración por agua. Tanto las sustancias condensadas como también las no condensadas son conducidas seguidamente a un segundo intercambiador de calor en donde tiene lugar una condensación ulterior a través de refrigeración por agua. En este lugar, pueden entonces transferirse, por ejemplo, sustancias gaseosas a un intercambiador de calor separado y refrigerado con salmuera. El condensado en este intercambiador de calor refrigerado por salmuera es añadido a continuación a la corriente de destilado, mientras que las sustancias gaseosas remanentes pueden ser aprovechadas ulteriormente o pueden ser aportadas para su evacuación. El condensado de éster del ácido metacrílico procedente del segundo intercambiador de calor refrigerado por agua se enfría entonces, en un intercambiador de calor refrigerado por agua o por salmuera, hasta una temperatura de menos de 15°C, preferiblemente de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12°C. Esta etapa de refrigeración puede conducir a que el éster del ácido metacrílico formado presente un contenido claramente menor en ácido fórmico que el que sería el caso sin la correspondiente etapa de refrigeración. El condensado refrigerado es transferido a continuación a un separador de fases. En este caso, la fase orgánica (éster del ácido metacrílico) se separa de la fase acuosa. La fase acuosa que, junto al agua, puede presentar además un contenido de compuestos orgánicos, en particular alcohol, procedentes de la etapa de destilación, puede ser utilizada ulteriormente de forma básicamente arbitraria. Sin embargo, como ya se ha descrito arriba, puede preferirse devolver esta mezcla a base de agua y compuestos orgánicos de nuevo al proceso de esterificación, teniendo lugar una alimentación a la primera caldera de reacción.

La fase orgánica separada se alimenta a una lavadora. Allí, el éster del ácido metacrílico es lavado con agua desmineralizada. La fase acuosa separada, que contiene una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos, en particular alcohol, puede continuar utilizándose de nuevo, básicamente de manera arbitraria. Sin embargo, bajo puntos de vista económicos, es ventajoso devolver esta fase acuosa de nuevo a la etapa de esterificación, alimentándola, por ejemplo, a la primera caldera.

Dado que los ésteres del ácido metacrílico presentan una fuerte tendencia a la polimerización, es en muchos casos ventajoso preocuparse, en el marco de la esterificación del ácido metacrílico, de que se impida una polimerización de este tipo.

En instalaciones para la preparación del ácido metacrílico o ésteres del ácido metacrílico, la polimerización tiene a menudo lugar cuando el ácido metacrílico o los ésteres del ácido metacrílico presentan, por una parte, una baja velocidad de flujo, de modo que se pueden formar localmente zonas de reposo en las que se puede establecer un contacto prolongado entre el ácido metacrílico o ésteres del ácido metacrílico y un iniciador de la polimerización, el cual puede posteriormente conducir a la polimerización.

Con el fin de evitar un comportamiento de polimerización correspondiente, puede ser ventajoso llevar a cabo una optimización del flujo de sustancias en el sentido de que, por una parte, la velocidad de flujo del éster del ácido metacrílico o del ácido metacrílico sea en todos los lugares posibles en el sistema tan elevada que se minimice el número de las zonas de reposo. Además de ello, puede ser ventajoso mezclar la corriente de ácido metacrílico o bien de éster del ácido metacrílico con estabilizadores adecuados de modo que se suprima ampliamente una polimerización.

Para este fin, en el marco del procedimiento aquí representado pueden mezclarse básicamente con estabilizadores las corrientes de sustancias, de modo que en el sistema propiamente dicho tenga lugar la menor polimerización posible. Para ello, es abastecida con estabilizadores correspondientes, en particular, la parte de la instalación en la

que el ácido metacrílico o bien el éster del ácido metacrílico se presente en una elevada concentración durante o después de la destilación.

5 Así, por ejemplo, se ha manifestado conveniente aportar en la cabeza de la columna de destilación un estabilizador a la corriente del éster del ácido metacrílico allí retirada. Además, se ha manifestado ventajoso lavar aquellas partes de la instalación con una disolución de estabilizador en éster del ácido metacrílico, en las que el ácido metacrílico o éster del ácido metacrílico circule con una temperatura mayor que aproximadamente 20°C, preferiblemente con una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 120°C. Así, por ejemplo, una parte del condensado que resulta en los intercambiadores de calor es devuelto, junto con un  
10 estabilizador adecuado, a la cabeza de la columna de destilación de modo que allí la cabeza de la columna es rociada constantemente con éster del ácido metacrílico estabilizado o ácido metacrílico estabilizado. Esto sucede ventajosamente de modo que en la cabeza de la columna no se pueden formar zonas de reposo en las que se tema una polimerización de ácido metacrílico o éster del ácido metacrílico. Los intercambiadores de calor propiamente dichos pueden solicitarse de manera correspondiente asimismo con una disolución estabilizada de  
15 ácido metacrílico o éster del ácido metacrílico, de manera que también aquí no puedan configurarse zonas de reposo.

Además, en el marco del procedimiento aquí expuesto se ha manifestado ventajoso que, por ejemplo, los gases de escape con contenido en monóxido de carbono, procedentes de procesos precedentes, en particular de la etapa de  
20 amidación, sean conducidos junto con vapor a través de la instalación de esterificación. De este modo tiene lugar una reunificación renovada de la mezcla de gases de compuestos que pueden ser separados en forma de sólido o en forma de líquido. Por otra parte, estos son reunidos en un punto central y pueden ser aportados para el aprovechamiento ulterior o la evacuación.

25 El MMA obtenido en el marco de la esterificación y de la subsiguiente purificación previa o bien el éster del ácido metacrílico obtenido o el ácido metacrílico obtenido se aportan a continuación a un tratamiento ulterior. A partir de la esterificación resulta como sustancia residual remanente ácido sulfúrico diluido que puede ser asimismo aportado para un aprovechamiento ulterior.

### 30 Purificación previa del éster o del ácido

En el marco del procedimiento aquí expuesto, el objeto de la presente invención puede emplearse también en relación con un procedimiento para la purificación previa de ácido metacrílico o éster del ácido metacrílico, tal como se describe en el siguiente elemento del procedimiento. Así, básicamente, ácido metacrílico bruto o un éster  
35 del ácido metacrílico bruto es sometido a una purificación ulterior, con el fin de acceder a un producto lo más puro posible. Una purificación de este tipo, que representa un elemento adicional del procedimiento, puede ser, por ejemplo, de una etapa. Sin embargo, en muchos casos se ha manifestado ventajoso que una purificación de este tipo comprenda al menos dos etapas, en donde en una primera purificación previa, tal como se describe aquí, se eliminan los componentes del producto de bajo punto de ebullición. Para ello, éster del ácido metacrílico bruto o bien ácido metacrílico bruto se transfieren primeramente a una columna de destilación en la que se pueden separar  
40 los componentes de bajo punto de ebullición y agua. Para ello, el éster del ácido metacrílico bruto es aportado a una columna de destilación, llevándose a cabo la adición aproximadamente en la mitad superior de la columna. El fondo de la columna es caldeado, por ejemplo, con vapor de modo que se alcanza una temperatura de la pared de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 120°C. La purificación se lleva a cabo en vacío. La presión dentro de  
45 la columna asciende, en el caso del éster, preferiblemente a aproximadamente 100 hasta aproximadamente 600 mbar. La presión dentro de la columna asciende en el caso del ácido preferiblemente a aproximadamente 40 hasta aproximadamente 300 mbar.

En la cabeza de la columna se retiran los componentes de bajo punto de ebullición, en particular éstos pueden ser,  
50 por ejemplo, éter, acetona y formiato de metilo. Los vapores se condensan a continuación a través de uno o varios intercambiadores de calor. En tal caso, en algunos casos se ha acreditado, por ejemplo, llevar a cabo primeramente una condensación a través de dos intercambiadores de calor conectados en serie y refrigerados por agua. Sin embargo, asimismo es posible emplear en este punto también sólo un intercambiador de calor. Los intercambiadores de calor son hechos funcionar en un estado vertical, preferiblemente para aumentar el caudal y  
55 evitar la formación de fases estacionarias, siendo preferido obtener una humectación lo más completa posible. Al

intercambiador de calor refrigerado por agua o a los intercambiadores de calor refrigerados por agua puede estar dispuesto, a continuación, un intercambiador de calor refrigerado por salmuera, pero también es posible disponer a continuación una cascada de dos o más intercambiadores de calor refrigerados por salmuera. En la cascada de intercambiadores de calor los vapores se condensan, se proveen de estabilizador y, por ejemplo, se aportan a un  
5 separador de fases. Dado que los vapores pueden contener también agua, se evacua una fase acuosa que resulta eventualmente o se aporta para un aprovechamiento ulterior. Como aprovechamiento ulterior se ofrece, por ejemplo, el retorno a una reacción de esterificación, por ejemplo a una reacción de esterificación tal como se describió arriba. En este caso, la fase acuosa se devuelve preferiblemente a la primera caldera de esterificación.

10 La fase orgánica separada se alimenta a la cabeza de la columna en forma de reflujo. Una parte de la fase orgánica puede emplearse de nuevo para rociar las cabezas de los intercambiadores de calor y la cabeza de la columna. Dado que en el caso de la fase orgánica separada se trata de una fase que está mezclada con estabilizador, se puede impedir de esta forma de manera eficaz, por una parte, la formación de zonas de reposo. Por otra parte, la presencia del estabilizador determina una supresión ulterior de la tendencia a la polimerización de  
15 los vapores separados.

La corriente de condensado, obtenida a partir de los intercambiadores de calor, se mezcla, además de ello, preferiblemente con agua desmineralizada, de modo que en el separador de fases se puede conseguir un efecto de separación suficiente.

20 Los compuestos gaseosos que permanecen después de la condensación en la cascada de intercambiadores de calor pueden someterse a una condensación, preferiblemente mediante eyectores de vapor como generadores de baja presión, de nuevo a través de uno u otros varios intercambiadores de calor. En tal caso, se ha manifestado como ventajoso, bajo puntos de vista económicos, que en el marco de una condensación posterior de este tipo no sólo se condensen las sustancias gaseosas procedentes de la purificación previa. Así, por ejemplo, es posible  
25 aportar otras sustancias gaseosas a una condensación posterior de este tipo tal como resultan de la purificación principal de ésteres del ácido metacrílico. La ventaja de un modo de proceder de este tipo estriba, por ejemplo, en que de esta manera se puede transferir de nuevo a través del separador de fases a la columna de purificación una parte de los ésteres del ácido metacrílico que no se condensó en el marco de la etapa de purificación principal. Así,  
30 por ejemplo, se garantiza que pueda tener lugar una maximización del rendimiento y que se manifiesten pérdidas del éster del ácido metacrílico lo más pequeñas posibles. Además, mediante la elección adecuada de la disposición y el funcionamiento de estos intercambiadores de calor adicionales puede ajustarse la composición del gas de escape que abandona estos intercambiadores de calor, en particular el contenido en productos de fácil ebullición.

35 En virtud de la aportación de agua en el marco de la purificación previa del éster del ácido metacrílico, el contenido en agua en la esterificación y la concentración de componentes de bajo punto de ebullición en el metacrilato de metilo bruto puede aumentar en conjunto de forma continua. Con el fin de evitar esto, puede ser ventajoso expulsar del sistema, preferiblemente de forma continua, una parte del agua aportada al sistema. Esta expulsión puede  
40 tener lugar básicamente, por ejemplo, en un orden de magnitud en el que se aporte agua al sistema en la purificación previa. La fase acuosa separada en el separador de fases presenta habitualmente un contenido de sustancias constitutivas orgánicas. Por lo tanto, puede ser ventajoso aportar este agua a una forma de evacuación que aproveche este contenido de sustancias orgánicas.

45 Así, por ejemplo, puede ser ventajoso que un agua cargada de esta manera con sustancias orgánicas sea aportada por mezcla a la cámara de combustión en el marco de un procedimiento de disociación del ácido sulfúrico. En virtud de las sustancias constitutivas oxidables puede aprovecharse todavía de esta forma, al menos en parte, su poder calorífico. Además de ello, a menudo se evita de esta forma una evacuación posiblemente costosa del agua cargada con sustancias orgánicas.

50 Purificación fina del éster del ácido metacrílico

Para la purificación fina del éster del ácido metacrílico, el éster del ácido metacrílico bruto, previamente purificado, se somete a una destilación renovada. En tal caso, el éster del ácido metacrílico bruto se libera, con ayuda de una  
55 columna de destilación, de sus componentes de elevado punto de ebullición y, así, se obtiene un éster del ácido

metacrílico puro. Para ello, el éster del ácido metacrílico bruto se incorpora en una columna de destilación, a veces en la mitad inferior, de un modo conocido por el experto en la materia.

5 La columna de destilación puede corresponder, básicamente a una realización arbitraria que considera adecuada el experto en la materia. Sin embargo, para la pureza del producto obtenido se ha manifestado en muchos casos ventajoso que la columna de destilación sea hecha funcionar con uno o varios empaquetamientos que correspondan, por ejemplo, a las siguientes premisas:

10 Por una parte, en las columnas al igual que en las otras tuberías recorridas por éster del ácido metacrílico, deben formarse los menos denominados "espacios muertos" posibles. Los espacios muertos conducen a un tiempo de permanencia de los ésteres del ácido metacrílico comparativamente prolongado que favorecen su polimerización. Esto conduce, de nuevo, a interrupciones costosas en la producción y a purificaciones de las correspondientes partes añadidas con polímero. La formación de espacios muertos se puede contrarrestar, entre otros, debido a que tanto mediante la disposición como también mediante un modo de funcionamiento adecuado de las columnas, éstas son cargadas siempre con una cantidad suficiente de líquido, de manera que se alcanza un lavado constante 15 de las columnas y, en particular, de las estructuras internas de las columnas tales como empaquetamientos. Así, las columnas pueden presentar dispositivos de rociado que están expuestos para el rociado de las estructuras internas de las columnas. Además, las estructuras internas de las columnas pueden estar unidas entre sí de manera que apenas o, mejor incluso, no se formen espacios muertos algunos. Para ello, las estructuras internas 20 de las columnas pueden estar unidas entre sí o con la columna a través de costuras adherentes discontinuas. Costuras adherentes de este tipo presentan al menos aproximadamente 2, preferiblemente al menos aproximadamente 5 y, de manera particularmente preferida, al menos aproximadamente 10 interrupciones en una longitud de la costura adherente de 1 m. La longitud de estas interrupciones puede elegirse de manera que éstas supongan al menos aproximadamente 10, preferiblemente al menos aproximadamente 20 y, de manera particularmente preferida, al menos aproximadamente 50%, pero, por lo general, no más del 95% de la longitud de la costura adherente. Otra medida constructiva puede consistir en que en las estructuras internas de la columna, en particular las que entran en contacto con el éster del ácido metacrílico, menos de aproximadamente 50%, preferiblemente menos de aproximadamente 25% y, de manera particularmente preferida, menos de aproximadamente 10% de todas las superficies, en particular de las estructuras internas de la columna, discurren horizontalmente. Así, por ejemplo, las bocas que desembocan en el interior de la columna pueden estar realizadas de forma cónica o bien con superficies inclinadas. Además, una medida puede consistir en mantener lo más pequeña posible la cantidad líquida de éster del ácido metacrílico que se encuentra en el fondo de la columna durante el funcionamiento de la columna y, por otra parte, evitar durante la evaporación un sobrecalentamiento de esta cantidad, a pesar de temperaturas moderadas y grandes superficies de evaporación. En este caso, puede ser ventajoso que la cantidad de líquido en el fondo de la columna esté en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 15% y suponga, de preferencia, aproximadamente 1 a 10% de la cantidad total de éster del ácido metacrílico en la columna. Las medidas propuestas en este párrafo pueden encontrar aplicación también en la destilación de ácido metacrílico.

40 En el marco de la purificación del éster del ácido metacrílico, sus componentes de elevado punto de ebullición son separados del producto por destilación. Para ello, el fondo de la columna es caldeado con vapor. La temperatura del fondo asciende en este caso preferiblemente a aproximadamente 50 hasta aproximadamente 80°C, en particular aproximadamente 60 hasta aproximadamente 75°C a una temperatura de la pared menor que aproximadamente 120°C.

45 El material que resulta en el fondo de la columna es retirado preferiblemente de forma continua y es refrigerado a través de un intercambiador de calor o de una cascada de varios intercambiadores de calor hasta una temperatura en un intervalo de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 80°C, de preferencia aproximadamente 40 hasta aproximadamente 60°C y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 50 a 60°C.

50 Este material, que contiene predominantemente éster del ácido metacrílico, éster del ácido hidroxiisotubírico, ácido metacrílico y componentes del estabilizador se evacua, por ejemplo, a continuación a través de un recipiente de almacenamiento o se aporta a un uso de otro tipo. En muchos casos se ha manifestado ventajoso que el material obtenido en el fondo de la columna sea devuelto a la reacción de esterificación. Por ejemplo, en tal caso, 55 el material procedente del fondo de la columna es devuelto a la primera caldera de esterificación. De ello resulta la

ventaja de que, en relación con un modo de proceder lo más rentable posible y un rendimiento lo más elevado posible, compuestos de elevado punto de ebullición, contenidos en el fondo de la columna, sean devueltos a la reacción de esterificación.

5 En la cabeza de la columna se retira el éster del ácido metacrílico purificado por destilación y se enfría a través de un intercambiador de calor o una cascada de dos o más intercambiadores de calor. En tal caso, el calor de los vapores puede ser evacuado a través de intercambiadores de calor refrigerados por agua o a través de intercambiadores de calor refrigerados por salmuera, o mediante una combinación de estos dos. En algunos casos, se ha acreditado que los vapores procedentes de la columna de destilación sean transferidos a dos o más  
10 intercambiadores de calor conectados en paralelo que son hechos funcionar mediante refrigeración por agua. Las porciones no condensadas procedentes de los intercambiadores de calor refrigerados por agua pueden introducirse, por ejemplo, en un intercambiador de calor refrigerado por salmuera o en una cascada de dos o más intercambiadores de calor refrigerados por salmuera, que pueden estar dispuestos en serie o en paralelo. Los condensados obtenidos a partir de los intercambiadores de calor se introducen en un recipiente colector y se aportan a un recipiente tamponador por medio de una bomba a través de otro intercambiador de calor o de una cascada de dos o más intercambiadores de calor adicionales. La corriente de condensado se enfría en tal caso, por ejemplo, a través de una cascada de uno o de dos intercambiadores de calor refrigerados por agua y uno o dos intercambiadores de calor refrigerados por salmuera hasta una temperatura en un intervalo de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 20°C, preferiblemente de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 15°C y, de manera  
15 particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 2 a 10°C.

De la corriente de condensado se retira una corriente parcial que es devuelta a la columna de destilación a través de la cabeza de la columna. La alimentación de la corriente de condensado a la cabeza de la columna puede tener lugar en tal caso básicamente de modo arbitrario, p. ej. a través de distribuidores. Sin embargo, puede ser  
25 ventajoso alimentar, por ejemplo incorporar por rociado, una parte de la corriente de condensado por encima de la cabeza de la columna a la tubería de los vapores. Además, se prefiere que con esta alimentación se incorpore estabilizador en la cabeza de la columna.

Otra corriente parcial del condensado previsto para el retorno a la columna puede derivarse, por ejemplo, antes de su incorporación en la tubería de los vapores e incorporarse directamente en la cabeza de la columna. También aquí se prefiere que con esta alimentación se incorpore estabilizador en la cabeza de la columna. La incorporación en la cabeza de la columna puede suceder en tal caso, por ejemplo, de modo que el interior de la cabeza de la columna se rocíe con el condensado de modo que no puedan formarse zonas de reposo en la cabeza de la columna en las que pueda tener lugar una polimerización del éster del ácido metacrílico. Además de ello, puede  
30 ser ventajoso que a una corriente parcial del condensado, que es devuelta a la columna, se le agregue un estabilizador para impedir una polimerización. Esto puede suceder, por ejemplo, debido a que la corriente parcial del condensado, prevista para el rociado de la cabeza de la columna, se agrega una cantidad correspondiente de inhibidor de la polimerización en calidad de estabilizador. En tal caso, en algunos casos se ha manifestado ventajoso que la corriente parcial de condensado recorra, después de la adición del estabilizador, pero antes de la  
35 entrada en la cabeza de la columna, un dispositivo mezclador adecuado, preferiblemente un mezclador estático con el fin de conseguir una distribución lo más uniforme posible del estabilizador en la corriente parcial de condensado.

Las sustancias gaseosas que resultan en el marco del procedimiento de purificación, no condensables, se aportan, por ejemplo, para la evacuación.  
45

El producto bruto que se encuentra en el recipiente tamponador es mantenido, con ayuda de un refrigerador de salmuera, a una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 20°C, preferiblemente de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 15°C y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de  
50 aproximadamente 2 hasta 10°C.

Con el fin de separar del producto eventuales impurezas adicionales y para acceder a ésteres alquílicos del ácido metacrílico purísimos, el producto puede ser sometido, además, a una etapa de purificación por adsorción. En tal caso, se ha acreditado, por ejemplo, que todo el producto puro, o al menos una parte del producto puro, sea purificado adicionalmente con ayuda de un tamiz molecular. De este modo, se pueden separar de la corriente de  
55

producto, de una manera sencilla, impurezas de carácter particularmente ácido, en especial ácido fórmico formado en el marco del procedimiento de preparación. Además de ello, en tal caso se ha acreditado, en algunos casos, que la corriente de producto recorra, después de atravesar la etapa de purificación por adsorción, además uno o varios filtros con el fin de separar sólidos eventualmente contenidos en el producto.

5 Las corrientes de sustancias que resultan en el marco del tratamiento comprenden, predominantemente, compuestos polimerizables. Con el fin de evitar la formación de zonas de reposo, como ya se ha descrito varias veces en el marco de este texto, se ha manifestado ventajoso, también en el caso del procedimiento aquí descrito, que las partes de la instalación que entran en contacto con éster del ácido metacrílico, sean recorridas  
10 constantemente por éster del ácido metacrílico. En el marco de otra forma de realización del procedimiento aquí expuesto se retira por lo tanto una corriente parcial de éster del ácido metacrílico detrás del recipiente tamponador, pero delante de la etapa de purificación por adsorción, con el fin de rociar las zonas de cabeza de aquellos intercambiadores de calor que recogen los vapores que proceden de la columna de destilación.

15 El producto obtenido en el marco de la etapa de purificación se retira a continuación de la etapa de purificación con una temperatura en un intervalo de aproximadamente -5 hasta aproximadamente 20°C, preferiblemente de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 15°C y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de aproximadamente 2 a 10°C.

#### 20 Separación del ácido consumido

En el marco del procedimiento aquí expuesto puede ser conveniente, por ejemplo en un elemento adicional del procedimiento, someter a purificación el ácido sulfúrico consumido que resulta en el procedimiento, con el fin de devolverlo a continuación de nuevo al procedimiento. En tal caso, por ejemplo una corriente con ácido sulfúrico  
25 consumido, tal como se puede obtener de la esterificación, puede ser solicitada con vapor en un recipiente de flotación. En tal caso, al menos una parte de los sólidos contenidos puede separarse en la superficie del líquido, pudiendo separarse por centrifugación estos sólidos separados. Los vapores se condensan a continuación en un intercambiador de calor, preferiblemente con refrigeración por agua, se enfrían y se devuelven a la reacción de esterificación.

30 En tal caso se ha manifestado ventajoso, en algunos casos, si para la reducción de la corrosión en los intercambiadores de calor y para la mejora ulterior del efecto refrigerante se incorpora en los intercambiadores de calor una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos tal como se obtiene mediante lavado en el marco de la esterificación durante la purificación del éster del ácido metacrílico preparado, de manera que las cabezas de los  
35 intercambiadores de calor sean rociadas con esta mezcla. Junto al efecto reductor de la corrosión y la refrigeración del ácido en el intercambiador de calor, este modo de proceder presenta otra ventaja. Material que procede de la esterificación (una mezcla a base de agua y, predominantemente, metanol) se devuelve al proceso de esterificación junto con el ácido metacrílico que procede precisamente de este proceso y éster de ácido metacrílico. En el dispositivo separador se obtienen, mediante la flotación arriba descrita, mezclas de ácido y sólidos. Éstas se  
40 aportan después de su separación a un uso ulterior arbitrario o a la evacuación. Es posible, por ejemplo, calcinar la mezcla obtenida en una instalación de disociación y, con ello, generar de nuevo ácido sulfúrico y para recuperar un parte de la energía empleada en el proceso.

45 Los compuestos gaseosos que resultan durante la separación, no condensables, se aportan a un uso ulterior arbitrario o se evacuan.

La instalación aquí descrita para la separación de sólidos a partir del ácido consumido, así como para el retorno de material procedente del proceso de esterificación precisamente a este proceso, puede realizarse, por motivos de seguridad de funcionamiento, por ejemplo también por duplicado. Así, los dos o más recipientes de flotación  
50 pueden emplearse desplazados en el tiempo. Dado que en estos recipientes se pueden depositar sólidos, es ventajoso eliminar éstos cuando el respectivo recipiente de flotación no se encuentre en funcionamiento.

Lo que antecede se explica ahora con mayor detalle con ayuda de dibujos y ejemplos no limitantes. Esquemáticamente, muestran:

55 Fig. 1: una asociación de instalaciones para la preparación y la elaboración de ácido metacrílico o bien

metacrilato de metilo,

Fig. 2: una instalación para la preparación de acetona;

Fig. 3: una instalación de tratamiento de acetona;

Fig. 4: una instalación de amidación,

5 Fig. 5: una instalación de esterificación,

Fig. 6: una instalación para la purificación previa del éster,

Fig. 7: una instalación de purificación fina del éster.

En la Fig. 1 se muestran los elementos preferidos de una asociación de instalaciones 1 para la preparación de ácido metacrílico o bien ésteres del ácido metacrílico y sus productos de elaboración ulterior. La asociación de instalaciones 1 presenta diferentes instalaciones unidas entre sí, la mayoría conductoras de fluidos, como elementos de esta asociación. A esta asociación de instalaciones pertenece la preparación de acetona 20, seguida del tratamiento de acetona 30, seguido de una amidación 40, seguida de una esterificación/hidrólisis 50/50a, seguido de un tratamiento de ésteres o ácido metacrílico 60, seguido de nuevo de una purificación fina 70, después de la cual se presenta el éster, la mayoría de las veces metacrilato de metilo o ácido metacrílico. El éster puro/ácido puro, así obtenido, puede aportarse a una instalación de tratamiento ulterior 80. En calidad de instalaciones de tratamiento ulterior 80 entran en consideración, ante todo, dispositivos de polimerización y reactores para reacciones orgánicas adicionales. En los reactores de polimerización pueden prepararse polimetacrilatos, y en los reactores para reacciones orgánicas pueden hacerse reaccionar los monómeros puros, aquí obtenidos, para formar compuestos orgánicos adicionales. A la instalación de tratamiento ulterior o las instalaciones de tratamiento ulterior 80 les sigue un confectionamiento 90. En tanto que en el caso de los productos de tratamiento ulterior se trate de polímeros del ácido metacrílico o ésteres del ácido metacrílico, en particular metacrilato de metilo, éstos se continúan tratando para formar fibras, masas de moldeo, en particular granulados, láminas, placas, piezas de automóviles y otros cuerpos moldeados mediante aparatos adecuados tales como extrusoras, extrusoras por soplado, aparatos de colada por inyección, hileras y similares. Además, la asociación de instalaciones 1 contiene, en muchos casos, una instalación de ácido sulfúrico 100. En este caso, entran en consideración básicamente todas las instalaciones de ácido sulfúrico que son consideradas adecuadas para ello por el experto en la materia. Por ejemplo, a este respecto se remite a la obra "Integrated Pollution Prevention and Control – Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia Acids and Fertilizers" en el capítulo 4, página 89 y siguientes, adquirible a través de la Comisión Europea. La instalación de ácido sulfúrico 100 está unida con una serie de otras instalaciones. Así, la preparación de acetona 20 es abastecida con ácido sulfúrico concentrado a través de una tubería de ácido sulfúrico 2. Además, existe otra tubería de ácido sulfúrico 3 entre la instalación de ácido sulfúrico 100 y la amidación 40. Este ácido sulfúrico diluido, designado también como "ácido consumido" procedente de la esterificación 50 (hidrólisis 50a) es transferido a la instalación de ácido sulfúrico 100 a través de las tuberías para ácido sulfúrico 4 o bien 5 consumido. En la instalación de ácido sulfúrico 100, el ácido sulfúrico diluido puede ser tratado. El tratamiento del ácido sulfúrico diluido puede tener lugar, por ejemplo, como se describe en los documentos WO 02/23088 A1 o WO 02/23089 A1. En general, las instalaciones están realizadas de materiales habituales para el experto en la materia y que resultan adecuadas para las respectivas solicitudes. La mayoría de las veces se trata en este caso de acero fino, el cual debe poseer, en particular, una resistencia especial frente a los ácidos. Las zonas de las instalaciones que son accionadas con ácido sulfúrico y, en particular, con ácido sulfúrico concentrado, están revestidas y protegidas, además de ello, con materiales cerámicos o materiales sintéticos. Además, el ácido metacrílico obtenido en la instalación de ácido metacrílico 50a puede ser aportado a la purificación previa 60 a través de una tubería de ácido metacrílico 6. Además, se ha acreditado en la preparación de acetona 20 agregar a la amidación 40, a la esterificación 50, a la hidrólisis 50a, a la purificación previa 60 y también a la purificación final 70 un estabilizador caracterizado con "S".

En la preparación de acetona 20 representada en la Figura 2, se habilita la acetona en un recipiente de acetona 21 y el ácido cianhídrico en un recipiente de ácido cianhídrico 22. El recipiente de acetona 21 presenta una torre de lavado 23 que en su zona superior presenta uno o varios elementos de refrigeración 24. En la torre de lavado 23 desemboca una serie de tuberías de gas de escape 25 que proceden de diferentes instalaciones de la asociación de instalaciones 1. En un reactor de bucle 26, la acetona es alimentada a través de la tubería de alimentación de acetona 27, y el ácido cianhídrico es alimentado a través de la tubería de alimentación de ácido cianhídrico 28. Aguas abajo de la tubería de alimentación de ácido cianhídrico 28 se encuentra una bomba 29, seguida de nuevo de una alimentación de catalizador 210, a la que le sigue un mezclador estático 211. Después de

ello, se une un intercambiador de calor 212 que presenta una serie de resistencias de flujo 213 y al menos una tubería de refrigeración 214. En el reactor de bucle 26, la mezcla de reacción, consistente en acetona, ácido cianhídrico y catalizador, es conducida en circuito en una parte considerable, lo cual está representado por líneas gruesas. A partir del intercambiador de calor 212, la mezcla de reacción es conducida, a través de las resistencias de flujo a lo largo de las tuberías de refrigeración 214, y una parte de la corriente de circulación es conducida a otro intercambiador de calor 215 al que se une un recipiente colector 216 en el que se encuentra una tobera 217 como parte de un circuito de refrigeración 218 con un intercambiador de calor 219, con lo que el producto de reacción se mantiene, por una parte, en movimiento, y por otra parte, frío. A través de una tubería de evacuación 220 que se une al recipiente colector 216 está conectado un recipiente estabilizador 221 en el que desemboca una tubería de alimentación de ácido sulfúrico 222 y del que se conduce al tratamiento de acetonacianhidrina 30, la acetonacianhidrina bruta a través de la tubería de evacuación 223.

En la Figura 3, la tubería de evacuación 223 procedente de la preparación la cianhidrina 20, desemboca en un intercambiador de calor 31 en el que se calienta la corriente procedente de la preparación de ciano 20. Al intercambiador de calor 31 se une una tubería de alimentación de vapores 32 que desemboca en la zona superior, preferiblemente la zona de cabeza de una columna 33. La columna 33 presenta una pluralidad de empaquetamientos 34 que, la mayoría de las veces, están realizados en forma de platos. En la zona inferior de la columna 33 se encuentra el fondo de la columna 35 del que conduce una tubería de evacuación del fondo 36 al intercambiador de calor 31 y calienta a las corrientes conducidas a través de la tubería de evacuación 233 al intercambiador de calor 31. Al intercambiador de calor 31 se une una conducción de producto puro 37 que sigue aguas abajo a la amidación 40. En la zona de cabeza de la columna 33 se encuentra una tubería de evacuación de la cabeza 38, que desemboca en un intercambiador de calor 39 al que se une una bomba de vacío 310 que, de nuevo, desemboca en un intercambiador de calor 311. Tanto el intercambiador de calor 39 como también el intercambiador de calor 311 están unidos a través de tuberías con un recipiente refrigerador 312 al que se une un retorno 313 que está unido con el reactor de bucle 26 en la preparación de acetonacianhidrina 20.

La amidación 40 representada en la Fig. 4 presenta, primeramente, una alimentación de acetonacianhidrina 41 y una alimentación de ácido sulfúrico 42, que desembocan en un reactor de bucle 43. La alimentación de acetonacianhidrina 41, unida con el tratamiento de acetonacianhidrina 30, desemboca en el circuito del reactor de bucle 43 detrás de una bomba 44 y delante de un mezclador 45. Delante de esta bomba 44 desemboca la alimentación de ácido sulfúrico 42. Aguas abajo del mezclador 45 sigue un intercambiador de calor 46 el cual, de nuevo, desemboca en un separador de gas 47 del que parte una tubería de evacuación de gas 48 y una tubería de alimentación 49 a otro reactor de bucle 410. El otro reactor de bucle 410 o un tercero está constituido de forma equiparable al primer reactor de bucle 43. Del reactor de bucle 410 adicional parte una tubería de alimentación 411 a un intercambiador de calor 412, al que le sigue un separador de gas 413, del que parte un conducto de evacuación de gas 414 y un conducto de amida 415 que conduce a la esterificación/saponificación 50 /instalación de MAS 50a.

La Figura 5 muestra la esterificación 50, en la que una tubería de disolvente 51 que conduce agua y disolventes orgánicos, y una tubería de amida 52 unida con la amidación 40 desembocan en una caldera 53 que es caldeable mediante una calefacción de caldera 54. En la caldera 53 desemboca, además, una tubería de alcohol 55 dibujada con líneas discontinuas. La tubería de alcohol 55 desemboca tanto en la zona superior como también en la zona inferior de la caldera 53. A través de una tubería de vapores de éster 56, representada con puntos y líneas, la primera caldera 53 está unida con otra caldera 53' que presenta otra calefacción de caldera 54'. También esta otra caldera 53' está unida tanto por abajo como también por arriba con la tubería de alcohol 55. A la zona superior de la caldera 53' se une la tubería de vapores de éster 56 que desemboca en un fondo 57 de una columna 58. Además, en la zona superior de la caldera 53' se encuentra una tubería para ácido sulfúrico 59 diluido. Una unidad de caldera 510, enmarcada en una elipse de puntos, se forma a partir de una caldera caldeable 53 y 54 con tubería de alcohol 55 y tubería de vapores de éster 56. Pueden seguir sucesivamente a modo de cascada una, dos o más unidades de caldera de este tipo, estando cada una de estas unidades de caldera 510 unida a través de la tubería de vapores de éster 56 con el fondo 57 de la columna 58. Desde el fondo 57 de la columna 58 conduce, además, una tubería de productos de difícil ebullición 511 hacia la caldera 53 con el fin de aportar de nuevo a la esterificación agua y disolventes orgánicos. En la zona superior, preferiblemente la cabeza, de la columna 58 se une, a través de una tubería adecuada, un primer intercambiador de calor 512, seguido de otro separador de fases 513. Tanto en la cabeza de la columna 58 como también en el primer intercambiador de calor 512 pueden estar

previstos una primera alimentación de estabilizador 514 (el estabilizador está caracterizado con "S"), así como otra alimentación de estabilizador 515, con el fin de aportar un inhibidor o bien estabilizador que impida una polimerización indeseada. Al otro separador de fases 513 se une una lavadora 516, de cuya zona inferior parte una tubería de disolvente 517 que desemboca en la tubería de disolvente 51 a través de un intercambiador de calor 521. De la zona superior de la lavadora 516 parte una tubería de éster bruto que desemboca en el tratamiento de éster 60. La tubería de ácido consumido 59, que parte de la zona superior de la caldera 53' o bien de la caldera de última unidad de caldera 510, desemboca en un recipiente de flotación 519 para la separación de los sólidos o bien de los componentes no solubles en el ácido consumido. Del recipiente de flotación 519 parte una tubería de evacuación de ácido consumido 520 a la instalación de ácido sulfúrico 100, así como una tubería de vapores de bajo punto de ebullición 522 que conduce los componentes de bajo punto de ebullición para el tratamiento ulterior y el retorno a la esterificación.

El tratamiento de éster mostrado en la Figura 6 se une, a través de una tubería de éster bruto 61, a la esterificación 50, en donde la tubería de alimentación de éster bruto 61 desemboca en la zona media de una columna de destilación en vacío 62. Esta columna 62 presenta estructuras internas 63 de la columna y una calefacción del fondo 64 dispuesta en la zona inferior de la columna 62. De la zona inferior de la columna 62, que representa el fondo de esta columna, parte una tubería de evacuación de éster 65, que desemboca en la purificación fina de éster 70 y aporta por consiguiente a la purificación fina el éster bruto liberado de productos de fácil ebullición. En la zona superior de la columna 62, la mayoría de las veces en la cabeza, se une a través de una tubería de evacuación, un primer intercambiador de calor 66 y otro o varios intercambiadores de calor 67, a los que les sigue un separador de fases 69. En el separador de fases 69, la corriente 68 y la mezcla que procede del intercambiador de calor 67 se divide en componentes orgánicos y acuosos, uniéndose al separador de fases 69 un retorno 611 en la zona superior, que desemboca en la zona superior de la columna 62. En la zona inferior del separador se encuentra una tubería de evacuación de agua 610 que desemboca en la esterificación 50, con el fin de aportar de nuevo a la esterificación el agua separada. A los intercambiadores de calor 66 y 67 se une, a través de una tubería de baja presión 612, un generador de baja presión 613.

En la Figura 7 desemboca la tubería de evacuación de éster 65 procedente del tratamiento de éster 60 en una columna de destilación 71. Ésta comprende varias estructuras internas 71 de la columna, así como en la zona inferior de la columna de destilación 71, una calefacción del fondo de la columna 73. De la zona de cabeza de la columna de destilación 71 parte una tubería de vapores de éster puro 74 a un primer intercambiador de calor 75, al que le siguen (uno o varios) otros intercambiadores de calor 76 que están unidos con un generador de baja presión 717. La salida del otro intercambiador de calor 76 presenta una tubería de la que, por una parte, desemboca un retorno de éster 77 en la zona superior o bien en la cabeza de la columna de destilación 71. El conducto de retorno de éster 77 presenta una dosificación de estabilizador 79 que está dispuesta en el retorno de éster 77 delante de un mezclador 78. Por otra parte, de la tubería del otro intercambiador de calor 76 parte una tubería de evacuación de éster puro 710. A ésta se une, en una conexión en serie, un intercambiador de calor adicional 711 y otro intercambiador de calor 712. A éste le sigue un recipiente de tamiz molecular 713 que presenta empaquetamientos de tamiz molecular 714. A través del tamiz molecular se continúa purificando, el éster purísimo es transferido a la instalación de tratamiento ulterior 80 a través de la tubería de evacuación de éster purísimo que se une al recipiente de tamiz molecular.

#### EJEMPLOS

Una corriente de metacrilato de metilo de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  se condujo a través de un recipiente de 50 litros con una carga de tamiz molecular de Baylith®, comercialmente adquirible de Kurt Obermeier GmbH & Co. KG, Alemania, de 40 kg a 35°C. La corriente, sólo después de alcanzar la capacidad de adsorción del tamiz molecular, se interrumpió para separar el tamiz molecular. Después de recorrer el tamiz molecular se retiró, en la salida del recipiente, un metacrilato de metilo purísimo, que presentaba una consistencia transparente e incolora. Mediante HPLC se determinó un empobrecimiento significativo de ácido fórmico, ácido metacrílico en el metacrilato de metilo purísimo frente a la corriente de metacrilato de metilo. Después del tiempo de funcionamiento, no se observó deposición de polímeros alguna sobre el tamiz molecular. La polimerización del metacrilato de metilo purísimo no proporcionó, tanto en la polimerización como tampoco en las propiedades del poli(metacrilato de metilo) así obtenido, diferencia alguna con respecto a un metacrilato de metilo purificado mediante destilación habitual, que fue polimerizado bajo condiciones idénticas.

**Lista de símbolos de referencia**

	1	asociación de instalaciones
5	2	tubería de ácido sulfúrico
	3	tubería de ácido sulfúrico adicional
	4	tubería de ácido sulfúrico consumido – éster
	5	tubería de ácido sulfúrico consumido – ácido
	6	tubería de ácido metacrílico
10	20	preparación de acetonacianhidrina
	30	tratamiento de acetonacianhidrina
	40	amidación
	50	esterificación
	50a	hidrólisis
15	60	purificación previa
	70	purificación fina
	80	instalación de tratamiento ulterior
	90	confeccionamiento
	100	instalación de ácido sulfúrico
20	21	recipiente de acetona
	22	recipiente de ácido cianhídrico
	23	torre de lavado
	24	elementos de refrigeración
	25	tuberías de gas de escape
25	26	reactor de bucle
	27	tubería de alimentación de acetona
	28	tubería de alimentación de ácido cianhídrico
	29	bomba
	210	tubería de alimentación de catalizador
30	211	mezclador
	212	intercambiador de calor
	213	resistencia de flujo
	214	tuberías de refrigeración
	215	intercambiador de calor
35	216	recipiente colector
	217	tobera
	218	circuito de refrigeración
	219	intercambiador de calor
	220	tubería de evacuación
40	221	recipiente estabilizador
	222	tubería de alimentación de ácido sulfúrico
	223	tubería de evacuación
	31	intercambiador de calor
	32	tubería de alimentación de vapores
45	33	columna
	34	empaquetamientos
	35	fondo de la columna con intercambiador de calor
	36	tubería de evacuación del fondo
	37	conducción de producto puro
50	38	tubería evacuación de la cabeza
	39	intercambiador de calor
	310	bomba de vacío
	311	intercambiador de calor
	312	recipiente de refrigeración
55	313	retorno

	41	alimentación de acetoniacianhidrina
	42	alimentación de ácido sulfúrico
	43	reactor de bucle
	44	bomba
5	45	mezclador
	46	intercambiador de calor
	47	separador de gas
	48	tubería de evacuación de gas
	49	tubería de alimentación
10	410	reactor de bucle adicional
	411	tubería de alimentación
	412	intercambiador de calor
	413	separador de gas
	414	tubería de evacuación de gas
15	415	tubería de amida
	51	tubería de disolvente
	52	tubería de amida
	53	primera caldera
	54	primera calefacción de caldera
20	53'	caldera adicional
	54'	calefacción de caldera adicional
	55	tubería de alcohol
	56	tubería de vapores de éster
	57	fondo de la columna
25	58	columna
	59	tubería de ácido consumido
	510	unidad de caldera
	511	tubería de productos de difícil ebullición
	512	intercambiador de calor
30	513	separador de fases
	514	alimentación de estabilizador
	515	alimentación de estabilizador adicional
	516	columna de extracción
	517	tubería de disolvente
35	518	tubería de éster bruto
	519	recipiente de flotación
	520	tubería de evacuación de ácido consumido
	521	intercambiador de calor
	522	tubería de productos de bajo punto de ebullición
40	61	tubería de alimentación de éster bruto
	62	columna de destilación en vacío
	63	estructuras internas de la columna
	64	calefacción del fondo
	65	tubería de evacuación de éster
45	66	intercambiador de calor
	67	intercambiador de calor
	68	aportación de agua
	69	separador de fases
	610	tubería de evacuación de agua
50	611	retorno
	612	tubería de baja presión
	613	generador de baja presión
	71	columna de destilación
	72	estructuras internas de la columna
55	73	calefacción del fondo de la columna

	74	tubería de vapores de éster puro
	75	primer intercambiador de calor
	76	intercambiadores de calor adicionales
	77	retorno de éster
5	78	mezclador
	79	aportación dosificada de estabilizador
	710	tubería de evacuación de éster puro
	711	intercambiador de calor adicional
	712	otros intercambiadores de calor
10	713	recipiente de tamiz molecular
	714	empaquetamientos de tamiz molecular
	715	tubería de evacuación de éster purísimo
	716	tubería de productos de difícil ebullición
15	717	generador de baja presión

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un procedimiento para la purificación de un éster alquílico del ácido metacrílico de ácido fórmico y/o ácido metacrílico y/o ácido sulfúrico, que contiene las etapas:
- 5 i. habilitación de un éster alquílico del ácido metacrílico impurificado con ácido fórmico y/o ácido metacrílico y/o ácido sulfúrico;
- ii. adsorción de al menos una parte del ácido fórmico y/o ácido metacrílico y/o ácido sulfúrico a un sólido de purificación que contiene al menos 10% de un compuesto de silicio-oxígeno, obteniendo un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que éster alquílico del ácido metacrílico se destiló para la purificación previa antes de la etapa ii.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el éster alquílico del ácido metacrílico habilitado en la etapa i. contiene al menos una de las impurezas siguientes:
- 15 a. ácido fórmico en una cantidad de como máximo 0,05% en peso;
- b. ácido metacrílico en una cantidad de como máximo 0,1% en peso;
- c. dióxido de azufre en una cantidad de como máximo 0,001% en peso.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene adicionalmente como etapas la regeneración térmica del sólido de purificación, seguido del uso renovado del sólido de purificación regenerado en la etapa ii.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos la etapa ii. tiene lugar de forma continua.
- 25 6.- Un procedimiento para la preparación de un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo que contiene como etapas
- generar un éster alquílico del ácido metacrílico eventualmente pre-purificado;
- 30 - purificar el éster alquílico del ácido metacrílico mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la generación del éster alquílico del ácido metacrílico contiene las etapas
- 35 i. habilitar una acetonaianhidrina;
- ii. poner en contacto la acetonaianhidrina con un ácido inorgánico, obteniendo una metacrilamida;
- iii. poner en contacto la metacrilamida con un alcohol, obteniendo un éster alquílico del ácido metacrílico;
- iv. eventualmente, purificar previamente el éster alquílico del ácido metacrílico.
- 40 8.- Dispositivo para la preparación de ésteres alquílicos del ácido metacrílico que contiene, unidos entre sí de forma conductora de fluidos
- un elemento de la instalación para la preparación de acetonaianhidrina, seguido de;
- un elemento de la instalación para la preparación de metacrilamida, seguido de;
- 45 - un elemento de la instalación para la preparación de éster alquílico del ácido metacrílico, seguido de;
- un elemento de la instalación para la purificación del éster alquílico del ácido metacrílico, seguido de;
- un elemento de la instalación para la polimerización, seguido de;
- un elemento de la instalación para el confeccionamiento,
- en donde el elemento de la instalación para la purificación presenta un recipiente con un sólido de purificación que contiene al menos 10% de un compuesto de silicio-oxígeno.
- 50 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 o dispositivo según la reivindicación 8, en el que una pluralidad de partículas del sólido de purificación están recogidas en un recipiente de purificación, en donde el recipiente de purificación puede ser recorrido por éster alquílico del ácido metacrílico líquido.
- 55 10.- Procedimiento o dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el sólido de purificación

presenta una superficie específica en un intervalo de 400 a 1500 m<sup>2</sup>/g.

- 5 11.- Procedimiento o dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el sólido de purificación presenta un tamaño de poros, determinado según la norma DIN 66135-1, en el intervalo de 0,01 a 2 nm.
- 12.- Procedimiento o dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el sólido de purificación presenta una densidad aparente en el intervalo de 920 a 960 mg/cm<sup>3</sup>.
- 10 13.- Procedimiento o dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos 80% en peso de las partículas del sólido de purificación presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10 mm.
- 14.- Procedimiento o dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la media ponderal del tamaño de partículas se encuentra en un intervalo de 0,5 a 10.
- 15 15.- Procedimiento o dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el sólido de purificación contiene al menos 10% en peso de una zeolita.
- 16.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, en donde el procedimiento tiene lugar en un dispositivo según una de las reivindicaciones 8 a 15.
- 20 17.- Un procedimiento para la preparación de polímeros basados, al menos en parte, en ésteres alquílicos del ácido metacrílico, que incluye las etapas:
- 25 i. preparar un éster alquílico del ácido metacrílico purísimo según un procedimiento según las reivindicaciones 6, 7 ó 16;
- ii. polimerizar el éster alquílico del ácido metacrílico purísimo y, eventualmente, un comonomero, obteniendo un polimerizado;
- iii. tratar el polimerizado obteniendo un polímero.
- 30 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la polimerización tiene lugar mediante polimerización en los radicales.

Fig. 1

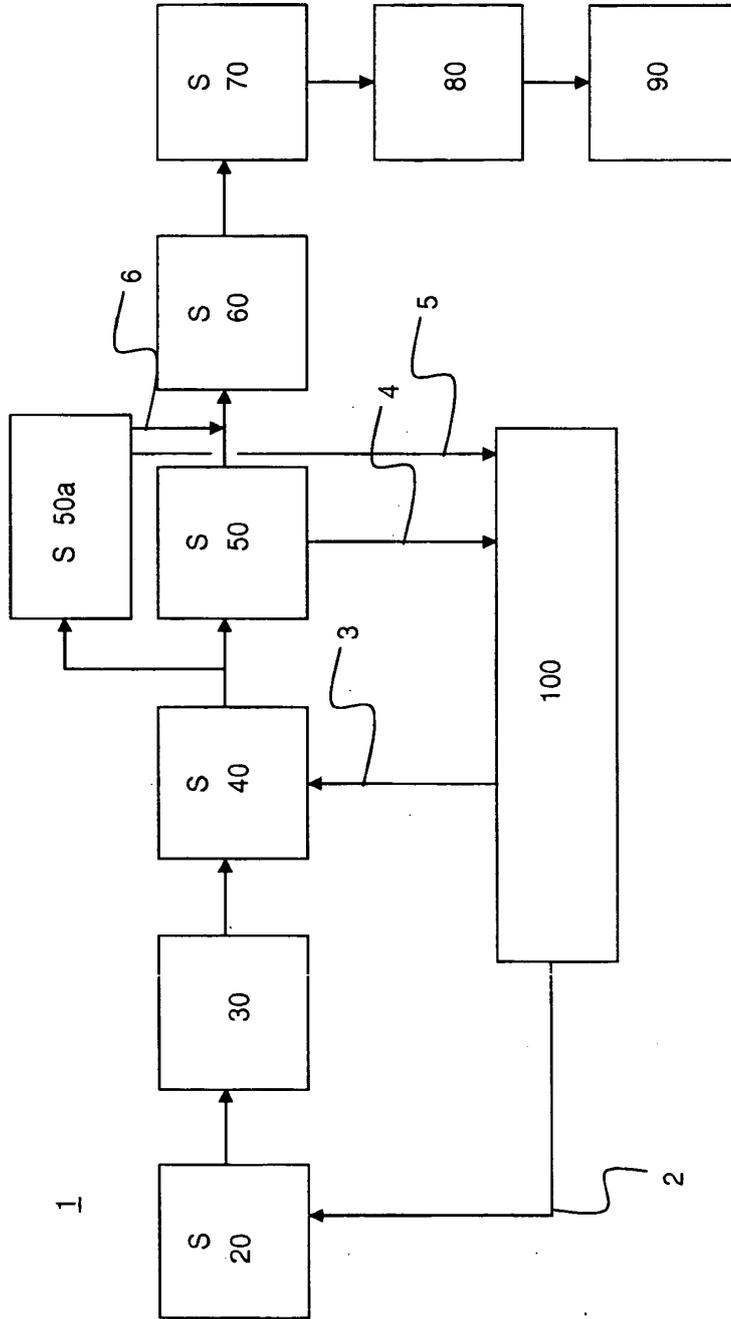


Fig. 2

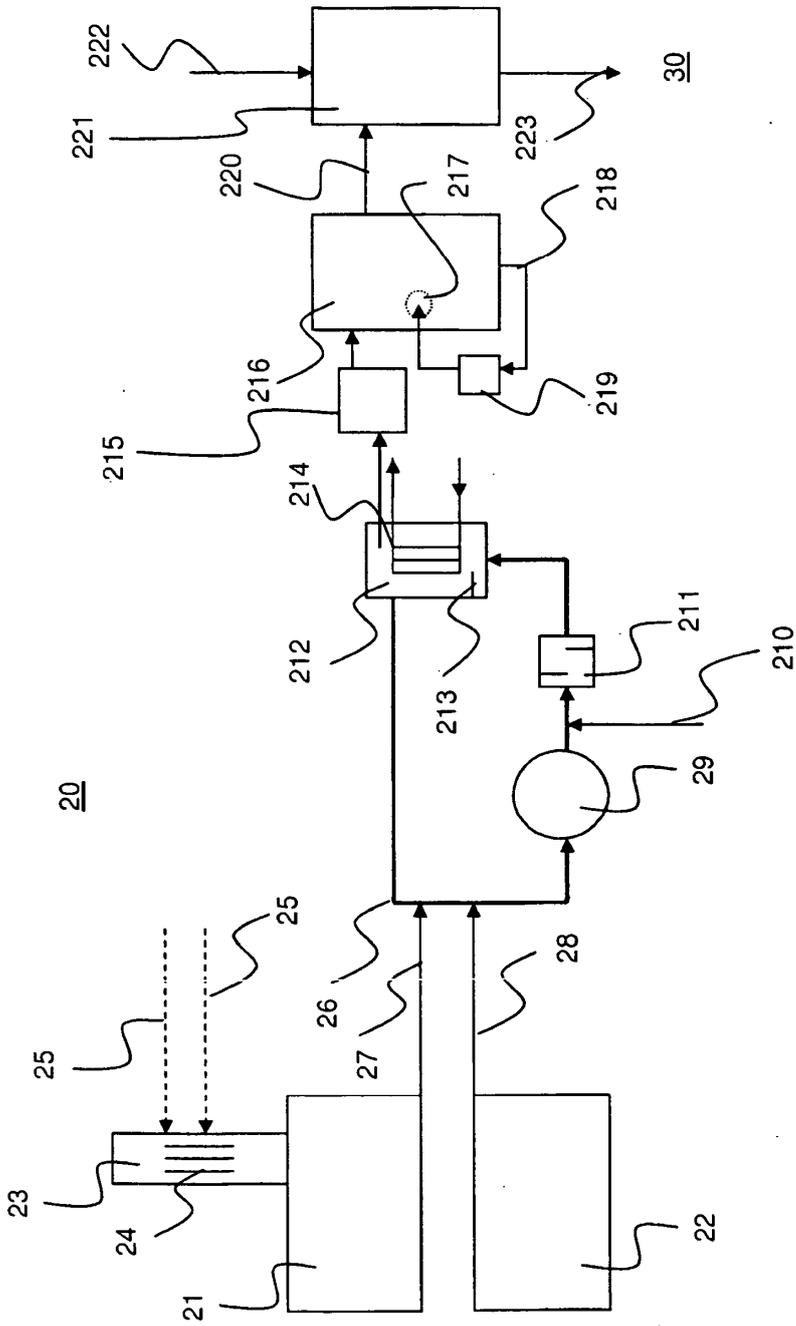


Fig. 3

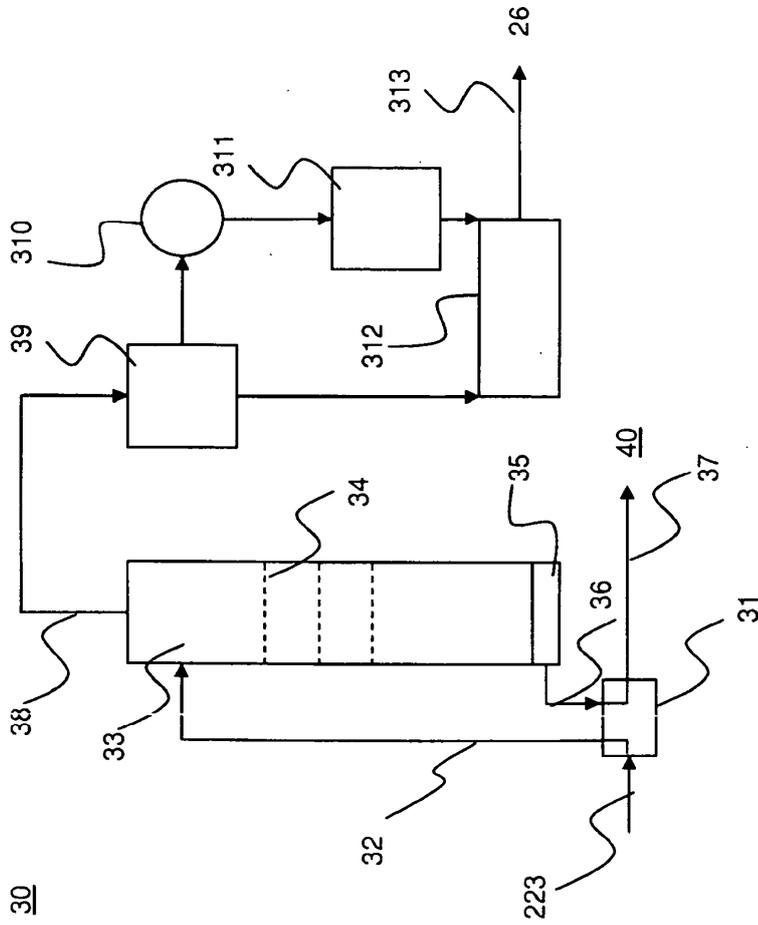


Fig. 4

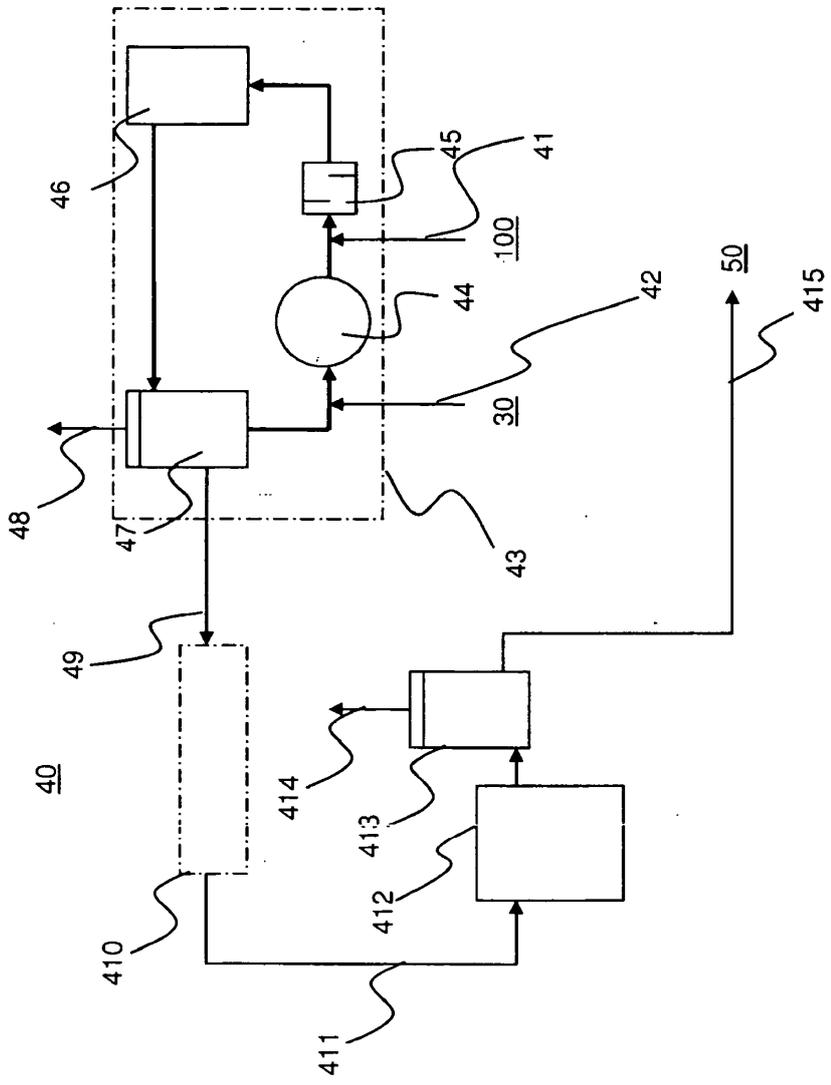




Fig. 6

