

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 522**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 57/045</b>	(2006.01)	<b>C07C 51/42</b>	(2006.01)
<b>C07C 57/05</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/10</b>	(2006.01)
<b>C07C 57/07</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/06</b>	(2006.01)
<b>C07C 67/08</b>	(2006.01)	<b>B01J 8/04</b>	(2006.01)
<b>C07C 69/54</b>	(2006.01)	<b>B01J 23/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 67/03</b>	(2006.01)	<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 41/06</b>	(2006.01)		
<b>C07C 41/42</b>	(2006.01)		
<b>C07C 45/35</b>	(2006.01)		
<b>C07C 51/25</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2007 E 07010475 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 1995231**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo usando metanol reciclado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.03.2014**

73 Titular/es:  
**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)  
KIRSCHENALLEE  
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:  
**BALDUF, TORSTEN DR.**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 446 522 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 preparación de metacrilato de metilo usando metanol reciclado

5 La invención se refiere en general a un procedimiento para la producción de ácido metacrílico, a un procedimiento para la producción de metacrilato de metilo, a un aparato para la producción de ácido metacrílico, a un aparato para la producción de metacrilato de metilo, a un procedimiento llevado a cabo en el aparato, a un procedimiento para la preparación de un polímero que comprende al menos una unidad monomérica de ácido metacrílico, de metacrilato de metilo o de éster de metacrilato, a un procedimiento para la preparación de una composición que comprende al menos uno de ácido metacrílico, de metacrilato de metilo, éster de metacrilato, y/o un polímero.

10 El ácido metacrílico (MAA) y el ácido polimetacrílico (PMAA) son productos industriales importantes con aplicaciones en, por ejemplo, agentes espesantes, agentes de suspensión, floculantes, resinas y materiales absorbentes, entre otras aplicaciones. Una proporción significativa del MAA producido industrialmente se usa, sin embargo, en la producción de sus ésteres, en particular de metacrilato de metilo y polimetacrilato de metilo, así como ésteres especiales para aplicaciones específicas.

15 El propio metacrilato de metilo (MMA) es un producto industrial valioso con una producción mundial actual estimada de 3,3 millones de toneladas métricas por año. Se usa principalmente en la producción de plásticos acrílicos de polimetacrilato de metilo (PMMA). Los materiales de PMMA tienen una transparencia elevada, una estabilidad climatológica y resistencia al rayado, así como son fácilmente moldeados, son ligeros y tienen una elevada resistencia a la ruptura. Se usan, entre otras aplicaciones, en sistemas de automóviles y de transporte, en óptica y en comunicaciones, en tecnología médica y en construcción e iluminación.

20 Otras aplicaciones importantes son en la producción de copolímeros tales como el copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS), que se usa como un modificador para PVC; en pinturas y barnices tales como revestimientos portados por agua, por ejemplo pintura de casas de látex; en adhesivos; y más recientemente en placas que dispersan la luz uniformemente en pantallas de ordenador y de TV de LCD, por ejemplo en pantallas planas, y en lentes de contacto. El metacrilato de metilo también se usa en preparación de piezas moldeadas anticorrosivas de órganos anatómicos, tales como arterias coronarias del corazón.

25 Los derivados especiales de ésteres de metacrilato, por ejemplo de alcoholes alquílicos y arílicos, hidroxialcoholes, polietilenglicoles, derivados de amonio cuaternario y aminoalcoholes, entre otros, tienen aplicaciones, por ejemplo, en lentes de contactos, revestimientos, suministro de fármacos, liberación controlada de sustancias activas, adhesivos, lubricantes, mejoradores del flujo, agentes de compatibilidad para mezclas de polímeros, agentes enlazantes, envasado de alimentos, lacas y compuestos de sellado anticorrosivo libres de PVC para la fabricación de automóviles.

30 En la técnica se conocen diversos procedimientos para preparar metacrilato de metilo, tales como los basados en la hidrólisis de acrilonitrilo o en la reacción de acetileno, monóxido de carbono y un alcohol en presencia de un complejo carbonílico de níquel. También se aplica una ruta de cianohidrina de acetona (ACH), con acetona y cianuro de hidrógeno como materiales de partida. Una desventaja de estas rutas es la toxicidad extremadamente elevada del carbonil níquel y de la cianohidrina de acetona.

Una ruta preferida es la esterificación de ácido metacrílico con metanol.

35 Según un procedimiento industrial ampliamente usado para la preparación de ácido metacrílico, se oxida isobutileno o alcohol butílico terciario (TBA) sobre catalizadores adecuados, primero a metacroleína, y después posteriormente a ácido metacrílico. La metacroleína o el ácido metacrílico se puede esterificar entonces con metanol, en el caso de metacroleína en una reacción de oxiesterificación, para formar metacrilato de metilo.

40 Los denominados procedimientos de oxiesterificación son conocidos, por ejemplo, a partir de los documentos US 4.060.545, US 4.014.925, US 3.925.463, US 3.758.551, US 5.670.702, US 6.107.515, en los que la oxidación de propileno, isobutileno, acroleína o metacroleína, y la esterificación del producto oxidado a un acrilato o metacrilato tienen lugar en el mismo reactor.

45 Las fracciones de C<sub>4</sub> suministradas directamente de craqueadores no comprenden generalmente isobutileno en una pureza suficientemente elevada para el uso directo en la oxidación a metacroleína y/o ácido metacrílico, puesto que contienen, *entre otros*, otros compuestos de C<sub>4</sub> insaturados que también pueden sufrir oxidación para formar productos indeseados que sólo se pueden separar con dificultad de la metacroleína deseada, ácido metacrílico y/o metacrilato de metilo, y de ese modo disminuye la eficiencia del procedimiento global. Además, estos otros compuestos de C<sub>4</sub> insaturados pueden envenenar el catalizador, necesitando una regeneración más frecuente, y de este modo tiempos de parada, o pueden dar como resultado tiempos de vida más cortos del catalizador. Como tal, un efluente de C<sub>4</sub> del craqueador generalmente no es así adecuado para la oxidación directa a metacroleína, ácido metacrílico y/o metacrilato de metilo, y el isobutileno se debe de aislar generalmente a partir de tal fracción de C<sub>4</sub> antes de que se someta a oxidación a metacroleína y/o ácido metacrílico. Sin embargo, la separación de isobutileno de los otros compuestos de C<sub>4</sub>, por ejemplo mediante destilación, es difícil y no eficiente. Un método eficiente conocido en la técnica anterior para separar isobutileno de otros compuestos de C<sub>4</sub> saturados y no saturados en la

5 fracción de C<sub>4</sub> del craqueador es hacer reaccionar isobutileno con metanol para formar metil *terc*-butil éter (MTBE), que es él mismo un producto valioso, con uso, por ejemplo, como un agente contra la detonación. La reacción para formar MTBE es muy selectiva para isobutileno, facilitando así una separación de los otros compuestos de C<sub>4</sub>. MTBE se craquea nuevamente entonces ("se disocia") para dar isobutileno y metanol. El isobutileno también se puede obtener de la disociación de etil *terc*-butil éter (ETBE) para dar principalmente isobutileno y etanol, junto con productos secundarios.

Un objeto de la presente invención fue superar al menos parcialmente algunos de los problemas asociados con la técnica anterior.

10 Otro objeto fue proporcionar un procedimiento económico y flexible para producir ácido metacrílico, metacrilato de metilo y otros ésteres del mismo, a partir de una materia prima de C<sub>4</sub> que comprende isobutileno y/o TBA.

Un objeto adicional fue proporcionar un procedimiento para producir ácido metacrílico y sus ésteres, incluyendo metacrilato de metilo, en el que los agentes reaccionantes se pueden reciclar en un grado tan elevado como sea posible, en particular para permitir el uso eficiente y económico de fuentes, sin afectar desventajosamente el rendimiento y/o calidad de los productos.

15 Un objeto particular fue evitar el uso de sustancias químicas muy tóxicas en la producción de metacrilato de metilo.

Una contribución a la solución de al menos uno de los problemas anteriores se realiza mediante la materia objeto de las reivindicaciones que forman la categoría. Las sub-reivindicaciones dependientes de las reivindicaciones que forman la categoría describen realizaciones preferidas según la invención.

20 Una contribución a la solución de los objetos anteriores se realiza mediante un procedimiento según la presente invención para la preparación de ácido metacrílico, que comprende las etapas:

a) proporcionar una composición de alimentación que comprende al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> seleccionado de isobutileno y butanol terciario;

b) proporcionar metanol;

25 c) someter el al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y el metanol a una primera zona de reacción catalítica para obtener una fase de reacción que comprende metil *terc*-butil éter;

d) separar al menos una primera parte del metanol de la fase de reacción para obtener una primera fase de metanol y una fase de reacción sin metanol;

e) someter al menos una de la fase de reacción y la fase de reacción sin metanol a una segunda zona de reacción catalítica para obtener una fase de disociación que comprende isobutileno y metanol;

30 f) opcionalmente separar al menos una primera parte de isobutileno procedente de la fase de disociación para obtener una primera fase de isobutileno y una fase de disociación sin isobutileno;

g) someter opcionalmente al menos una de la fase de disociación y la primera fase de isobutileno a una primera zona de purificación;

35 h) someter al menos una de la fase de disociación opcionalmente purificada y la primera fase de isobutileno opcionalmente purificada a una tercera zona de reacción catalítica para obtener una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico;

i) someter opcionalmente la fase de oxidación a una segunda zona de purificación.

Una contribución a la solución de los objetos anteriores se realiza mediante un procedimiento según la presente invención para la preparación de metacrilato de metilo, que comprende las etapas:

40 a) proporcionar una composición de alimentación que comprende al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> seleccionado de isobutileno y butanol terciario;

b) proporcionar metanol;

c) someter el al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y el metanol a una primera zona de reacción catalítica para obtener una fase de reacción que comprende metil *terc*-butil éter;

45 d) separar al menos una primera parte del metanol de la fase de reacción para obtener una primera fase de metanol y una fase de reacción sin metanol;

e) someter al menos una de la fase de reacción y la fase de reacción sin metanol a una segunda zona de reacción catalítica para obtener una fase de disociación que comprende isobutileno y metanol;

f) opcionalmente separar al menos una primera parte de isobutileno de la segunda fase de reacción para obtener una primera fase de isobutileno y una fase de disociación sin isobutileno;

g) someter opcionalmente al menos una de la fase de disociación y la primera fase de isobutileno a una primera zona de purificación;

5 h) someter al menos una de la fase de disociación opcionalmente purificada y la primera fase de isobutileno opcionalmente purificada a una tercera zona de reacción catalítica para obtener una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico;

i) opcionalmente someter la fase de oxidación a una segunda zona de purificación;

10 j) someter la fase de oxidación opcionalmente purificada a una cuarta zona de reacción catalítica para obtener una fase de esterificación que comprende metacrilato de metilo;

k) opcionalmente someter la fase de esterificación a una tercera zona de purificación.

15 El compuesto de alimentación de C<sub>4</sub>, preferiblemente el isobutileno, comprendido en la composición de alimentación proporcionado en la etapa a) del procedimiento según la invención se obtiene preferiblemente a partir de un procedimiento de craqueo, preferiblemente un procedimiento de craqueo térmico o catalítico, preferiblemente de un  
 20 efuente de C<sub>4</sub> a partir de un craqueador, preferiblemente a partir de un efuente de C<sub>4</sub> procedente de un craqueador de vapor o procedente de un craqueador catalítico fluido. Los efluentes de C<sub>4</sub> procedentes del craqueador generalmente comprenden una mezcla de compuestos de C<sub>4</sub> olefínicos tales como butadieno, isobutileno, 1-buteno y 2-buteno, así como butanos isoméricos. El efuente de C<sub>4</sub> del craqueador se somete preferiblemente a al menos una etapa de purificación y/o separación antes de proporcionarlo al procedimiento según la invención. Por ejemplo,  
 25 el efuente de C<sub>4</sub> del craqueador se puede someter a una extracción o una hidrogenación, en particular una extracción selectiva o hidrogenación para eliminar o convertir butadieno. El refinado sin butadieno o libre de butadieno, que resulta de una extracción o hidrogenación de butadieno, se puede usar entonces, por ejemplo, como composición de alimentación en el procedimiento según la invención. La composición de alimentación comprende entonces preferiblemente isobutileno, junto con cantidades variables de otros compuestos de C<sub>4</sub> tales como butanos,  
 30 1-buteno, 2-buteno. La composición de alimentación comprende preferiblemente al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso, todavía más preferiblemente al menos 70% en peso, incluso más preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, más preferiblemente al menos 88% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, aún más preferiblemente al menos 92% en peso, e incluso más preferiblemente al menos 95% en peso de isobutileno,  
 35 basado en la cantidad total de compuestos de C<sub>4</sub> en la composición de alimentación. Una composición de alimentación preferida comprende preferiblemente menos de alrededor de 60% en peso, preferiblemente menos de alrededor de 50% en peso, preferiblemente menos de alrededor de 40% en peso, todavía más preferiblemente menos de alrededor de 30% en peso, incluso más preferiblemente menos de alrededor de 20% en peso, más preferiblemente menos de alrededor de 15% en peso, más preferiblemente menos de alrededor de 12% en peso, más preferiblemente menos de alrededor de 10% en peso, aún más preferiblemente menos de alrededor de 8% en peso, e incluso más preferiblemente menos de alrededor de 5% en peso de compuestos de C<sub>4</sub> distintos de isobutileno, tales como 1-buteno, 2-buteno y butano, basado en la cantidad total de compuestos de C<sub>4</sub> en la composición de alimentación.

40 Tal composición se puede obtener, por ejemplo, directamente como un refinado a partir de la extracción de butadieno mencionado anteriormente, o tras someter al refinado sin butadieno o libre de butadieno a un procedimiento de separación, por ejemplo una extracción, un fraccionamiento, una destilación, preferiblemente un fraccionamiento catalítico, una destilación catalítica o una destilación reactiva, a fin de obtener un producto, preferiblemente un producto de la parte superior en el caso del fraccionamiento o destilación, que comprende isobutileno como  
 45 componente principal junto con cantidades variables de otros compuestos de C<sub>4</sub>, principalmente 1-buteno y 2-buteno. El producto de la parte inferior del procedimiento de separación comprende principalmente 2-buteno, que se puede someter a un procedimiento de isomerización, por ejemplo un procedimiento de metátesis de olefinas con etileno, tal como los disponibles por la compañía ABB Lummus Global con el nombre comercial Olefins Conversion Technology (OCT). Tal procedimiento de isomerización tiene una ventaja adicional al proporcionar una fuente de propileno.

50 Si TBA va a estar comprendido como compuesto de alimentación en la composición de alimentación, aquel se puede obtener comercialmente, se puede preparar a partir de isobutileno y agua, por ejemplo a partir de una fuente de isobutileno como se describe anteriormente, o, como alternativa, se puede obtener a partir de la producción de óxido de propeno vía hidropoxidación como se describe en los documentos US 5424458, US 5436376, US 5274138, Ullmann's Encyclopedia, 5ª Edición, Vol. A4, p. 492, y referencias citadas allí.

55 En la etapa b) del procedimiento según la invención, se proporciona metanol. Al menos una parte, o todo, el metanol se puede proporcionar a partir de una fuente comercial de metanol, esto es, metanol que se introduce en primer lugar en el procedimiento según la invención en esta etapa. Al menos una parte, o todo, el metanol proporcionado en la etapa b) también se puede reciclar a la etapa b) procedente de una o más etapas del procedimiento del

procedimiento según la invención, por ejemplo como al menos una fase de metanol separada de la fase de reacción en la etapa d), etapa f) o etapa k) del procedimiento según la invención. Se prefiere que al menos una parte del metanol proporcionado se haya separado en la etapa f) del procedimiento según la invención.

5 En el procedimiento según la invención, se prefiere que en la etapa b) el metanol se proporcione en un exceso molar, preferiblemente un exceso molar estequiométrico, en comparación con el al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub>, preferiblemente en una relación molar de metanol:compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> de 10:1 a 1:1, preferiblemente 9:1 a 1:1, más preferiblemente 8:1 a 1:1, más preferiblemente 7:1 a 1:1, aún más preferiblemente 6:1 a 1:1, más preferiblemente 5:1 a 1:1, incluso más preferiblemente 4:1 a 1:1, más preferiblemente 3:1 a 1:1, más preferiblemente 2:1 a 1:1, más preferiblemente 1,5:1 a 1:1, más preferiblemente 1,3:1 a 1:1, incluso más preferiblemente 1,1:1 a 1:1, todavía más preferiblemente 1,05:1 a 1:1 e incluso más preferiblemente 1,03:1 a 1:1, basado en el número de moles de compuesto de alimentación de C<sub>4</sub>. Se prefiere un exceso molar de metanol a fin de incrementar la conversión del al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> a MTBE en la primera zona de reacción catalítica. Un mayor exceso da como resultado la formación incrementada del azeótropo de MTBE-metanol.

15 En la etapa c) del procedimiento según la invención, el al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y el metanol se someten a la primera zona de reacción catalítica para obtener una fase de reacción que comprende MTBE. Las condiciones de reacción ejemplares, incluyendo catalizadores adecuados, temperaturas y presiones para la eterificación de isobutileno con metanol para formar MTBE se describen, por ejemplo, en A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, París, 1989, p. 212-213, así como en los documentos US 4.665.237, US 4.774.365, US 4.299.999, US 4.806.695, US 4.906.788, US 5.576.464, US 4.570.026 y US 5.336.841, entre otros. Las condiciones de reacción ejemplares, incluyendo catalizadores adecuados, temperaturas y presiones para la eterificación de TBA con metanol para formar MTBE se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1 149 814 A1, WO 04/018393 A1, WO 04/052809 A1, US 5.563.301, US 5.243.091, US 6.063.966, US 5.856.588, US 5.576.464, entre otros.

25 El efluente procedente de la primera zona de reacción catalítica se somete preferiblemente a una purificación y/o una separación, por ejemplo al menos uno de una destilación, una extracción, una adsorción, una absorción, una cromatografía, un lavado, o similar, preferiblemente a al menos una de una destilación y una extracción, preferiblemente a una destilación.

30 En la etapa d) del procedimiento según la invención, al menos una primera parte de metanol se separa de la fase de reacción que resulta de someter la composición de alimentación a la primera zona de reacción catalítica, para obtener una primera fase de metanol y una fase de reacción sin metanol. El metanol a separar en esta etapa es metanol sin reaccionar, que surge al menos parcialmente del exceso de metanol proporcionado en la etapa b) del procedimiento según la invención. El metanol presente en la fase de reacción también puede estar presente al menos parcialmente en forma de un azeótropo con MTBE. Según la invención, se prefiere que al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, más preferiblemente al menos 70%, aún más preferiblemente al menos 80%, incluso más preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 92%, aún más preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 97%, incluso más preferiblemente al menos 98%, más preferiblemente al menos 99%, y lo más preferible todo el metanol comprendido en la fase de reacción se separe de la fase de reacción en la etapa d). Los métodos adecuados de separación son conocidos por la persona experta, y comprenden, por ejemplo, destilación, adsorción, absorción, extracción, por ejemplo extracción con agua, separación usando una membrana, pervaporación, separación de fases, destilación azeotrópica y similares. En particular, los métodos adecuados se describen en J.G. Stichlmair, J.R. Fair, "Distillation: Principles and Practice", Wiley-VCH, 2001, (p. 238 para la destilación azeotrópica), H.Z.Kister, "Distillation Design", McGraw-Hill Professional, 1ª edición, 1992 y H.Z.Kister, "Distillation Operation", McGraw-Hill Professional, 1ª edición, 1990, y en el documento DE 10238370, así como en las referencias mencionadas anteriormente con respecto a la preparación de MTBE, en particular en los documentos 35 40 45 US 5.336.841, US 4.665.237, US 4.774.365, US 4.299.999, US 5.243.091.

La primera fase de metanol se puede someter a purificación, por ejemplo para eliminar agua u otros componentes indeseados comprendidos en ella. Los métodos de purificación adecuados son bien conocidos por la persona experta en la técnica, y comprenden, por ejemplo, destilación, rectificación, cromatografía, lavado, extracción, absorción, adsorción, secado y similar.

50 En una realización preferida del procedimiento según la invención, al menos una parte, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, más preferiblemente al menos 70%, incluso más preferiblemente al menos 80%, aún más preferiblemente al menos 85%, más preferiblemente al menos 90%, incluso más preferiblemente al menos 92%, aún más preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 97%, incluso más preferiblemente al menos 98%, más preferiblemente al menos 99%, más preferiblemente todo el metanol comprendido en la primera fase de metanol opcionalmente purificada, basado en el metanol en la primera fase de metanol, se proporciona a la cuarta zona de reacción catalítica. La cantidad de metanol a proporcionar a la cuarta zona de reacción catalítica desde la primera fase de metanol depende de la cantidad de metanol requerida para la esterificación, y de este modo de la cantidad de ácido metacrílico conducido a la cuarta zona de reacción catalítica, así como de la cantidad de metanol presente en la primera fase de metanol.

Es posible según el procedimiento de acuerdo con la invención que el MTBE que surge de la primera zona de reacción catalítica y el MTBE procedente de otra fuente, por ejemplo MTBE comercial, se combinen y se suministre una fase de MTBE combinada a la segunda zona de reacción catalítica para la disociación. El MTBE que surge de la primera zona de reacción catalítica y el MTBE obtenible de una fuente comercial pueden diferir entre sí en su composición exacta, en particular en su composición de impurezas. Este mezclamiento de MTBE puede ser ventajoso, por ejemplo dependiendo de las disponibilidades respectivas y precios de diferentes materias primas tales como efluentes de C<sub>4</sub> del craqueador y sus refinatos, y MTBE.

Si en el procedimiento según la invención el MTBE procedente de una fuente distinta de la primera zona de reacción catalítica se va a proporcionar a la segunda zona de reacción catalítica, la cantidad de metanol en la primera fase de metanol puede no ser suficiente para la esterificación de la cantidad total de ácido metacrílico y/o metacroleína en la cuarta zona de reacción catalítica, si la cantidad total de ácido metacrílico y/o metacroleína se va a someter a la cuarta zona de reacción catalítica. Por lo tanto, puede ser necesario proporcionar adicionalmente metanol procedente de una o más fuentes de metanol adicionales.

En la etapa e) del procedimiento según la invención, al menos una de la fase de reacción y la fase de reacción sin metanol, preferiblemente la fase de reacción sin metanol, preferiblemente la fase de reacción libre de metanol, se somete a una segunda zona de reacción catalítica para obtener una fase de disociación que comprende isobutileno y metanol. Tal disociación de MTBE, preferiblemente la disociación catalítica de MTBE, es bien conocida en la técnica, y se puede producir por cualquier medio adecuado conocido por la persona experta. Los catalizadores y condiciones de reacción adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1.149.814 A1, WO 04/018393 A1, WO 04/052809 A1; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A4, p. 488; V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, agosto de 1981, p. 101-106; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A16, p. 543-550; A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, París, 1989, p. 213 y sig.; US 5.336.841, US 4.570.026, y referencias citadas allí.

A menudo también están presentes otros componentes en la fase de disociación que resultan de la disociación de MTBE, tales como, entre otros, éter dimetílico, alcohol *terc*-butílico, metil sec-butil éter (MSBE) y MTBE sin reaccionar. En consecuencia, en un aspecto preferido del procedimiento según la invención, la fase de disociación se somete a al menos una de separación y purificación antes de ser usada en una etapa subsiguiente del procedimiento. Se prefiere que en una etapa f) opcional del procedimiento, al menos una parte del isobutileno procedente de la fase de disociación se separe para obtener una primera fase de isobutileno y una fase de disociación sin isobutileno. Los procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1.149.814 A1, WO 04/018393 A1, WO 04/052809 A1.

Se prefiere según la invención que la relación de isobutileno a otros hidrocarburos de C<sub>4</sub> se incremente en la primera fase de isobutileno, en comparación con la composición de alimentación. Por una relación incrementada de isobutileno con respecto a otros hidrocarburos de C<sub>4</sub> en la primera fase de isobutileno en comparación con la composición de alimentación se quiere decir que la primera fase de isobutileno está agotada en otros hidrocarburos de C<sub>4</sub>, en particular otros hidrocarburos de C<sub>4</sub> insaturados, en comparación con la composición de alimentación. La primera fase de isobutileno, opcionalmente purificada en la etapa g) del procedimiento según la invención como se describe más abajo, comprende preferiblemente al menos 90% en peso de isobutileno, preferiblemente al menos 91% en peso de isobutileno, más preferiblemente al menos 92% en peso de isobutileno, más preferiblemente al menos 93% en peso de isobutileno, aún más preferiblemente al menos 94% en peso de isobutileno, incluso más preferiblemente al menos 95% en peso de isobutileno, más preferiblemente al menos 96% en peso de isobutileno, aún más preferiblemente al menos 97% en peso de isobutileno, incluso más preferiblemente al menos 98% en peso de isobutileno, más preferiblemente al menos 99% en peso de isobutileno, incluso más preferiblemente al menos 99,5% en peso de isobutileno, aún más preferiblemente al menos 99,7% en peso de isobutileno, más preferiblemente al menos 99,9% en peso de isobutileno, basado en el peso total de los hidrocarburos en la primera fase de isobutileno opcionalmente purificada.

En un aspecto preferido adicional de la etapa f) del procedimiento según la invención, al menos una parte del metanol formado en la etapa e) se separa de la fase de disociación como una segunda fase de metanol. Los procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1.149.814 A1, WO 04/018393 A1 y WO 04/052809 A1. La segunda fase de metanol se puede purificar opcionalmente como se describe anteriormente, y se puede proporcionar a al menos una de las etapas b), c) o j) del procedimiento según la invención, preferiblemente a al menos una de la primera zona de reacción catalítica y de la cuarta zona de reacción catalítica.

En la etapa g) del procedimiento según la invención, al menos una de la fase de disociación y la primera fase de isobutileno, preferiblemente la primera fase de isobutileno, se somete opcionalmente a una primera zona de purificación. Los métodos de purificación adecuados son conocidos por la persona experta en la técnica, y comprenden preferiblemente al menos uno de destilación, extracción, adsorción, absorción, cromatografía o lavado, preferiblemente al menos uno de destilación y extracción, preferiblemente al menos una destilación y al menos una extracción. En esta etapa del procedimiento, se prefiere que al menos uno de metanol y MTBE se separe al menos parcialmente de al menos una de la fase de disociación y la primera fase de isobutileno, preferiblemente de la primera fase de isobutileno. El metanol separado se puede purificar opcionalmente y se puede reciclar al menos

parcialmente a la etapa b), o se puede proporcionar a la cuarta zona de reacción catalítica. El MTBE separado se puede purificar opcionalmente y reciclar al menos parcialmente a la segunda zona de reacción catalítica.

En la etapa h) del procedimiento según la invención, al menos una de la fase de disociación opcionalmente purificada y la primera fase de isobutileno opcionalmente purificada se somete a una tercera zona de reacción catalítica para obtener una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico. De este modo, se prefiere que en la etapa h) del procedimiento según la invención al menos una parte de la fase de isobutileno se someta a oxidación.

En una realización preferida del procedimiento según la invención, la oxidación en la etapa h) tiene lugar en una única etapa de oxidación. Si el procedimiento según la invención comprende una única etapa de oxidación en la etapa h), se prefiere que la fase de oxidación resultante comprenda ácido metacrílico como componente principal.

En otra realización preferida del procedimiento según la invención, la oxidación en la etapa h) tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación separadas, preferiblemente en dos etapas de oxidación separadas. Estas al menos dos etapas de oxidación pueden ser etapas de oxidación en una misma área de la zona de reacción catalítica, por ejemplo si la zona de reacción catalítica está en forma de uno o más reactores, una primera etapa de oxidación puede estar en una primera área de oxidación en un reactor, y una etapa de oxidación posterior puede estar en una área de oxidación posterior aguas abajo del primer área de oxidación en el mismo reactor, o una primera etapa de oxidación puede estar en un primer reactor y una etapa de oxidación posterior puede estar en un reactor posterior. Se prefiere que la primera etapa de oxidación y la etapa de oxidación posterior estén a diferentes temperaturas, y preferiblemente que la primera etapa de oxidación y la etapa de oxidación posterior estén separadas por un área intermedia a una temperatura diferente a la de cualquiera de las etapas de oxidación primera y posterior.

En una realización del procedimiento según la invención, en la que en la etapa b) la oxidación tiene lugar en dos etapas de oxidación separadas, es posible que una o ambas etapas de oxidación sean etapas de oxidación en fase gaseosa o en fase líquida. También es posible que una etapa de oxidación sea una etapa de oxidación en fase gaseosa y la otra etapa de oxidación sea una etapa de oxidación en fase líquida. En un aspecto preferido del procedimiento según la invención, las etapas de oxidación primera y segunda son etapas de oxidación en fase gaseosa. En otro aspecto preferido del procedimiento según la invención, la primera etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase gaseosa, y la segunda etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase líquida. Si la segunda etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase líquida, también es posible que esta segunda etapa de oxidación se combine con la etapa j) en una etapa de oxidación-esterificación combinada en fase líquida.

En una realización del procedimiento según la invención, en la que la oxidación tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación separadas, es posible que tenga lugar una etapa de paralización entre al menos dos de las al menos dos etapas de oxidación separadas. Esta etapa de paralización es preferiblemente una etapa de paralización que permite el aislamiento de metacroleína. Esta realización puede ser particularmente preferida si una etapa de oxidación segunda o posterior es una etapa de oxidación en fase líquida, o si una etapa de oxidación segunda o posterior se combina con la etapa j) en una etapa combinada de oxidación-esterificación en fase líquida. La paralización de este tipo se puede llevar a cabo mediante cualquier método adecuado conocido por la persona experta. Los métodos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento DE 3441207 A1 y en el documento JP 60087241.

A la fase de disociación opcionalmente purificada o a la primera fase de isobutileno opcionalmente purificada, preferiblemente a la primera fase de isobutileno opcionalmente purificada, se añade preferiblemente, en la etapa h), una fuente de oxígeno, fuente la cual no está limitada, y que puede ser cualquier fuente de oxígeno (O<sub>2</sub>) adecuada, tal como peróxido, oxígeno molecular o gas enriquecido con oxígeno o que comprende oxígeno, con lo que se prefiere aire como fuente de oxígeno por razones económicas. Se entiende aquí que una fuente de O<sub>2</sub> es cualquier compuesto o composición que comprenda o libere O<sub>2</sub>. La cantidad de oxígeno molecular proporcionada como O<sub>2</sub> o como fuente de O<sub>2</sub> es preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 10 moles de O<sub>2</sub> por mol de isobutileno y/o TBA, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 5 moles de O<sub>2</sub> por mol de isobutileno y/o TBA, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles de O<sub>2</sub> por mol de isobutileno y/o TBA, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 2 moles de O<sub>2</sub> por mol de isobutileno y/o TBA. También se puede añadir a la composición de alimentación agua y/o vapor de agua. Si se añade agua y/o vapor de agua a la composición de alimentación, se prefiere que se añada a la composición de alimentación de alrededor de 1 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 15 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 10 moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 8 moles de agua y/o vapor de agua, basado en el número de moles de isobutileno y/o TBA. Puede no preferirse añadir agua y/o vapor de agua a la fase de isobutileno en la etapa h) hasta el grado que TBA está comprendida en ella. Se prefiere adicionalmente que se añada al menos un diluyente a la fase de isobutileno, diluyente el cual puede comprender disolvente inorgánico u orgánico o un gas, preferiblemente al menos un gas diluyente el cual es inerte en las condiciones de reacción, preferiblemente seleccionado de nitrógeno, argón y dióxido de carbono, con lo que se prefiere como gas diluyente nitrógeno gaseoso y/o dióxido de carbono, preferiblemente dióxido de carbono reciclado de una unidad de combustión catalítica o térmica, preferiblemente de una unidad de combustión catalítica.

En un aspecto del procedimiento según la invención que comprende una oxidación de dos etapas, se prefiere que en una primera etapa de oxidación la cantidad de O<sub>2</sub> proporcionada sea preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 5 moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 2 moles de O<sub>2</sub> por mol de isobutileno y/o TBA, y una cantidad preferida de agua y/o vapor de agua está en el intervalo de 0 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de 0 a alrededor de 10 moles, más preferiblemente de 0 a alrededor de 5 moles de H<sub>2</sub>O por mol de isobutileno y/o TBA, con lo que se prefiere una relación molar O<sub>2</sub>:isobutileno y/o TBA:agua y/o vapor de agua de alrededor de 2:1:1. En la segunda etapa de oxidación, la cantidad de O<sub>2</sub> proporcionada es preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 5 moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles de O<sub>2</sub> por mol de isobutileno y/o TBA, y una cantidad preferida de agua y/o vapor de agua está en el intervalo de alrededor de 1 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 10 moles, más preferiblemente de alrededor de 2 a alrededor de 8 moles de H<sub>2</sub>O por mol de isobutileno y/o TBA, con lo que una relación molar preferida de O<sub>2</sub>:isobutileno y/o TBA:agua y/o vapor de agua en una segunda etapa de oxidación está en el intervalo de alrededor de 2:1:2-6, preferiblemente en el intervalo de alrededor de 2:1:3-5, basado en el número de moles de isobutileno y/o TBA comprendido en la fase de isobutileno.

Si la etapa h) del procedimiento según la invención tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación separadas, se prefiere que el producto principal de una primera etapa de oxidación sea metacroleína, y el producto principal de una etapa de oxidación posterior sea ácido metacrílico. Preferiblemente se añade un inhibidor de la polimerización a ácido metacrílico, de manera que la manipulación de ácido metacrílico en al menos una etapa del procedimiento, en particular en cualquier etapa del procedimiento que tenga lugar a mayor temperatura, tenga lugar preferiblemente en presencia de un inhibidor de la polimerización.

La fase de oxidación que sale de la zona de reacción catalítica se somete preferiblemente a al menos una de paralización y/o purificación para aislar ácido metacrílico y para eliminar compuestos sin reaccionar y/o metacroleína y/o productos secundarios indeseados que surgen de la reacción o reacciones en la zona de reacción catalítica.

En la etapa i) del procedimiento según la invención, la fase de oxidación se puede someter a una segunda zona de purificación, preferiblemente una zona de purificación para ácido metacrílico. La purificación en la etapa i) se puede llevar a cabo por cualquier medio de purificación adecuado conocido por la persona experta, tal como mediante destilación, cristalización, extracción, absorción o precipitación, preferiblemente mediante cristalización. Tales técnicas de purificación son bien conocidas en la técnica, por ejemplo en los documentos JP 01193240, JP 01242547, JP 01006233, DE 10039025 A1, US 2003/0175159, DE 10036881 A1, EP 297445 A2, US 6.596.901 B1, US 6.646.161 B1, US 5.248.819, US 4.618.709 B1, y referencias citadas allí.

Si la etapa h) se produce al menos parcialmente en la fase gaseosa, se prefiere que se lleve a cabo una etapa de paralización como se describe anteriormente antes de una purificación de la fase de oxidación.

Una paralización se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de paralización adecuado conocido por la persona experta, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente DE 2136396, EP 297445 A2, EP 297788 A2, JP 01193240, JP 01242547, JP 01006233, US 2001/0007043 A1, US 6.596.901 B1, US 4.956.493, US 4.618.709 B1, US 5.248.819. Los agentes de paralización preferidos son agua y disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, o mezclas de al menos dos de los mismos, con lo que los disolventes orgánicos preferidos tienen una presión de vapor relativamente baja en las condiciones de paralización, tales como heptano, tolueno o xileno.

Se prefiere que, en una etapa de paralización y/o en una etapa de purificación, se separe metacroleína. La metacroleína separada se puede reciclar a la zona de reacción catalítica, con lo que, si la zona de reacción catalítica comprende más de una etapa de oxidación, la metacroleína separada se recicla preferiblemente a una etapa de oxidación posterior, preferiblemente a la segunda etapa de oxidación de la zona de reacción catalítica que comprende dos etapas de oxidación. De esta manera, la metacroleína separada se puede someter adicionalmente a oxidación, conduciendo de ese modo a una eficiencia incrementada del procedimiento global y a mayores rendimientos de ácido metacrílico y metacrilato de metilo.

El ácido metacrílico producido en las etapas a) a i) anteriores se puede recoger al menos parcialmente, o se puede conducir hacia reacciones o procedimientos posteriores. Preferiblemente se añade al ácido metacrílico al menos un inhibidor de la polimerización. Los rendimientos típicos de ácido metacrílico obtenibles mediante el procedimiento según la invención están en el intervalo de alrededor de 50% a alrededor de 80%, basado en isobutileno y/o TBA en la fase sometida a la oxidación, con lo que generalmente se obtienen rendimientos de alrededor de 55% a alrededor de 75%.

En la etapa j) del procedimiento según la invención para la preparación de metacrilato de metilo, la fase de oxidación generalmente de forma opcional pero en algunos casos necesariamente paralizada y/o purificada se somete a una cuarta zona de reacción catalítica para obtener una fase de esterificación que comprende metacrilato de metilo.



También se proporciona metanol a la cuarta zona de reacción catalítica según el procedimiento según la invención, preferiblemente en exceso, por ejemplo un exceso de alrededor de 0,5 a alrededor de 10% en moles, preferiblemente de alrededor de 0,6 a alrededor de 5% en moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 2% en moles, basado en la cantidad de fase de oxidación sometida a la cuarta zona de reacción catalítica, preferiblemente basado en el número de moles de ácido metacrílico y/o metacroleína sometidos a la cuarta zona de reacción catalítica. Según la invención, se prefiere que el metanol sea metanol que se ha separado, en la etapa d) del procedimiento según la invención, de la fase de reacción que resulta de la primera zona de reacción catalítica. También es posible añadir metanol desde otra fuente, con lo que se prefiere combinar este metanol con al menos una parte del metanol separado en la etapa d) del procedimiento según la invención. Otras fuentes posibles de metanol son metanol separado en otras etapas del procedimiento según la invención, por ejemplo de la etapa f) o etapa k), así como metanol comercialmente obtenible. Se prefiere la adición de metanol procedente de otra fuente si la cantidad de metanol separada en la etapa d) del procedimiento según la invención es menor que la cantidad deseada para completar tanto como sea posible una esterificación en la etapa j) del procedimiento según la invención.

El medio para llevar a cabo la esterificación en la etapa j) del procedimiento según la invención no está particularmente limitado. La esterificación se puede llevar a cabo, por ejemplo, como se describe en los documentos US 6.469.292, JP 1249743, EP 1254887 A1, US 4.748.268, US 4.474.981, US 4.956.493 o US 4.464.229. La esterificación está catalizada preferiblemente por un catalizador ácido o por un catalizador que comprende grupos ácidos, preferiblemente por un catalizador en estado sólido que comprende grupos ácidos. También es posible una oxierificación, por ejemplo como se describe en la bibliografía citada anteriormente. La esterificación o la oxierificación tiene lugar preferiblemente en presencia de un inhibidor de la polimerización, para evitar la polimerización del ácido metacrílico y/o metacrilato de metilo.

En la etapa k) del procedimiento según la invención para la preparación de metacrilato de metilo, la fase de esterificación se somete opcionalmente a una tercera zona de purificación. En la etapa k), preferiblemente el metacrilato de metilo se separa de otros componentes de la fase de esterificación, tales como metanol sin reaccionar y/o ácido metacrílico y otras impurezas. Los métodos de purificación adecuados son conocidos por la persona experta en la técnica, y comprenden preferiblemente al menos uno de destilación, cristalización, extracción, cromatografía o lavado, más preferiblemente al menos un dispositivo de destilación. El metanol y/o ácido acrílico separado se puede reciclar hacia otras etapas de reacción, o a la etapa de esterificación, opcionalmente tras la purificación. El metanol se recicla preferiblemente hacia al menos una de las etapas b), c), f) y j).

En los procedimientos según la invención, se prefiere que al menos la etapa h), preferiblemente al menos una, más preferiblemente ambas etapas de oxidación de una oxidación de dos etapas en la etapa h), ocurra al menos parcialmente en la fase gaseosa. También es posible que otras etapas del procedimiento ocurran al menos parcialmente en la fase gaseosa, con lo que preferiblemente al menos una de las etapas c), e) y j) también ocurren al menos parcialmente en la fase gaseosa. También es concebible que al menos una o incluso todas las etapas del procedimiento ocurran al menos parcialmente en fase líquida. De este modo, es posible que todas las etapas ocurran al menos parcialmente en fase líquida, que todas las etapas ocurran al menos parcialmente en la fase gaseosa, o que al menos una etapa ocurra al menos parcialmente en la fase líquida y la etapa o etapas que quedan ocurran al menos parcialmente en la fase gaseosa. Si la etapa j) se combina con una segunda etapa de oxidación de la etapa h) en una etapa de oxidación-esterificación, se prefiere que la etapa de oxidación-esterificación ocurra en fase líquida, y, en consecuencia, que la segunda etapa de oxidación ocurra igualmente en fase líquida.

Una contribución adicional para resolver los problemas anteriores se hace mediante un aparato para la producción de ácido metacrílico, que comprende

i) al menos un suministro para al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y al menos un suministro para metanol, estando cada suministro en comunicación fluida con

ii) una primera zona de reacción catalítica para la conversión al menos parcial de la composición de alimentación en MTBE; en comunicación fluida con

iii) al menos una primera unidad de separación para la separación de metanol a partir del efluente de la primera zona de reacción catalítica; en comunicación fluida con

iv) una unidad de mezclamiento; en comunicación fluida con

v) una segunda zona de reacción catalítica para la disociación al menos parcial de MTBE; en comunicación fluida con

vi) al menos una segunda unidad de separación para la separación de una primera fase de isobutileno a partir del efluente de la segunda zona de reacción catalítica; en comunicación fluida con

vii) una tercera zona de reacción catalítica para la oxidación al menos parcial de la primera fase de isobutileno hasta una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico.

Una contribución adicional para resolver los problemas anteriores se hace mediante un aparato para la producción de metacrilato de metilo, que comprende

- i) al menos un suministro para al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y al menos un suministro para metanol, estando cada suministro en comunicación fluida con
- 5 ii) una primera zona de reacción catalítica para la conversión al menos parcial de la composición de alimentación en MTBE; en comunicación fluida con
- iii) al menos una primera unidad de separación para la separación de metanol a partir del efluente de la primera zona de reacción catalítica; en comunicación fluida con
- iv) una unidad de mezclamiento; en comunicación fluida con
- 10 v) una segunda zona de reacción catalítica para la disociación al menos parcial de MTBE; en comunicación fluida con
- vi) al menos una segunda unidad de separación para la separación de una primera fase de isobutileno a partir del efluente de la segunda zona de reacción catalítica; en comunicación fluida con
- 15 vii) una tercera zona de reacción catalítica para la oxidación al menos parcial de la primera fase de isobutileno hasta una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico; en comunicación fluida con
- viii) una cuarta zona de reacción catalítica para la esterificación de al menos un componente de la fase de oxidación; en comunicación fluida con
- ix) un suministro para metanol, en comunicación fluida con la al menos una primera unidad de separación.

20 La expresión "en comunicación fluida" se entiende aquí que significa que un fluido, que puede ser al menos uno de un líquido, un gas, un vapor, un fluido supercrítico o cualquier otro fluido, puede fluir desde un área o componente a otra con la que el primer está en comunicación fluida.

25 Cualquier suministro que esté destinado a suministrar una fase o composición gaseosa se mantiene preferiblemente a una temperatura por encima de la temperatura del punto de rocío del gas a suministrar. Esto se puede lograr, por ejemplo, calentando o aislando térmicamente el suministro.

El al menos un suministro para al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> es preferiblemente al menos un suministro para al menos uno de isobutileno y TBA.

30 Cada suministro puede ser cualquier medio adecuado para suministrar respectivamente al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y metanol a la primera zona de reacción catalítica, por ejemplo un depósito, una tubería, una línea, un tubo, o similar. En particular, el suministro es preferiblemente resistente a la temperatura y/o presión elevada y/o reducida. Se prefiere particularmente una buena resistencia a la temperatura y/o presión si una o más de las reacciones que deberían tener lugar en el aparato según la invención es una reacción en fase gaseosa. El suministro preferiblemente además no es reactivo con ninguno de los componentes de la composición de alimentación, ni con ningún componente o componentes adicionales que se puedan añadir a la composición de alimentación, como se menciona anteriormente en relación con el procedimiento según la invención.

35 En un aspecto preferido del aparato según la invención, el al menos un suministro para el al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> está en comunicación fluida con un craqueador, preferiblemente una salida de C<sub>4</sub> de un craqueador. El craqueador es preferiblemente un craqueador térmico o catalítico, preferiblemente un craqueador de vapor o un craqueador catalítico fluido. Al menos una unidad de purificación y/o separación está situada preferiblemente aguas abajo del craqueador, de manera que el efluente de C<sub>4</sub> del craqueador se pueda purificar al menos parcialmente antes de ser conducido hacia el al menos un suministro para al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub>. La al menos una unidad de purificación y/o separación puede comprender una unidad de extracción o una unidad de hidrogenación, por ejemplo una unidad de extracción o de hidrogenación selectiva que elimina o convierte butadieno. La al menos una unidad de purificación y/o separación comprende preferiblemente además una unidad adecuada para separar un producto que comprende isobutileno como componente principal, opcionalmente junto con cantidades variables de otros compuestos de C<sub>4</sub>, principalmente 1-buteno y 2-buteno. Tal unidad puede ser, por ejemplo, una unidad de extracción, una unidad de fraccionamiento, una unidad de destilación, preferiblemente una unidad de fraccionamiento catalítico, una unidad de destilación catalítica o una unidad de destilación reactiva. Un reactor de isomerización puede estar además en comunicación fluida con la al menos una unidad de purificación y/o separación, preferiblemente un reactor de metátesis de olefinas, tal como los disponibles de la compañía ABB Lummus Global con el nombre comercial Olefins Conversion Technology (OCT). La al menos una unidad de purificación y/o separación también separa preferiblemente una composición que comprende 2-buteno como componente principal, que se suministra al reactor de isomerización, si está presente. Tal reactor de isomerización tiene una ventaja adicional a la hora de proporcionar una fuente de propileno valioso mediante la

conversión de 2-buteno, menos valioso, con etileno en propileno, y la conversión de 1-buteno en 2-buteno.

El aparato según la invención también comprende al menos un suministro para metanol. El suministro de metanol está en comunicación fluida con una fuente de metanol, tal como un depósito de metanol o una fuente de metanol reciclado, con lo que una fuente preferida de metanol reciclado es al menos uno de los componentes del aparato según la invención, en el que el metanol se separa al menos parcialmente.

Cada uno de los suministros anteriores está en comunicación fluida con una primera zona de reacción catalítica para la conversión al menos parcial de la composición de alimentación en MTBE. Los reactores ejemplares y las condiciones de reacción, incluyendo catalizadores, temperaturas y presiones adecuados para la eterificación de isobutileno con metanol para formar MTBE, son conocidos por la persona experta, y se describen en las referencias dadas anteriormente en relación con la descripción de la etapa del procedimiento para la formación de MTBE, por ejemplo en A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, París, 1989, p. 212-213; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Volumen A16, p. 543-550, así como en los documentos US 4.665.237, US 4.774.365, US 4.299.999, US 4.806.695, US 4.906.788, US 5.576.464, US 4.570.026 y US 5.336.841, entre otros. La eterificación de TBA con metanol para formar MTBE se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1.149.814 A1, WO 04/018393 A1, WO 04/052809 A1, US 5.563.301, US 5.243.091, US 6.063.966, US 5.856.588, US 5.576.464, entre otros.

La primera zona de reacción catalítica está preferiblemente en comunicación fluida con al menos una primera unidad de separación para la separación de metanol del efluente de la primera zona de reacción catalítica. La unidad de separación puede comprender cualquier medio adecuado y conocido por la persona experta para separar metanol de los otros componentes comprendidos en el efluente de la primera zona de reacción catalítica. Los ejemplos de medios adecuados son un extractor, un cristizador, una columna, un dispositivo de destilación, un dispositivo de rectificación, una membrana, un dispositivo de pervaporación, un dispositivo de separación de fases, un dispositivo de absorción, un dispositivo de adsorción y un dispositivo de lavado.

La al menos una primera unidad de separación está preferiblemente en comunicación fluida con una unidad de mezclado. La unidad de mezclado comprende al menos dos entradas para MTBE, preferiblemente una primera entrada para MTBE que surge de la primera zona de reacción catalítica, y una segunda entrada para MTBE procedente de otra fuente, por ejemplo para MTBE comercial. En la unidad de mezclado se combina el MTBE que entra vía las entradas primera y segunda. La fase de MTBE combinada se puede suministrar entonces a la segunda zona de reacción catalítica.

La unidad de mezclado está así preferiblemente en comunicación fluida con una segunda zona de reacción catalítica para la disociación al menos parcial de MTBE. Las unidades de disociación y los catalizadores adecuados para la disociación de MTBE son bien conocidos, y forman parte del conocimiento general de la persona experta en la técnica, como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A4, p. 488; V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, agosto de 1981, p. 101-106; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A16, p. 543-550; A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Éditions Technip, París, 1989, p. 213 y sig.; US 5.336.841, US 4.570.026, y referencias citadas allí.

La segunda zona de reacción catalítica está en comunicación fluida con al menos una segunda unidad de separación para la separación de una primera fase de isobutileno del efluente de la segunda zona de reacción catalítica. La unidad de separación puede ser al menos uno de un extractor, un cristizador, una columna, un dispositivo de destilación, un dispositivo de rectificación, una membrana, un dispositivo de pervaporación y un dispositivo de lavado.

En el aparato según la invención, se prefiere que la al menos una segunda unidad de separación comprenda una salida para una segunda fase de metanol. La al menos una segunda unidad de separación puede comprender además una unidad de separación de metanol, por ejemplo al menos una de un extractor, un cristizador, una columna, un dispositivo de destilación, un dispositivo de rectificación, una membrana, un dispositivo de pervaporación, una unidad de adsorción, una unidad de absorción, y un dispositivo de lavado, o el metanol se puede separar en la unidad de separación para la separación de una fase de isobutileno.

La al menos una segunda unidad de separación está preferiblemente en comunicación fluida con una tercera zona de reacción catalítica para la oxidación al menos parcial de la fase de isobutileno a una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico.

En el aparato según la invención, la tercera zona de reacción catalítica comprende preferiblemente al menos una unidad de oxidación. La al menos una unidad de oxidación es preferiblemente al menos una unidad de oxidación adecuada para llevar a cabo la oxidación de isobutileno y/o TBA hasta al menos uno de metacroleína y ácido metacrílico, preferiblemente que comprende al menos un catalizador de oxidación. La al menos una unidad de oxidación puede ser, por ejemplo, un reactor de múltiples tubos, tal como un reactor de tubo y coraza, un reactor de platos, o un reactor de lecho fluidizado, con lo que se prefiere un reactor de múltiples tubos, preferiblemente un reactor de múltiples tubos que tiene empaquetado el catalizador de oxidación. Tales reactores están comercialmente

disponibles, por ejemplo de MAN DWE GmbH, Deggendorfer Werft, Alemania, o de Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI Corporation desde el 1 de julio de 2007), Japón, y forman parte del conocimiento general de la persona experta en la técnica.

5 En una realización preferida del aparato según la invención, la zona de reacción catalítica comprende un área de oxidación, preferiblemente una unidad de oxidación, con lo que se prefiere que esta área de oxidación comprenda al menos un catalizador, preferiblemente un catalizador, preferiblemente un catalizador capaz de oxidar al menos uno de isobutileno y TBA hasta al menos uno de metacroleína y ácido metacrílico, preferiblemente hasta ácido metacrílico.

10 En otra realización preferida del aparato según la invención, se prefiere que la tercera zona de reacción catalítica comprenda al menos una primera área de oxidación y un área de oxidación posterior, preferiblemente una primera área de oxidación y una segunda área de oxidación. La primera área de oxidación y el área de oxidación posterior, preferiblemente la primera área de oxidación y la segunda área de oxidación, pueden ser áreas de oxidación diferentes en un solo reactor, o cada una puede estar en un reactor respectivo separado, estando todos los reactores en comunicación fluida entre sí. En una realización en la que la zona de reacción catalítica está en forma de un reactor, una primera etapa de oxidación está preferiblemente en una primera área de oxidación en un reactor, y una etapa de oxidación posterior está entonces en un área de oxidación posterior, aguas abajo de la primera área de oxidación en el mismo reactor. Se prefiere que el reactor sea un reactor de múltiples tubos como se describe anteriormente. En este caso, se prefiere que se proporcione al menos un catalizador de oxidación, preferiblemente al menos dos catalizadores de oxidación, preferiblemente de una forma de tipo estratificado, preferiblemente de manera que una primera etapa de oxidación ocurra en al menos una capa de catalizador aguas arriba, y una etapa de oxidación posterior en al menos una capa de catalizador posterior aguas abajo de la misma. Las capas de catalizador en el mismo tubo pueden estar directamente adyacentes entre sí. También es posible que al menos una capa de catalizador esté separada de al menos alguna otra capa de catalizador por al menos un área intermedia, por ejemplo al menos un área de mezclamiento o al menos un área de transición, por ejemplo al menos un área de transición entre un área con un cierto número de tubos y un área con un número diferente de tubos, o por medio de capas de, por ejemplo, materiales de empaquetamiento o agentes de suspensión, que son inertes en las condiciones de reacción. Si, en un procedimiento en el que la primera oxidación y una oxidación posterior ocurren en la fase gaseosa, la primera área de oxidación y el área de oxidación posterior están en reactores separados, se prefiere que todos los reactores sean reactores de múltiples tubos. Por otro lado, si al menos un reactor es un reactor de fase líquida, por ejemplo un reactor de oxisterificación de fase líquida, este reactor no es preferiblemente un reactor de múltiples tubos.

Se prefiere que la primera área de oxidación y el área o áreas de oxidación posteriores estén a diferentes temperaturas. Se prefiere además que la primera y posteriores áreas de oxidación estén separadas por un área intermedia, que está a una temperatura diferente a la de cualquiera de las etapas de oxidación primera y posteriores.

35 En un aspecto preferido del aparato según la invención, la al menos una unidad de oxidación comprende así al menos una capa de catalizador de al menos un catalizador de oxidación.

40 En el aparato según la invención, se prefiere que, si el aparato comprende una primera área de oxidación y un área de oxidación posterior en la tercera zona de reacción catalítica, la primera área de oxidación comprenda un primer catalizador de oxidación, y el área de oxidación posterior comprenda un catalizador de oxidación posterior, con lo que el área de oxidación posterior es preferiblemente una segunda área de oxidación y el catalizador de oxidación posterior es preferiblemente un segundo catalizador de oxidación. El primer catalizador de oxidación es preferiblemente un catalizador para la oxidación de isobutileno a metacroleína, y el catalizador de oxidación posterior, preferiblemente el segundo catalizador de oxidación, es preferiblemente un catalizador para la oxidación de metacroleína a ácido metacrílico. Los catalizadores primero y posteriores no están particularmente limitados, y son preferiblemente catalizadores sólidos adecuados para la oxidación, preferiblemente catalizadores de óxidos metálicos mixtos. Tales catalizadores son bien conocidos en la técnica, por ejemplo como se describe en los documentos US 2002/0198406 A1, EP 911.313 A1, US 5.602.280, EP 145.469 A2, US 5.218.146, US 4.365.087, US 5.077.434, US 5.231.226 o US 2003/0004374 A1, US 6.498.270 B1, US 5.198.579, EP 1.595.600 A1, EP 1.052.016 A2, US 5.583.084, y referencias citadas allí. Si están comprendidos un primer y un posterior catalizador de la oxidación, entonces están preferiblemente dispuestos en la al menos un área de oxidación como se describe anteriormente.

55 En un aspecto preferido del aparato de la presente invención, al menos un suministro para al menos una fuente de O<sub>2</sub>, preferiblemente al menos un suministro para aire, y al menos un suministro para agua y/o vapor, está en comunicación fluida con al menos uno de la zona de reacción catalítica y el suministro. Según la invención, se prefiere que el al menos un suministro para al menos una fuente de O<sub>2</sub> y el al menos un suministro para agua y/o vapor proporcionen respectivamente al menos una fuente de O<sub>2</sub> y agua y/o vapor directamente a la zona de reacción catalítica. Si la zona de reacción catalítica comprende al menos un primer y una posterior área de oxidación, el aparato comprende preferiblemente al menos un suministro para al menos una fuente de O<sub>2</sub> y al menos un suministro para agua y/o vapor para cada área de oxidación. El aparato puede comprender además un suministro para un diluyente tal como nitrógeno, argón, dióxido de carbono, un hidrocarburo saturado, un gas de combustión, o similar, preferiblemente nitrógeno o dióxido de carbono, preferiblemente gas de reciclaje que comprende al menos

dióxido de carbono reciclado desde una unidad de combustión catalítica (CCU) o una unidad de combustión térmica (TCU).

Si el aparato según la invención comprende un primer reactor de oxidación y al menos un reactor de oxidación posterior como se describe anteriormente, es posible que se proporcione una unidad de paralización tras el primer reactor de oxidación y antes de al menos un reactor de oxidación posterior, preferiblemente entre los reactores de oxidación primero y segundo. Esta unidad de paralización sirve preferiblemente para aislar metacroleína. Se prefiere una unidad de paralización entre el primer reactor de oxidación y el al menos un reactor de oxidación posterior si el primer reactor de oxidación es un reactor de fase gaseosa y el al menos un reactor posterior es un reactor de fase líquida. las unidades de paralización adecuadas para uso en el aparato son preferiblemente aquellas como se describen, por ejemplo, en las referencias citadas anteriormente en relación con una etapa del procedimiento de paralización, en particular con una etapa de paralización intermedia entre dos etapas de oxidación.

El aparato según la invención comprende opcionalmente al menos una segunda unidad de purificación, aguas abajo de y en comunicación fluida con la tercera zona de reacción catalítica. En el aparato para la producción de metacrilato de metilo, la al menos una segunda unidad de purificación está aguas arriba de la unidad de esterificación. La al menos una segunda unidad de purificación es preferiblemente adecuada para la purificación de ácido metacrílico, preferiblemente para la separación de ácido metacrílico de agua y/o ácido tereftálico (TPA), y comprende preferiblemente al menos uno de un destilador, un cristizador, un extractor, un dispositivo de lavado y una columna. Se prefiere particularmente que la al menos una segunda unidad de purificación comprenda al menos un cristizador. Es posible que la al menos una segunda unidad de purificación comprenda más de una etapa de purificación. La metacroleína sin reaccionar se puede separar aquí, y, si se desea, se puede conducir nuevamente a la zona de reacción catalítica para una reacción posterior. Las unidades de purificación adecuadas se describen en las referencias citadas anteriormente en relación con una etapa del procedimiento para la purificación de ácido metacrílico.

En una realización preferida del aparato según la invención, al menos una unidad de paralización está comprendida entre y en comunicación fluida con la zona de reacción catalítica y la unidad de purificación. Se prefiere que el ácido metacrílico presente en la fase de oxidación, que abandona la zona de reacción catalítica, se condense en la unidad de paralización para formar una disolución que comprende ácido metacrílico como producto de oxidación principal. También se puede separar metacroleína sin reaccionar en la unidad de paralización, y, si se desea, se puede conducir nuevamente a la zona de reacción catalítica para una reacción posterior. Las unidades de paralización adecuadas para uso en el aparato según la invención se describen, por ejemplo, en las referencias citadas anteriormente en relación con una etapa del procedimiento de paralización.

En el aparato para la producción de metacrilato de metilo, la tercera zona de reacción catalítica, preferiblemente vía al menos una de una unidad de paralización y una unidad de purificación como se describe anteriormente, está preferiblemente en comunicación fluida con una cuarta zona de reacción catalítica para la esterificación de al menos un componente de la fase de oxidación.

La unidad de esterificación no está particularmente limitada, y puede ser cualquier unidad adecuada para la esterificación para formar metacrilato de metilo. Es preferiblemente adecuada para la esterificación en fase líquida. La unidad de esterificación comprende preferiblemente un catalizador de la esterificación, que puede ser un catalizador heterogéneo u homogéneo, tal como un catalizador en estado sólido o un catalizador líquido, y es preferiblemente una resina de intercambio iónico ácida, tal como las descritas en los documentos US 6.469.202, JP 1249743, EP 1.254.887 A1, o comercialmente disponibles con los nombres comerciales Amberlyst® (Rohm and Haas Corp.), Dowex®, (Dow Corp.) o Lewerit® (Lanxess AG), o un ácido capaz de catalizar la esterificación, tal como ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La cuarta zona de reacción catalítica según la invención está preferiblemente en comunicación fluida con un suministro para metanol, estando el suministro para metanol preferiblemente en comunicación fluida con la al menos una primera unidad de separación. El suministro para metanol comprende preferiblemente una unidad de purificación para metanol, aguas abajo de la cuarta zona de reacción catalítica. Las unidades de purificación adecuadas son conocidas por la persona experta en la técnica, y comprenden preferiblemente al menos un dispositivo de destilación, un cristizador, un extractor, una columna o dispositivo de lavado, más preferiblemente al menos un dispositivo de destilación. Un ejemplo de una unidad de purificación para metanol se describe en el documento EP 1.254.887 A1. El suministro para metanol también puede estar en comunicación fluida con al menos una de la segunda unidad de separación, la primera unidad de purificación, y una fuente de metanol, que puede ser metanol comercialmente obtenido o, por ejemplo, metanol reciclado, por ejemplo metanol reciclado a partir de la esterificación en la cuarta zona de reacción catalítica.

El aparato puede comprender además al menos una tercera unidad de purificación aguas abajo de la unidad de esterificación, para la purificación de metacrilato de metilo. Las unidades de purificación adecuadas son conocidas por la persona experta en la técnica, y comprenden preferiblemente al menos un dispositivo de destilación, un cristizador, un extractor, una columna o dispositivo de lavado, más preferiblemente al menos un dispositivo de destilación. La al menos una tercera unidad de purificación debería permitir la purificación al menos parcial de metacrilato de metilo y la separación al menos parcial de productos secundarios, por ejemplo impurezas que surgen

de la esterificación, metanol sin reaccionar y/o ácido metacrílico sin reaccionar. Los reactivos sin reaccionar se pueden reciclar opcionalmente a la reacción de esterificación, opcionalmente después de ser sometidos a purificación, o se pueden conducir lejos.

5 Cada suministro comprendido en el aparato según la invención puede ser cualquier medio adecuado para suministrar respectivamente la materia prima deseada al componente o área relevante del aparato, por ejemplo un depósito, una tubería, una línea, un tubo, o similar. En particular, el suministro es preferiblemente resistente a la temperatura y/o presión elevadas y/o reducidas. Se prefiere particularmente una buena resistencia a la temperatura y/o a la presión si una o más de las reacciones que deberían tener lugar en el aparato según la invención es una reacción en fase gaseosa. El suministro está hecho además de un material que no es reactivo con ninguno de los componentes de la composición de alimentación, ni con ningún componente o componentes adicionales que se puedan añadir a la composición de alimentación, como se menciona anteriormente en relación con el procedimiento según la invención, y preferiblemente está hecho de acero inoxidable.

La invención también se refiere a un procedimiento según la invención para la preparación de ácido metacrílico, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo en un aparato según la invención.

15 La invención también se refiere a un procedimiento según la invención para la preparación de metacrilato de metilo, en el que dicho procedimiento se realiza en un aparato según la invención.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de éster de metacrilato con la fórmula  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$ , que comprende las etapas del procedimiento

20  $\alpha 1$  preparar ácido metacrílico según un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 ó 19; o

$\alpha 2$  preparar metacrilato de metilo según un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10 ó 21; y

$\alpha 3$  hacer reaccionar el ácido metacrílico obtenido en la etapa  $\alpha 1$  o el metacrilato de metilo obtenido en la etapa  $\alpha 2$  con un alcohol de fórmula  $\text{R}(\text{OH})_m$ ,

25 en las que n y m representan un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, y

R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, e hidrocarburos que comprenden heteroátomos, ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, por ejemplo alquilos, hidroxialquilos, aminoalquilos, otros restos que comprenden nitrógeno y/u oxígeno, glicoles, dioles, trioles, bisfenoles, restos de ácidos grasos, con lo que R representa preferiblemente butilo, en particular n-butilo, isobutilo, hidroxietilo, preferiblemente 2-hidroxietilo, e hidroxipropilo, preferiblemente 2-hidroxipropilo o 3-hidroxipropilo, etilo, 2-etilhexilo, isodecilo, ciclohexilo, isobornilo, bencilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, estearilo, dimetilaminoetilo, dimetilaminopropilo, 2-terc-butilaminoetilo, etiltriglicol, tetrahidrofurfurilo, butildiglicol, metoxipoli(etilenglicol)-350, metoxipoli(etilenglicol) 500, metoxipoli(etilenglicol) 750, metoxipoli(etilenglicol) 1000, metoxipoli(etilenglicol) 2000, metoxipoli(etilenglicol) 5000, alilo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol 200, polietilenglicol 400, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, diuretano, bisfenol A etoxilado, bisfenol A etoxilado, por ejemplo con 10 unidades de óxido de etileno; trimetilolpropano, un alcohol graso de  $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$  etoxilado, por ejemplo opcionalmente con 25 unidades de óxido de etileno, 2-trimetilaminoetilo.

40 Los derivados de éster de metacrilato se pueden preparar en la etapa  $\alpha 3$  a partir de metacrilato de metil por métodos conocidos por la persona experta, por ejemplo mediante transesterificación. Como alternativa, estos derivados se pueden preparar en la etapa  $\alpha 3$  mediante esterificación de ácido metacrílico según la invención con el alcohol respectivo. En una posible preparación adicional de los derivados de hidroxieéster, el ácido metacrílico según la invención se hace reaccionar en una reacción de apertura de anillo con un anillo que comprende oxígeno correspondiente, por ejemplo un epóxido, en particular óxido de etileno u óxido de propileno.

El procedimiento según la invención también proporciona un éster de metacrilato con la fórmula  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$ , en la que n y R son como se definen anteriormente. Los ésteres de metacrilato preferidos son metacrilatos de alquilo, en particular metacrilatos de butilo, en particular metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, derivados de metacrilato de hidroxieésteres, por ejemplo metacrilato de hidroxietilo, preferiblemente metacrilato de 2-hidroxietilo, y metacrilato de hidroxipropilo, preferiblemente metacrilato de 2-hidroxipropilo o metacrilato de 3-hidroxipropilo, y ésteres de metacrilato especiales, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo, metacrilato de etiltriglicol, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de metoxipoli(etilenglicol)-350, metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) 500, metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) 750, metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) 1000, metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) 2000,

metacrilato de metoxipolietilenglicol 5000, metacrilato de alilo, un éster metacrílico de un alcohol graso de C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> etoxilado (opcionalmente, por ejemplo, con 25 moles de EO), cloruro de metacrilato de 2-trimetilamoniometilo; dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol 200, dimetacrilato de polietilenglicol 400, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de diuretano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (opcionalmente, Por ejemplo, con 10 EO); trimetacrilato de trimetilolpropano.

La invención se refiere además a un procedimiento para producir un polímero que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster metacrílico con fórmula  $[CH_2=C(CH_3)C(=O)O]_n-R$ , en la que n y R son como se definen anteriormente, que comprende las etapas:

A1. preparar al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y al menos un éster de metacrilato según un procedimiento según la invención,

A2. polimerizar

A2a. al menos uno del ácido metacrílico, del metacrilato de metilo y del al menos un éster de metacrilato obtenido en la etapa A1, y

A2b. opcionalmente al menos un comonomero que es copolimerizable con al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y al menos un éster de metacrilato.

La polimerización no está particularmente limitada, y se puede llevar a cabo por cualquier método conocido por la persona experta y que parezca adecuado, por ejemplo como se describe en los documentos US 5.292.797, US 4.562.234, US 5.773.505, US 5.612.417, US 4.952455, US 4.948.668, US 4.239.671. Los métodos de polimerización preferidos son polimerización radicalica, iniciada por iniciadores que se descomponen en radicales en las condiciones de polimerización, con lo que la polimerización es preferiblemente una polimerización en disolución o en emulsión, preferiblemente una polimerización en disolución acuosa.

Los ejemplos de comonomeros que se pueden copolimerizar con metacrilato de metilo son acrilamidas y metacrilamidas, ésteres de ácido acrílico y otros ésteres de ácido metacrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo o acrilato de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo o metacrilato de butilo, así como acetatos tales como acetato de vinilo, estireno, butadieno y acrilonitrilo. El al menos un comonomero es muy preferiblemente al menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste en: estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo.

La polimerización también puede tener lugar en presencia de uno o más agentes de reticulación. Los agentes de reticulación preferidos según la invención son compuestos que tienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados en una molécula, compuestos que tienen al menos dos grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos funcionales de los monómeros en una reacción de condensación, en una reacción de adición o en una reacción de apertura de anillo, compuestos que tienen al menos un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo funcional que puede reaccionar con grupos funcionales de los monómeros en una reacción de condensación, una reacción de adición o una reacción de apertura de anillo, o cationes metálicos polivalentes.

La invención también se refiere a un procedimiento para producir una composición que comprende al menos un primer componente seleccionado de al menos uno de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, un éster de metacrilato según la invención, y un polímero que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato, que comprende las etapas:

B1. proporcionar al menos un primer componente seleccionado de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, un éster de metacrilato según la invención, y un polímero según la invención que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato,

B2. combinar el al menos un primer componente proporcionado en B1 con al menos un componente adicional.

El al menos un componente adicional es preferiblemente al menos un componente seleccionado de polímeros orgánicos o inorgánicos, naturales o sintéticos, por ejemplo seleccionado de un poliestireno sustituido o no sustituido, poliacrilato de n-butilo, un poliacrilonitrilo, un polisacárido, una sílice, y un nanomaterial.

El procedimiento según la invención también proporciona una composición que comprende al menos un primer componente seleccionado de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, un éster de metacrilato según la invención, y un polímero según la invención que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato y al menos un componente adicional, u obtenible según un procedimiento según la invención.

En la composición, el al menos un componente adicional es preferiblemente al menos un componente como se describe anteriormente en relación con el procedimiento para producir una composición.

El procedimiento según la invención también proporciona productos químicos tales como un artículo conformado, un material de moldeo, una película, una lámina, un granulado, un material compuesto, una espuma, una fibra, un lubricante, un adhesivo, un agente espesante, un agente de suspensión, un floculante, una resina, un plástico, un revestimiento, una lente de contacto, un material de construcción, un material absorbente, una sustancia farmacéutica, un material para la liberación controlada de sustancias activas, una espuma, una fibra, un lubricante, un polvo o una partícula que comprende al menos uno de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, éster de metacrilato según la invención, un polímero o copolímero según la invención que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo, y/o un éster de metacrilato, y una composición según la invención.

Al menos uno de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, éster de metacrilato según la invención, un polímero o copolímero que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo, y/o un éster de metacrilato según la invención, se puede usar en productos químicos tales como artículos conformados, materiales de moldeo, películas, láminas, granulados, materiales compuestos, adhesivos, agentes espesantes, agentes de suspensión, floculantes, resinas, plásticos, revestimientos, lentes de contacto, materiales de construcción, materiales absorbentes, sustancias farmacéuticas, materiales para la liberación controlada de sustancias activas, espumas, fibras, lubricantes, polvos, partículas.

La invención se ilustra ahora con una figura no limitante y con los ejemplos.

## DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una realización preferida del aparato 1 según la invención.

Una fracción de C<sub>4</sub> procedente de un craqueador (no mostrado) se trata en la unidad 12 de tratamiento para obtener una composición deseada, y se suministra vía el suministro 2 a la primera zona 4 de reacción catalítica. El metanol se suministra vía el suministro 3 a la primera zona 4 de reacción catalítica. En la zona 4 de reacción catalítica, el metanol y el isobutileno se hacen reaccionar para formar MTBE. El efluente de la primera zona 4 de reacción catalítica se conduce hacia la primera unidad 5 de separación, en la que se separan las fases de MTBE y de metanol. La fase de metanol se conduce hacia el suministro 11 de metanol. La fase de MTBE se conduce a una unidad 6 de mezclamiento y se mezcla opcionalmente con MTBE procedente de otra fuente que se conduce a la unidad 6 de mezclamiento por medio del suministro 16. La fase de MTBE que sale de la unidad 6 de mezclamiento se conduce hacia la segunda zona 7 de reacción catalítica, en la que se disocia para formar principalmente isobutileno y metanol. El efluente de la segunda zona 7 de reacción catalítica se conduce hacia una segunda unidad 8 de separación, en la que se separan una primera fase de isobutileno y una fase de metanol. La fase de metanol se conduce hacia el suministro 17 de metanol, y la primera fase de isobutileno se conduce hacia la unidad 18 de purificación, en la que se pueden separar impurezas, así como una fase de metanol adicional. La fase de metanol adicional se conduce hacia el suministro 17 de metanol. La primera fase de isobutileno purificada se conduce entonces hacia la tercera zona 9 de reacción catalítica, que comprende áreas 14a y 14b de oxidación, junto con una unidad 22 de paralización opcional intermedia. Cada área 14a, 14b de oxidación, que puede estar comprendida en una o más unidades 33 de oxidación (no mostradas en aras de la claridad), es suministrada con aire, vapor y diluyente por medio de un suministro 19 de aire, un suministro 20 de vapor y un suministro 21 de diluyente, respectivamente. El suministro 21 de diluyente se suministra opcionalmente con diluyente procedente de un flujo 15 de reciclaje procedente de la unidad 23 de paralización y/o de la unidad 25 de purificación, opcionalmente vía una unidad 34 de combustión (el flujo 15 de reciclaje y la unidad 34 de combustión no se muestran en aras de la claridad). En la primera área 14a de oxidación, se forma metacroleína como producto principal a partir de la oxidación de isobutileno, y en la segunda área 14b de oxidación, se forma ácido metacrílico como producto principal de la oxidación de metacroleína. El efluente rico en ácido metacrílico que sale de la tercera zona 9 de reacción catalítica se conduce hacia una unidad 23 de paralización, en la que el ácido metacrílico se transfiere a forma acuosa. La fase de ácido metacrílico se conduce entonces hacia una tercera unidad 25 de purificación para la purificación de ácido metacrílico. En una o ambas de la unidad 23 de paralización y la unidad 25 de purificación, se puede separar la metacroleína. La metacroleína separada se conduce nuevamente por medio de un conducto 24 de reciclaje de metacroleína hacia la segunda área 14b de oxidación para una reacción de oxidación adicional. La fase de ácido metacrílico que sale de la tercera unidad 25 de purificación se puede recoger o se puede conducir hacia la cuarta zona 10 de reacción catalítica. La fase de metanol separada en la primera unidad 5 de separación, opcionalmente purificada en la unidad 31 de purificación, también se suministra hacia la cuarta zona 10 de reacción catalítica por medio del suministro 11 de metanol. El ácido metacrílico y el metanol reaccionan en la cuarta zona 10 de reacción catalítica para formar una fase de metacrilato de metilo que comprende metacrilato de metilo como producto principal. La fase de metacrilato de metilo se puede purificar en la unidad 30 de purificación. El metanol y el ácido metacrílico sin reaccionar también se pueden separar en la unidad 30 de purificación. El metanol se puede reciclar hacia la primera zona 4 de reacción catalítica, hacia la cuarta zona 10 de reacción catalítica, o hacia la tercera zona 9 de reacción catalítica, opcionalmente con una purificación intermedia. El ácido metacrílico se puede reciclar hacia la cuarta zona 10 de reacción catalítica, opcionalmente con una purificación intermedia, por ejemplo en la tercera unidad 25 de purificación. Como alternativa, el metanol y/o ácido metacrílico en el efluente de la cuarta



zona 10 de reacción catalítica se puede conducir lejos.

La tercera zona de reacción catalítica ilustrada en la figura 1 como una zona de oxidación de dos etapas también se puede considerar como una zona de oxidación de una sola etapa. En esta realización, la fase de isobutileno se conduce hacia la tercera zona 9 de reacción catalítica, que comprende un área 14 de oxidación. En el área 14 de oxidación, se forma metacroleína y se convierte continuamente en ácido metacrílico.

5

**EJEMPLOS**

I) Preparación de MTBE (etapas a), b) y c) del procedimiento)

Se siguió el procedimiento del documento US 6.657.090 B2, partiendo de materias primas según las tablas 1 a 3 de esa patente. El rendimiento de MTBE dado se calcula basándose en la cantidad de MTBE en la corriente de producto, antes de cualquier etapa o etapas de purificación.

10

Tabla 1

Alimentación	Moles	Relación molar (basado en IBEN)	Rendimiento (basado en IBEN)
C <sub>4</sub> *	100	-	-
- de los cuales IBEN	47	1	-
MeOH	49,6	1,3	-
Producto			
MTBE	45,64	-	98,3%

\* C<sub>4</sub> = IBEN, n-buteno, butanos, así como alrededor de 1% de C<sub>3</sub> e hidrocarburos más pequeños.

La pureza del MTBE es aproximadamente 84% debido a la formación de un azeótropo con 14,5% de metanol.

II) Separación de metanol de la fase de MTBE (etapa d) del procedimiento)

15

El azeótropo se separó en metanol y MTBE mediante procedimientos conocidos por la persona experta a partir de J.G. Stichlmair, J.R. Fair, "Distillation: Principles and Practice", Wiley-VCH, 2001, p. 238.

Tabla 2

Alimentación	Moles	Relación molar (basado en IBEN)	Rendimiento (basado en IBEN)
C <sub>4</sub> *	100	-	-
- de los cuales IBEN	92	1	-
MeOH	120,1	1,3	-
Producto			
MTBE	91,01	-	98,5%

\* C<sub>4</sub> = IBEN, n-buteno, butanos, así como alrededor de 1% de C<sub>3</sub> e hidrocarburos más pequeños.

III) Disociación de MTBE (etapas e), f), g) del procedimiento)

20

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 del documento DE 10238370 A1, partiendo de una composición obtenida en el Ejemplo II anterior, que consiste en 91,01% de MTBE, <2% de metanol, <0,1% de TBA y <0,1% de H<sub>2</sub>O. Se obtuvo una fase de disociación con una composición de 97,5% en peso de IBEN, 3,05% en peso de MeOH, 0,05% en peso de DME, 0,04% en peso de H<sub>2</sub>O.

IV) Oxidación en dos etapas de isobutileno a ácido metacrílico (etapa h) del procedimiento)

25

La composición obtenida en el Ejemplo III se oxidó a metacroleína según el procedimiento y en las condiciones del Ejemplo 15 del documento EP 0.807.465 A1. Se ha usado la siguiente composición de alimentación (Tabla 3):

Tabla 3

	Moles	% en moles
IBEN	1	6
O <sub>2</sub>	2	13
N <sub>2</sub>	8	51
H <sub>2</sub> O	1,8	11
N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3	19

5 A la primera fase de oxidación que resulta de esta primera oxidación se añadieron entonces O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y gases diluyentes en cantidades molares según la Tabla 4, basándose en el número de moles de IBEN en la composición de alimentación sometida al primer reactor de oxidación.

Esta alimentación se sometió entonces a un segundo reactor de oxidación. En este segundo reactor, la metacroleína se oxidó a ácido metacrílico según el procedimiento y en las condiciones del Ejemplo 1 del documento EP 1.325.780 A1.

10

Tabla 4

	Moles	% en moles
metacroleína	0,8	4
O <sub>2</sub>	1	5
N <sub>2</sub>	12	59
H <sub>2</sub> O	3,5	17
N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3	15

Se obtuvo un rendimiento de ácido metacrílico del 60%, basado en el número de moles de IBEN introducidos en el primer reactor de oxidación.

V) Preparación de metacrilato de metilo (etapa j) del procedimiento)

15 Un mol del ácido metacrílico obtenido en el Ejemplo IV) se convirtió en metacrilato de metilo mediante reacción con 1,2 moles de metanol, en una reacción en fase líquida en un reactor de lecho fijo empaquetado con una resina de intercambio iónico ácida como se describe en el documento EP 1.254.887 A1, con la diferencia de que se usó Amberlyst® (Rohm & Haas Corp.) como la resina de intercambio iónico ácida. El metanol usado fue el metanol separado según el Ejemplo II anterior, suplementado mediante metanol de grado disolvente para completar la  
20 cantidad deseada. La conversión de ácido metacrílico en metacrilato de metilo fue 45%, basado en ácido metacrílico.

VI) Preparación de metacrilato de n-butilo

Se preparó metacrilato de n-butilo según el procedimiento del Ejemplo 2 del documento DE 10301007 A1 mediante transesterificación del metacrilato de metilo obtenido en el Ejemplo V anterior.

## 25 NÚMEROS DE REFERENCIA

- 1 aparato
- 2 suministro para el compuesto de alimentación de C<sub>4</sub>
- 3 suministro para metanol
- 4 primera zona de reacción catalítica
- 30 5 primera unidad de separación

## ES 2 446 522 T3

	6	unidad de mezclamiento
	7	segunda zona de reacción catalítica
	8	segunda unidad de separación
	9	tercera zona de reacción catalítica
5	10	cuarta zona de reacción catalítica
	11	suministro de metanol
	12	unidad de tratamiento
	13	salida de metanol
	14	área de oxidación
10	14a	primera área de oxidación
	14b	segunda área de oxidación
	15	flujo de reciclaje de diluyente
	16	suministro de MTBE
	17	suministro de metanol
15	18	segunda unidad de purificación
	19	suministro de aire
	20	suministro de agua
	21	suministro de diluyente
	22	unidad de paralización intermedia
20	23	unidad de paralización
	24	conducto de reciclaje de metacroleína
	25	segunda unidad de purificación
	26	salida de ácido metacrílico
	27	reciclaje de ácido metacrílico
25	28	reciclaje de metanol
	29	salida de metacrilato de metilo
	30	tercera unidad de purificación
	31	unidad de purificación de metanol
	32	unidad de purificación de metanol
30	33	unidad de oxidación
	34	unidad de combustión

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de ácido metacrílico, que comprende las etapas del procedimiento
  - a) proporcionar una composición de alimentación que comprende al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> seleccionado de isobutileno y butanol terciario;
  - 5        b) proporcionar metanol;
  - c) someter el al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y el metanol a una primera zona de reacción catalítica para obtener una fase de reacción que comprende metil terc-butil éter;
  - d) separar al menos una primera parte del metanol de la fase de reacción para obtener una primera fase de metanol y una fase de reacción sin metanol;
  - 10       e) someter al menos una de la fase de reacción y la fase de reacción sin metanol a una segunda zona de reacción catalítica para obtener una fase de disociación que comprende isobutileno y metanol;
  - f) opcionalmente separar al menos una primera parte de isobutileno procedente de la fase de disociación para obtener una primera fase de isobutileno y una fase de disociación sin isobutileno;
  - 15       g) someter opcionalmente al menos una de la fase de disociación y la primera fase de isobutileno a una primera zona de purificación;
  - h) someter al menos una de la fase de disociación opcionalmente purificada y la primera fase de isobutileno opcionalmente purificada a una tercera zona de reacción catalítica para obtener una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico;
  - i) someter opcionalmente la fase de oxidación a una segunda zona de purificación.
- 20       2. Un procedimiento para la producción de metacrilato de metilo, que comprende el procedimiento según la reivindicación 1 y
  - j) someter la fase de oxidación opcionalmente purificada a una cuarta zona de reacción catalítica para obtener una fase de esterificación que comprende metacrilato de metilo;
  - k) someter opcionalmente la fase de esterificación a una tercera zona de purificación.
- 25       3. Procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que en la etapa b) el metanol se proporciona en una relación molar de metanol a compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> de 10 a 1, preferiblemente 9 a 1, más preferiblemente 8 a 1, más preferiblemente 7 a 1, aún más preferiblemente 6 a 1, más preferiblemente 5 a 1, incluso más preferiblemente 4 a 1, más preferiblemente 3 a 1, más preferiblemente 2 a 1, más preferiblemente 1,5 a 1, incluso más preferiblemente 1,3 a 1, aún más preferiblemente 1,3 a 1, más preferiblemente 1,05 a 1, incluso más preferiblemente 1,03 a 1, basado en el número de moles de compuesto de alimentación de C<sub>4</sub>.
- 30       4. El procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que al menos una parte de la primera fase de metanol se proporciona a la cuarta zona de reacción catalítica.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa f) se separa una segunda fase de metanol.
- 35       6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que al menos una parte de la segunda fase de metanol se proporciona a al menos una de la primera zona de reacción catalítica y de la cuarta zona de reacción catalítica.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa h) al menos una parte de la primera fase de isobutileno se somete a oxidación.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la oxidación tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación separadas.
- 40       9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el producto principal de una primera fase de oxidación es metacroleína, y el producto principal de una etapa de oxidación posterior es ácido metacrílico.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos la etapa h) ocurre al menos parcialmente en la fase gaseosa.
- 45       11. Un aparato (1) para la producción de ácido metacrílico, que comprende
  - i) al menos un suministro (2) para al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> y al menos un suministro (3) para metanol, estando cada suministro en comunicación fluida con

- ii) una primera zona (4) de reacción catalítica para la conversión al menos parcial de la composición de alimentación en MTBE; en comunicación fluida con
- iii) al menos una primera unidad (5) de separación para la separación de metanol a partir del efluente de la primera zona (4) de reacción catalítica; en comunicación fluida con
- 5 iv) una unidad (6) de mezclamiento; en comunicación fluida con
- v) una segunda zona (7) de reacción catalítica para la disociación al menos parcial de MTBE; en comunicación fluida con
- vi) al menos una segunda unidad (8) de separación para la separación de una primera fase de isobutileno a partir del efluente de la segunda zona (7) de reacción catalítica; en comunicación fluida con
- 10 vii) una tercera zona (9) de reacción catalítica para la oxidación al menos parcial de la primera fase de isobutileno hasta una fase de oxidación que comprende al menos un producto de oxidación de C<sub>4</sub> seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico.
12. Un aparato (1) para la producción de metacrilato de metilo, según la reivindicación 11, y que comprende
- viii) una cuarta zona (10) de reacción catalítica para la esterificación de al menos un componente de la fase de oxidación; en comunicación fluida con
- 15 ix) un suministro (11) para metanol, en comunicación fluida con la al menos una primera unidad (5) de separación.
13. El aparato (1) según la reivindicación 11 o reivindicación 12, en el que el al menos un suministro (2) para el al menos un compuesto de alimentación de C<sub>4</sub> está en comunicación fluida con un craqueador (12).
- 20 14. El aparato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la al menos una segunda unidad (8) de separación comprende una salida (13) para una segunda fase de metanol.
15. El aparato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la tercera zona (9) de reacción catalítica comprende al menos una primera área (14a) de oxidación y un área (14b) de oxidación posterior.
- 25 16. El aparato (1) según la reivindicación 15, en el que la primera área (14a) de oxidación comprende un primer catalizador de oxidación, y el área (14b) de oxidación posterior comprende un catalizador de oxidación posterior.
17. El aparato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la tercera zona (9) de reacción catalítica comprende al menos una unidad (33) de oxidación.
18. El aparato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en el que la al menos un área (14) de oxidación comprende al menos una capa de catalizador de al menos un catalizador de oxidación.
- 30 19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 10, en el que dicho procedimiento se realiza en un aparato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18.
20. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que dicho procedimiento se realiza en un aparato (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18.
- 35 21. Un procedimiento para la preparación de éster de metacrilato con la fórmula  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$ , que comprende las etapas del procedimiento
- α1 preparar ácido metacrílico según un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 ó 19; o
- α2 preparar metacrilato de metilo según un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10 ó 20; y
- 40 α3 hacer reaccionar el ácido metacrílico obtenido en la etapa α1 o el metacrilato de metilo obtenido en la etapa α2 con un alcohol de fórmula  $\text{R}(\text{OH})_m$ ,
- en las que n y m representan un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 6, más preferiblemente 1 a 5, más preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente 1 a 3, y
- 45 R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, e hidrocarburos que comprenden heteroátomos, ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal.
22. Un procedimiento para producir un polímero que comprende una unidad monomérica seleccionada de ácido

metacrílico, metacrilato de metilo o un éster metacrílico con la fórmula  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$ , en la que

n representa un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 6, más preferiblemente 1 a 5, más preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente 1 a 3, y

5 R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, e hidrocarburos que comprenden heteroátomos, ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal,

que comprende las etapas de:

10 A1. preparar al menos uno de ácido metacrílico según un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 ó 19, metacrilato de metilo según un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10 ó 20, y al menos un éster de metacrilato según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21,

A2. polimerizar

15 A2a. al menos uno del metacrilato de metilo y del al menos un éster de metacrilato obtenido en la etapa A1, y

A2b. opcionalmente al menos un comonomero que es copolimerizable con al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y éster de metacrilato.

23. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que el al menos un comonomero es al menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste en: estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo.

20 24. Un procedimiento para producir una composición que comprende al menos un primer componente seleccionado de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, al menos un éster de metacrilato, y un polímero que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato, que contiene las etapas:

B1.

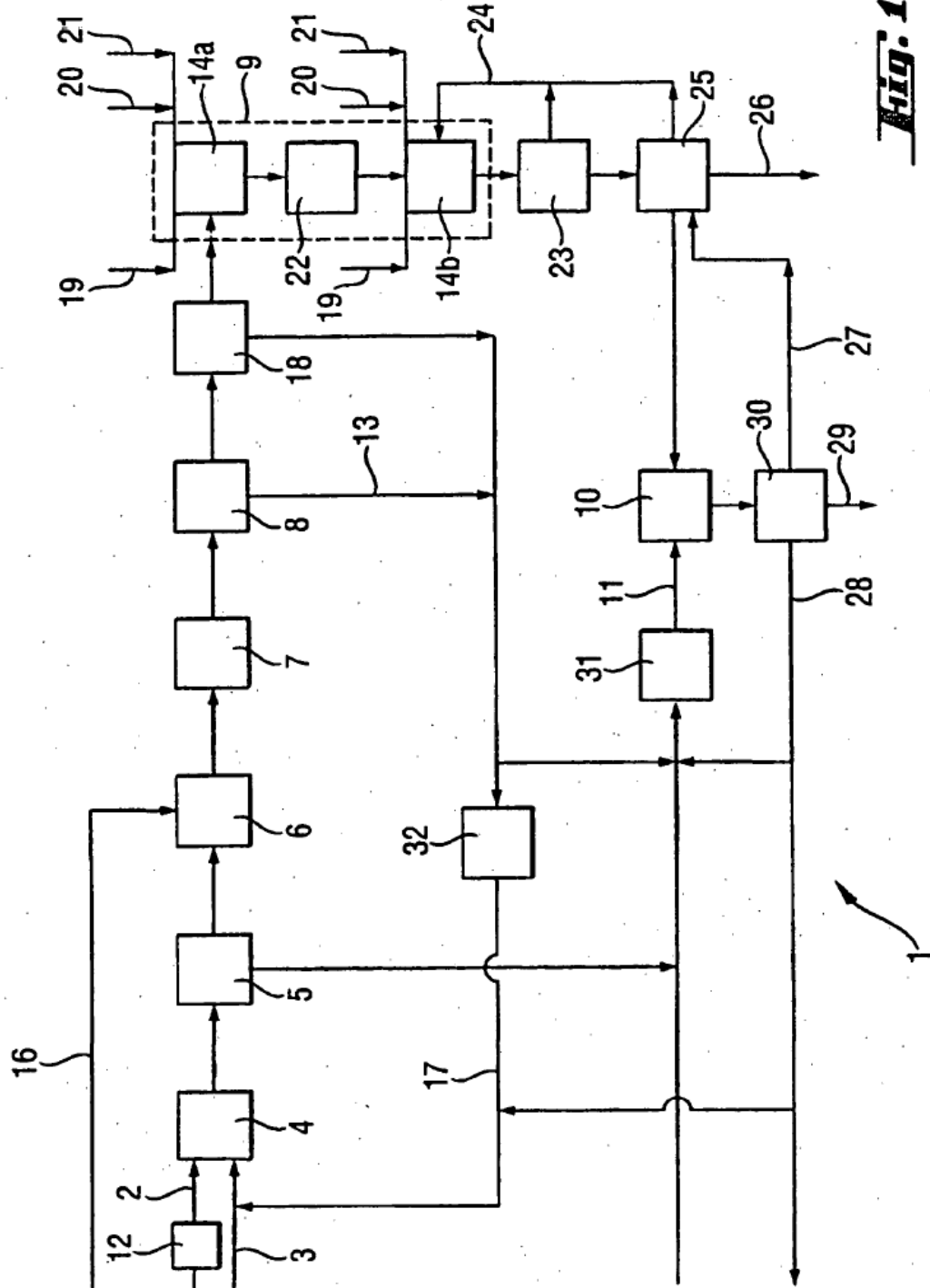
25 i) preparar ácido metacrílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 10 ó 19, y/o

ii) preparar metacrilato de metilo según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10 ó 20, y/o

iii) preparar un éster de metacrilato según la reivindicación 21, y/o

iv) preparar un polímero según la reivindicación 22 ó 23,

30 B2. combinar el al menos un primer componente proporcionado en B1 con al menos un componente adicional.



**FIG. 1**