

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 966**

51 Int. Cl.:

B01D 3/14 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01D 3/32 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2004 E 04792838 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 1749813**

54 Título: **Procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos**

30 Prioridad:

27.05.2004 JP 2004158095

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

25.03.2014

73 Titular/es:

**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP**

72 Inventor/es:

**YADA, SHUHEI;
TAKASAKI, KENJI;
OGAWA, YASUSHI y
SUZUKI, YOSHIRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 450 966 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 producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos, más particularmente, a un procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos que comprende las etapas de (A) producir ácido (met)acrílico en bruto; (B) purificar el ácido (met)acrílico en bruto resultante para producir un producto de ácido (met)acrílico; y (C) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico en bruto con alcohol para producir ésteres (met)acrílicos, en donde cuando una planta usada en cualquiera de las etapas (B) y (C) dispuesta en paralelo con cada una de las otras se para, el ácido (met)acrílico en bruto excedente resultante de la etapa (A) se almacena temporalmente en un tanque, y cuando la planta parada se restablece, el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque puede tratarse sin ningún cambio en una carga operacional de la planta usada en la etapa (A).

Técnicas antecedentes

15 El método general para producir ácido (met)acrílico incluye una etapa (A) de reacción de propano, propileno o isobutileno y/o (met)acroleína, con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular mediante un método de oxidación catalítica en fase gaseosa, añadiendo un gas de reacción que contiene el ácido (met)acrílico resultante en agua para preparar una disolución acuosa del mismo, y después eliminando componentes de baja ebullición tal como agua o ácido acético de la disolución acuosa para obtener ácido (met)acrílico en bruto; y una etapa (B) de purificación del ácido (met)acrílico en bruto resultante para obtener un producto de ácido (met)acrílico. Además, el ácido (met)acrílico producido por el método anterior se hace reaccionar con alcohol en una etapa (C) para producir ésteres (met)acrílicos.

20 En general, el ácido (met)acrílico en bruto producido en la etapa (A) anterior es suficientemente útil como ácido (met)acrílico crudo para la producción de los ésteres (met)acrílicos. Por esta razón, un método en que una parte del ácido (met)acrílico en bruto producido en la etapa (A) se alimenta a la etapa (B) para producir el producto de ácido (met)acrílico de los mismos, mientras un resto del ácido (met)acrílico en bruto se alimenta a la etapa (C) para producir los ésteres (met)acrílicos de ahí, se ha llevado a cabo preferiblemente desde los puntos de vista de la buena eficacia de producción de los productos respectivos además de méritos económicos tales como bajos costes de instalación.

25 Como se describe anteriormente, en el caso donde el ácido (met)acrílico en bruto obtenido en la planta usada en la etapa (A) se alimenta a las plantas usadas en las etapas (B) y (C) dispuestas en paralelo la una con la otra, cuando cualquiera de las plantas usadas en las etapas (B) y (C) se para debido al fallo de las mismas, el ácido (met)acrílico en bruto a alimentar a la planta parada se almacena temporalmente en un tanque, permitiendo así a las otras etapas operar de forma continua.

30 Como el método convencional para consumir el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque, se conoce un método tal en que la cantidad del ácido (met)acrílico en bruto alimentado a partir de la planta usada en la etapa (A) a las plantas usadas en las etapas (B) y (C) se reduce disminuyendo una carga de operación de la planta usada en la etapa (A), y el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque se alimenta a las plantas usadas en las etapas (B) y (C) en una cantidad tal que corresponde a la reducción en cantidad del ácido (met)acrílico en bruto alimentado desde la planta usada en la etapa (A), controlando así la cantidad del ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque. Esto es porque la capacidad de operación de la planta usada en la etapa (A) se ha diseñado de forma convencional de manera que es idéntica a o ligeramente mayor que una capacidad de operación total de las plantas usadas en las etapas (B) y (C) en la consideración de expansión futura de cantidad de productos producidos. Más específicamente, como la cantidad del ácido (met)acrílico en bruto producido en la etapa (A) es idéntica a o mayor que la cantidad del ácido (met)acrílico en bruto consumido en las etapas (B) y (C), se ha necesitado convencionalmente reducir la carga operacional de la planta usada en la etapa (A) para tratar el ácido (met)acrílico en bruto excedente almacenado en el tanque.

35 Sin embargo, si la carga operacional de la planta usada en la etapa (A) se varía, por ejemplo, si la carga operacional de una columna de destilación usada en la etapa (A) para la eliminación de componentes de baja ebullición se varía, el ácido (met)acrílico tiende a polimerizarse en la columna de destilación, dando por resultado problemas tales como obstrucción debido a polímeros resultantes de los mismos. En particular, en el caso donde una disolución acuosa de ácido acrílico se destila en una columna de separación azeotrópica en presencia de un disolvente azeotrópico, el procedimiento de destilación tiende a afectarse de forma adversa mediante la variación en la carga operacional de la columna.

40 Como método para operar de forma estable la columna de destilación durante un largo periodo de tiempo, mientras se evita que ocurra la obstrucción debido a la polimerización en ella incluso si la carga operacional de la columna de destilación se varía, se conoce un método en que en operación reducida donde la cantidad de ácido (met)acrílico producido se reduce en $\alpha\%$ en comparación al de bajo condiciones de operación normales, la cantidad de flujo de líquido/gas en la columna de destilación se controla a $(100 - \alpha/2)\%$ o más respecto a la cantidad de flujo bajo las

condiciones de operación normales (por ejemplo, Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección núm. 2003-183219). Sin embargo, en el método anterior, como la carga operacional también se varía, que ocurran defectos debido a la carga operacional variada es inevitable.

5 Por consiguiente, hasta ahora, se ha exigido el proporcionar un método capaz de tratar el ácido (met)acrílico en bruto almacenado temporalmente en el tanque cuando la etapa (B) o (C) se para sin ningún cambio esencial en la carga operacional de la etapa (A). El documento JP 2004 091424 describe un procedimiento para producir un compuesto de ácido (met)acrílico que comprende destilar ácido (met)acrílico o un éster del mismo en una columna de destilación, en donde la columna se lava con agua y dentro se lava con un disolvente orgánico y/o se realiza la destilación azeotrópica en presencia del disolvente orgánico.

10 **Problema a resolver por la invención**

La presente invención se ha hecho para resolver los problemas convencionales anteriores. Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos que comprenden las etapas de:

15 (A) hacer reaccionar propano, propileno o isobutileno y/o (met)acroleína, con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular mediante un método de oxidación catalítica en fase gaseosa para producir ácido (met)acrílico en bruto;

(B) purificar el ácido (met)acrílico en bruto resultante para producir un producto de ácido (met)acrílico; y

(C) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico en bruto con alcohol para producir ésteres (met)acrílicos,

20 en donde cuando una planta usada en cualquiera de las etapas (B) y (C) dispuestas en paralelo con cada una de las otras se para, un ácido (met)acrílico en bruto excedente resultante se almacena temporalmente en un tanque, y cuando la planta parada se restablece, el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque puede tratarse sin ningún cambio en la carga operacional de la planta usada en la etapa (A).

Medios para resolver el problema

25 Como resultado de los serios estudios de los actuales inventores para resolver los problemas anteriores, se ha encontrado que si una capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) se diseña de manera que sea menor que una capacidad de consumo total de las plantas usadas en las etapas (B) y (C), el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque puede tratarse adecuadamente en las plantas usadas en las etapas (B) y (C) sin ningún cambio esencial en la carga de operación de la planta usada en la etapa (A).

30 La presente invención se ha conseguido en la base del anterior descubrimiento. Para conseguir el objetivo, en un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos que comprende las etapas de:

(A) hacer reaccionar propano, propileno o isobutileno y/o (met)acroleína, con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular mediante un método de oxidación catalítica en fase gaseosa para producir ácido (met)acrílico en bruto;

35 (B) purificar el ácido (met)acrílico en bruto resultante para producir un producto de ácido (met)acrílico; y

(C) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico en bruto con alcohol para producir ésteres (met)acrílicos,

40 en caso de parar una planta usada en cualquiera de las etapas (B) y (C) dispuestas en paralelos con cada una de las otras, un ácido (met)acrílico en bruto excedente resultante se almacena de forma temporal en un tanque, y después de restablecer la planta parada, el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en un tanque se alimenta a la planta usada en la etapa (B) y/o la planta usada en la etapa (C),

en donde una capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) se diseña de manera que sea inferior que una capacidad de consumo total de las plantas usadas en las etapas (B) y (C).

Efecto de la invención

45 En el procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos según la presente invención, que comprende las etapas de (A) producir ácido (met)acrílico en bruto; (B) purificar el ácido (met)acrílico en bruto resultante para producir un producto de ácido (met)acrílico; y (C) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico en bruto con alcohol para producir ésteres (met)acrílicos,

en donde cuando una planta usada en cualquiera de las etapas (B) y (C) dispuestas en paralelo con cada una de las otras se para, un ácido (met)acrílico en bruto excedente resultante se almacena temporalmente en un tanque, y

el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque puede tratarse sin ningún cambio en la carga operacional de la planta usada en la etapa (A) al restablecer la planta parada.

Realización preferida para llevar a cabo la invención

5 La presente invención se describe en detalle posteriormente. El procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos según la presente invención incluye las etapas de (A) hacer reaccionar propano, propileno o isobutileno y/o (met)acroleína, con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular mediante un método de oxidación catalítico en fase gaseosa para producir ácido (met)acrílico en bruto; (B) purificar el ácido (met)acrílico en bruto resultante para producir un producto de ácido (met)acrílico; y (C) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico en bruto con alcohol para producir ésteres (met)acrílicos. Las etapas (B) y (C) se proporcionan posteriores a la etapa (A), y se disponen en paralelo la una con la otra. Una parte del ácido (met)acrílico en bruto producido en la etapa (A) se alimenta a la etapa (B) anterior para producir el producto de ácido (met)acrílico de ahí, mientras un resto del ácido (met)acrílico en bruto se alimenta a la etapa (C) para producir los ésteres (met)acrílicos de ahí.

15 En el procedimiento de producción de la presente invención, en el caso donde la planta usada en cualquiera de las etapas (B) y (C) se para, se necesita almacenar temporalmente el ácido (met)acrílico en bruto a alimentar a la planta parada en un tanque. El tanque está conectado a las respectivas plantas usadas en las etapas (A), (B) y (C) a través de conductos. Cuando cualquiera de las plantas usadas en las etapas (B) y (C) se para, el ácido (met)acrílico en bruto se alimenta al tanque desde la planta usada en la etapa (A). Después de que la planta parada se restablece, el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque puede alimentarse a la planta usada en la etapa (B) y/o la planta usada en la etapa (C).

20 Primero, se explica la etapa (A). En la etapa (A), se hace reaccionar propano, propileno o isobutileno y/o (met)acroleína con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular mediante un método de oxidación catalítica en fase gaseosa para producir ácido (met)acrílico en bruto. Más específicamente, el ácido (met)acrílico en bruto puede producirse mediante el método de producción de (met)acroleína a partir de propileno (isobutileno o t-butanol en el caso de metacroleína) como una materia prima en presencia de un catalizador de óxido compuesto basado en Mo-Bi compuesto de Mo-Bi-Fe-Co-Ni-B-Na-Si-O, etc., y sometiendo después a la (met)acroleína resultante a reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa en presencia de un catalizador de óxido compuesto basado en Mo-V compuesto de Mo-V-Sb-Ni-Cu-Si-O, etc., o el método de someter propano como una materia prima a oxidación catalítica en fase gaseosa en presencia de un catalizador de óxido compuesto basado en Mo-Bi-Te, un catalizador de óxido compuesto basado en Mo-Bi-Se o similar. En las siguientes descripciones, el procedimiento de producción de la presente invención se explica respecto a la producción de ácido acrílico como un ejemplo típico. Sin embargo, el procedimiento de producción de la presente invención también es aplicable a la producción de ácido metacrílico.

35 La reacción de oxidación puede realizarse mediante método de un paso, método de reciclado de propileno no reaccionado y método de reciclado de gas de escape de combustión. El procedimiento de producción de la presente invención puede realizarse por cualquiera de estos métodos.

(1) Método de un paso:

40 El método de un paso es un método tal en que en una reacción de etapa delantera, un gas mixto de propileno, aire y vapor se alimenta para convertir el gas mixto principalmente en acroleína y ácido acrílico, y después el gas de salida resultante de la reacción de etapa delantera se alimenta a una reacción de etapa trasera sin separar los productos de reacción anteriores de ahí. En la alimentación del gas de salida a la reacción de etapa trasera, cantidades adicionales de aire y vapor necesarios en la reacción de etapa trasera pueden alimentarse generalmente junto con el gas de salida de la reacción de etapa delantera a la reacción de etapa trasera.

(2) Método de reciclado de propileno no reaccionado:

45 En el método de reciclado de propileno no reaccionado, un gas de reacción que contiene ácido acrílico obtenido en la reacción de etapa trasera se introduce en un aparato de recogida de ácido acrílico para recoger ácido acrílico en forma de una disolución acuosa del mismo, y una parte de un gas de escape que contiene propileno no reaccionado que se obtiene en el aparato de recogida se suministra a la reacción de etapa delantera para reciclar y reutilizar una parte del propileno no reaccionado en él.

(3) Método de reciclado de gas de escape de combustión:

50 El método de reciclado de gas de escape de combustión es un método tal en que un gas de reacción que contiene ácido acrílico obtenido en la reacción de etapa trasera se introduce en el aparato de recogida de ácido acrílico para recoger ácido acrílico en forma de una disolución acuosa del mismo, y entonces una cantidad total del gas de escape descargado del aparato de recogido se oxida por combustión para convertir el propileno no reaccionado o similar contenido en el gas de escape principalmente en dióxido de carbono y agua, y una parte del gas de escape de combustión así obtenido se añade y recicla a la reacción de etapa delantera.

Ejemplos del reactor usado en la reacción de oxidación incluyen reactores tipo multitubular de lecho fijo, reactores tipo multi-placas de lecho fijo y reactores tipo lecho fluidizado, aunque no está limitado a estos reactores. Entre estos reactores, los reactores tipo multitubular de lecho fijo se han usado de forma extensiva para producir acroleína o ácido acrílico por reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa en que el propileno o isobutileno se hace reaccionar con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de óxido compuesto. Los reactores tipo multitubular de lecho fijo no están particularmente restringidos en tanto que estos reactores son útiles normalmente en aplicaciones industriales.

El ácido acrílico puede producirse normalmente a partir del gas que contiene ácido acrílico obtenido en la reacción de oxidación por cualquiera de los siguientes tres métodos.

(1) Método de poner en contacto el gas que contiene ácido acrílico con agua para recoger ácido acrílico en forma de una disolución acuosa del mismo; extraer ácido acrílico a partir de la disolución acuosa de ácido acrílico así obtenida usando un disolvente de extracción apropiado; después separar el extracto resultante en ácido acrílico y el disolvente.

(2) Método de poner en contacto el gas que contiene ácido acrílico con agua para recoger ácido acrílico en forma de una disolución acuosa del mismo; destilar la disolución acuosa de ácido acrílico así obtenida en presencia de un disolvente azeotrópico en una columna de separación azeotrópica para separar de forma azeotrópica ácido acrílico en bruto de una parte inferior de la columna; y después eliminar ácido acético del ácido acrílico en bruto obtenido.

(3) Método de poner en contacto el gas que contiene ácido acrílico con un disolvente orgánico para recoger ácido acrílico en forma de una disolución de disolvente orgánico de ácido acrílico, separando y eliminando así de forma simultánea agua, ácido acético, etc., de ahí; y después separar el ácido acrílico de la disolución de disolvente orgánico así obtenida de ácido acrílico.

El agua, ácido acético, disolvente orgánico, disolvente, disolvente azeotrópico (ejemplos de estos disolventes pueden incluir metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona, tolueno, acetato de propilo, acetato de etilo y disolventes mezclados de cualquiera de dos o más de los mismos), etc., pueden separarse usando una columna de destilación normal. Como la columna de destilación, pueden usarse columnas de destilación usadas generalmente en plantas químicas, que están constituidas de una única torre o dos o más torres. La columna de destilación puede estar provista allí dentro con bandejas o materiales de empaquetado. La bandeja o materiales de empaquetado usados en la columna de destilación no están particularmente restringidos, y cualquier bandeja o material de empaquetado normal puede usarse adecuadamente allí dentro. Estas bandejas o materiales de empaquetado pueden usarse en combinación de cualquiera de dos o más clases de los mismos.

Ejemplos de las bandejas pueden incluir bandejas que tienen una bajante tal como una bandeja de burbujeo, una bandeja de placa perforada, una bandeja de válvula, una bandeja SUPERFRAC y una bandeja MAX-FRAC, y bandejas que no tienen bajante tal como una bandeja de flujo dual. Ejemplos del material de empaquetado pueden incluir materiales de empaquetado regulares y materiales de empaquetado irregulares. Ejemplos específicos de los materiales de empaquetado regular pueden incluir "SULZER PACKING" producido por Sulzer Brothers Limited, "SUMITOMO SULZER PACKING" producido por Sumitomo Jukikai Kogyo Co., Ltd., "MELLAPAK" producido por Sumitomo Jukikai Kogyo Co., Ltd., "GEM-PAK" producido por Grich Inc., "MONTZ-PAK" producido por Montz Inc., "GOODROLL PACKING" producido por Tokyo Special Wire Netting Co., Ltd., "HONEYCOMB PACK" producido por Nihon Gaishi Co., Ltd., "IMPULSE PACKING" producido por Nagaoka Co., Ltd., y "MC PACK" producido por Mitsubishi Chemical Engineering Co., Ltd. Ejemplos específicos de los materiales de empaquetado irregulares pueden incluir "INTERLOX SADDLES" producido por Norton Inc., "TELLERETT" producido por Nittetsu Kakoki Co., Ltd., "POLE RINGS" producido por BASF AG, "CASCADE MINI-RING" producido por Mass-Transfer Inc., y "FLEXI-RINGS" producido por Nikki Co., Ltd.

Como un refrigerante unido a la columna de destilación, puede usarse un intercambiador de calor de enfriamiento de gas superior (condensador) y un intercambiador de calor de enfriamiento de gas de respiradero (condensador de gas de respiradero), que puede unirse a la columna de destilación. Estos condensadores se clasifican generalmente en condensadores instalados en la columna y condensadores instalados fuera de la columna. El tipo del condensador y el condensador de gas de respiradero no está restringido particularmente. Ejemplos específicos de estos condensadores pueden incluir condensadores de tipo placa de tubería fija vertical, condensadores tipo placa de tubería fija horizontal, condensadores tipo tubería con forma de U, condensadores tipo tubería doble, condensadores tipo espiral, condensadores tipo bloque piramidal y condensadores tipo placa.

El intercambiador de calor (evaporador) unido a la columna de destilación para calentar un líquido del fondo de la misma se clasifica generalmente en evaporadores instalados en la columna y evaporadores instalados fuera de la columna. El tipo del evaporador unido a la columna de destilación no está particularmente restringido. Ejemplos específicos del evaporador pueden incluir evaporadores tipo placa de tubería fija vertical, evaporadores tipo placa de tubería fija horizontal, evaporadores tipo tubería con forma de U, evaporadores tipo tubería doble, evaporadores tipo espiral, evaporadores tipo bloque piramidal, evaporadores tipo placa y evaporadores tipo evaporador de película fina.

Los materiales de varias boquillas, cuerpo de la columna, evaporadores, condensadores, condensadores de gas de respiradero, conductos, soportes, placas de colisión (que incluyen las placas superiores), etc., de la columna de destilación no están particularmente restringidas, y pueden seleccionarse de forma apropiada según las propiedades de los respectivos líquidos a partir de los puntos de vista de compuestos fácilmente polimerizables a tratar, condiciones de temperatura y propiedad anti-corrosión. En la producción de ácido (met)acrílico o ésteres (met)acrílicos, ejemplos de los materiales pueden incluir aceros inoxidables tales como SUS304, SUS304L, SUS316, SUS316L, SUS317, SUS317L y SUS327, hastelloys o similares.

Como el ácido acrílico es un compuesto fácilmente polimerizable, se prefiere que los componentes de baja ebullición se eliminen de la disolución de reacción añadiendo un inhibidor de polimerización a ella. Ejemplos del inhibidor de polimerización pueden incluir acrilato de cobre, ditiocarbamatos de cobre, compuestos de fenol y compuestos de fenotiazina. Ejemplos específicos de los ditiocarbamatos de cobre pueden incluir dialquilditiocarbamatos de cobre tales como dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dipropilditiocarbamato de cobre y dibutilditiocarbamato de cobre; alquilditiocarbamatos cíclicos de cobre tales como etilenditiocarbamato de cobre, tetrametilenditiocarbamato de cobre, pentametilenditiocarbamato de cobre y hexametilenditiocarbamato de cobre; y oxidialquilditiocarbamatos cíclicos de cobre tales como oxidietilenditiocarbamato de cobre. Ejemplos específicos de los compuestos de fenol pueden incluir hidroquinona, metoquinona, pirogalol, catecol, resorcina, fenol y cresol. Ejemplos específicos de los compuestos de fenotiazina pueden incluir fenotiazina, bis-(α -metilbencil)fenotiazina, 3,7-dioctil-fenotiazina y bis-(α , α' -dimetilbencil)fenotiazina. Estos compuestos pueden usarse individualmente o en combinación de cualquiera de dos o más de los mismos.

Después, se explica la etapa (B). En la etapa (B), el ácido (met)acrílico en bruto se purifica para producir ácido (met)acrílico de alta pureza (en adelante denominado como producto de ácido (met)acrílico). La etapa (B) normalmente incluye una etapa de purificación de ácido (met)acrílico en bruto (en adelante, solo el ácido acrílico en bruto se describe como un ejemplo típico).

Etapa de purificación de ácido acrílico en bruto:

En la etapa de purificación de ácido acrílico en bruto, los componentes de alta ebullición se eliminan del ácido acrílico en bruto para obtener ácido acrílico de alta pureza. Ejemplos de los componentes de alta ebullición pueden incluir aldehídos tales como, por ejemplo, benzaldehído y furfural, ácidos maleicos tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, aductos de Michael de ácido acrílico o similar. Ejemplos de los aductos de Michael pueden incluir dímeros acrílicos, trímeros acrílicos, tetrámeros acrílicos o similares.

En el caso donde el ácido acrílico en bruto contiene los aldehídos y/o los ácidos maleicos, el ácido acrílico en bruto se pretrata preferiblemente con un agente para eliminar los aldehídos y/o los ácidos maleicos de ahí (referido a la Solicitudes de Patente Japonesa Abiertas a Inspección núms. 2001-58970 y 2001-213839). Más específicamente, después de añadirse un compuesto de hidracina al ácido acrílico en bruto para reaccionar previamente con los aldehídos y/o los ácidos maleicos contenidos en el ácido acrílico en bruto con eso, el ácido acrílico en bruto se somete preferiblemente a purificación por destilación. El aparato de reacción usado para la reacción entre los aldehídos y/o los ácidos maleicos contenidos en el ácido acrílico en bruto y el compuesto de hidracina no está restringido particularmente mientras pueda asegurar una temperatura y un tiempo de residencia necesario para la reacción. Ejemplos del aparato de reacción pueden incluir un recipiente de reacción equipado con un agitador y un recipiente de reacción tipo tubo. La temperatura de reacción es preferiblemente tan baja como sea posible, más específicamente, en el intervalo desde un punto de fusión del ácido acrílico a 50°C. El tiempo de reacción (tiempo de residencia) es normalmente no menor que 10 min, preferiblemente 30 min a 3 horas.

Ejemplos del compuesto de hidracina pueden incluir hidracina, hidrato de hidracina, fenilhidracina, sulfato de hidracina y cloruro de hidracina. Estos compuestos de hidracina pueden usarse en forma de una mezcla de cualquiera de dos o más de los mismos. La cantidad del compuesto de hidracina añadida puede seleccionarse apropiadamente según las cantidades de los aldehídos y/o los ácidos maleicos además de concentraciones admisibles de los aldehídos y/o los ácidos maleicos contenidos en el ácido acrílico de alta pureza obtenidos después de la destilación de los mismos.

El compuesto de hidracina se añade preferiblemente directamente al ácido acrílico en bruto. La cantidad del compuesto de hidracina añadido es normalmente 0,1 a 2 veces por mol, preferiblemente 0,5 a 2 veces por mol, más preferiblemente 0,5 a 1 vez por mol en base a la cantidad total de los aldehídos y los ácidos maleicos contenidos en el ácido acrílico en bruto.

El método de adición del compuesto de hidracina no está particularmente restringido. Como el compuesto de hidracina se necesita que reaccione con impurezas a eliminar, el tiempo de residencia desde la adición del compuesto de hidracina al ácido acrílico en bruto a la producción de ácido (met)acrílico purificado como un destilado desde una parte superior de la columna de destilación es preferiblemente 10 min a 5 horas, más preferiblemente 20 min a 3 horas. Cuando el tiempo de reacción (tiempo de residencia) es demasiado corto, el compuesto de hidracina puede fallar en reaccionar suficientemente con las impurezas. Por otro lado, cuando el tiempo de reacción (tiempo de residencia) es demasiado largo, hay un riesgo de que la cantidad de impurezas se aumente permitiendo la

descomposición del producto de reacción. Por lo tanto, el tiempo de reacción (tiempo de residencia) se selecciona preferiblemente del intervalo especificado anteriormente.

5 También, además del compuesto de hidracina, los aldehídos pueden eliminarse del ácido acrílico en bruto usando un compuesto de mercaptano tal como n-butil-mercaptano, n-octil-mercaptano y n-dodecil-mercaptano. Más específicamente, un líquido preparado añadiendo el compuesto de mercaptano al ácido acrílico en bruto puede pasarse a través de una columna de resina rellena con una resina de intercambio catiónico tipo ácido sulfónico a una temperatura de 20 a 90°C a una velocidad espacial (VE) de 0,1 a 10/hora para eliminar los aldehídos de ahí. El paso del líquido a través de la columna de resina puede realizarse o bien por un método de flujo hacia abajo o por un método de flujo hacia arriba. El agente de eliminación de aldehído anterior puede usarse en una cantidad de normalmente 1 a 8 moles en base a un mol de los aldehídos a eliminar.

10 El ácido acrílico en bruto tratado con el compuesto de hidracina y/o el compuesto de mercaptano puede purificarse normalmente en una columna de destilación añadiendo un inhibidor de polimerización tal como, por ejemplo, acrilato de cobre y ditiocarbamato de cobre. Como el inhibidor de polimerización, pueden usarse los mismos inhibidores de polimerización que los usados en la etapa (A). El ácido acrílico de alta pureza se destila de una parte superior de la columna de destilación, mientras los componentes de alta ebullición permanecen en un líquido en el fondo. El método de destilación no está particularmente restringido, y pueden usarse varios métodos de destilación tal como destilación sencilla y destilación de precisión. Además, el procedimiento de destilación puede realizarse o bien mediante un método continuo o mediante un método por cargas.

15 Mientras, aunque el método de purificación del ácido acrílico en bruto por destilación se explica anteriormente, en la presente invención, puede adoptarse también el método de purificación del ácido acrílico en bruto por cristalización.

20 Después, se explica la etapa (C). En la etapa (C), el ácido (met)acrílico en bruto se hace reaccionar con alcoholes para producir ésteres (met)acrílicos. Específicamente, la etapa (C) incluye una etapa de reacción de esterificación de reacción del ácido (met)acrílico en bruto con alcohol en presencia de un catalizador ácido, y una etapa de purificación de éster (met)acrílico de realización de procedimientos unitarios para concentrar la disolución de reacción resultante que contiene ésteres (met)acrílicos en bruto, tales como extracción, evaporación y destilación. Ejemplos de los ésteres (met)acrílicos producidos según el procedimiento de la presente invención pueden incluir (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de metoxietilo.

25 Etapa de reacción de esterificación:

Los alcoholes usados en la etapa de reacción de esterificación pueden seleccionarse de los correspondientes a los ésteres apuntados. Ejemplos de los alcoholes pueden incluir metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, i-butanol, sec-butanol, t-butanol, alcohol de 2-etilhexilo, alcohol de 2-hidroxietilo, alcohol de 2-hidroxipropilo y alcohol de metoxietilo.

30 Ejemplos del catalizador ácido pueden incluir catalizadores ácidos homogéneos y catalizadores ácidos sólidos heterogéneos. Ejemplos específicos de los catalizadores ácidos homogéneos pueden incluir ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico y ácido metanosulfónico. Ejemplos específicos de los catalizadores ácidos sólidos heterogéneos pueden incluir resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte, arcilla activa y zeolita ácida. Las resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte pueden ser o bien un tipo poroso o un tipo gel, y el grado de reticulado de la misma es normalmente 2 a 16%. Ejemplos de productos comerciales adecuados de las resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte pueden incluir resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte porosas "PK-208", "PK-216" y "PK-228" producidas por Mitsubishi Kagaku Co., Ltd., etc.

35 La reacción de esterificación puede realizarse por métodos convencionalmente conocidos sin ninguna limitación particular. El método de producción industrial puede ser o bien un método por cargas o un método en continuo. Las relaciones molares de las materias primas usadas en la reacción de esterificación, clase y cantidad de catalizador usado en ella, método de reacción, condiciones de reacción, etc., pueden seleccionarse de forma apropiada según las clases de alcoholes usadas en ella. Además, en la reacción y destilación anterior, un gas que contiene oxígeno como un inhibidor de polimerización puede añadirse al reactor, columna de destilación, etc., para evitar que ocurra la polimerización de ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos como productos de reacción.

40 Etapa de purificación de éster (met)acrílico:

45 Los ésteres (met)acrílicos en bruto obtenidos en la reacción de esterificación anterior se purifican mediante procedimientos unitarios tales como extracción, evaporación y destilación. La columna de destilación (columna de purificación) útil en los respectivos procedimientos unitarios puede ser igual que la explicada en la etapa (A). Las condiciones de los respectivos procedimientos unitarios pueden seleccionarse apropiadamente según las relaciones molares entre ácido (met)acrílico y alcohol como materias primas usadas en la reacción de esterificación, clase de catalizador usado en la reacción de esterificación además de las respectivas propiedades de las materias primas, sub-productos de reacción y ésteres (met)acrílicos. A través de los respectivos procedimientos unitarios anteriores,

los ésteres (met)acrílicos como productos apuntados se obtienen a partir de una parte superior de la columna de purificación de éster (met)acrílico.

5 El líquido del fondo obtenido de la columna de purificación contiene principalmente el inhibidor de polimerización y aductos de Michael. Ejemplos de los aductos de Michael pueden incluir los aductos de Michael obtenidos añadiendo ácido acrílico a los ésteres acrílicos anteriores tales como ésteres de alquilo (que tienen 2 a 8 átomos de carbono) o ésteres de cicloalquilo de ácido acrílico, específicamente, ésteres β -acriloxipropiónicos; aductos de Michael de alcoholes, específicamente, ésteres β -alcoxipropiónicos; ésteres de dímeros, trímeros o tetrámeros acrílicos; ácido β -hidroxipropiónico; y ésteres β -hidroxipropiónicos. Por esta razón, el líquido del fondo se alimenta preferiblemente como un líquido de alta ebullición a una columna de separación de componentes de alta ebullición para recuperar y reutilizar estas sustancias valiosas.

10 Después, se explica el tanque para almacenar temporalmente el ácido (met)acrílico en bruto. Se prefiere que el tanque tenga una capacidad capaz de almacenar una cantidad tal del ácido (met)acrílico en bruto como se produce durante 5 a 10 días en la etapa (A). El ácido (met)acrílico en bruto producido en la etapa (A) se alimenta directamente a través de un conducto y/o a través del tanque, en las respectivas etapas (B) y (C). Bajo condiciones de operación normales, la cantidad del ácido (met)acrílico en bruto almacenado en el tanque puede controlarse a 40 a 60%. Para este propósito, la carga operacional de cada una de las etapas (B) y (C) puede ajustarse de manera que la cantidad del ácido (met)acrílico en bruto producido en la etapa (A) esté bien equilibrado con la cantidad del ácido (met)acrílico en bruto consumido en las etapas (B) y (C).

15 En el caso donde la operación de la planta usada en la etapa (B) o (C) se para debido a que ocurren problemas en ella, el ácido (met)acrílico en bruto que se alimenta a la planta parada se almacena temporalmente en el tanque. El tiempo necesario para reparar la planta parada usada en la etapa (B) o (C) está en un día como lo más pronto y aproximadamente 7 días como lo más tarde.

20 La presente invención se caracteriza por que en el procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos que se realiza usando las plantas para las etapas (A), (B) y (C) además del tanque, estas instalaciones se diseñan de manera que la capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) (es decir, la cantidad de alimentación máxima del ácido (met)acrílico en bruto) es menor que una capacidad de consumo total de las plantas usadas en las etapas (B) y (C) (es decir, cantidad de consumo máximo del ácido (met)acrílico en bruto).

25 Debido a la característica anterior de la presente invención, las plantas usadas en las etapas (B) y/o (C) pueden permitir consumir el ácido acrílico excedente por una cantidad tal que corresponde a la capacidad mayor que la de la etapa (A). Por lo tanto, el ácido (met)acrílico en bruto excedente almacenado en el tanque puede tratarse adecuadamente, a saber, puede consumirse y reducirse sin ningún cambio esencial en la carga operacional de la planta usada en la etapa (A). Como resultado, incluso cuando la planta usada en la etapa (B) o (C) se para debido a que ocurren problemas en ella, la planta usada en la etapa (A) puede operarse de forma continua sin ningún cambio en la carga operacional de la misma, de manera que cualquier problema de polimerización debido al cambio en la carga operativa de la etapa (A) puede evitarse que ocurra.

30 En el caso donde la capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) sea idéntica a o mayor que la capacidad de consumo total de las plantas usadas en las etapas (B) y (C), puede ser difícil tratar de forma adecuada el ácido (met)acrílico en bruto excedente almacenado en el tanque. Como resultado, para reducir la cantidad de ácido (met)acrílico en bruto excedente, se necesita reducir la carga operacional de la planta usada en la etapa (A). La capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) es preferiblemente no más de 97%, más preferiblemente 70 a 90% en base a la capacidad de consumo total de las plantas usadas en las etapas (B) y (C). Cuando la capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) es menor que 70%, puede a veces preferirse más disponer de una serie adicional de planta para la etapa (A). Las capacidades de las plantas usadas en las respectivas etapas (A), (B) y (C) no están particularmente restringidas, y la capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) para producir el ácido (met)acrílico en bruto es normalmente no menor que 30000 toneladas por año.

Ejemplos

La presente invención se describe en más detalle mediante Ejemplos.

Ejemplo 1:

50 Una planta para la producción de ácido acrílico y acrilato de metilo que incluye una planta de producción de ácido acrílico en bruto (correspondiente a la etapa (A); denominada en adelante meramente como "planta A"), una planta de ácido acrílico de alta pureza (correspondiente a la etapa (B); denominada en adelante meramente como "planta B"), una planta de éster acrílico (correspondiente a la etapa (C); denominada en adelante meramente como "planta C"), y un tanque de almacenaje de ácido acrílico, se diseñó de manera que las respectivas plantas tenían las capacidades mencionadas posteriormente. Mientras, la planta (A) estaba constituida por un reactor de tipo multitubular, una columna de absorción, una columna de separación azeotrópica, una columna de separación de ácido acético y una columna de ácido acrílico en bruto; la planta (B) estaba constituida por un reactor y una columna de purificación de ácido acrílico de alta pureza; y la planta (C) estaba constituida por un reactor, una columna de

separación de ácido acrílico, una columna de extracción, una columna de recuperación de alcohol, una columna de separación de componente de baja ebullición y una columna de purificación de éster.

5 La planta (A) tenía una capacidad de producción de ácido acrílico en bruto de 14 ton/hora, la planta (B) tenía una capacidad de consumo de ácido acrílico en bruto de 6 ton/hora, y la planta (C) tenía una capacidad de consumo de ácido acrílico en bruto de 10 ton/hora. El ácido acrílico en bruto producido en la planta (A) se alimentó temporalmente al tanque de almacenaje de ácido acrílico, y después se alimentó desde el tanque de almacenaje de ácido acrílico a las plantas (B) y (C) a través de los respectivos conductos.

10 En la planta (A), una disolución acuosa de ácido acrílico (que contenía 55% en peso de ácido acrílico y 1,5% en peso de ácido acético) obtenida en la columna de absorción se alimentó a la columna de separación azeotrópica. La columna de separación azeotrópica se operó a una temperatura en la parte inferior de 83°C y una temperatura en la parte superior de 44°C mientras se controlaba una presión en la parte superior de 14 kPa. Como la operación de la planta (B) tuvo que pararse debido a que ocurrieron problemas en ella, el suministro del ácido acrílico en bruto desde el tanque a la planta (B) se terminó, aunque las plantas (A) y (C) estuvieron operando de forma continua. La planta (A) se operó a una carga de operación de 100%, y una parte del ácido acrílico en bruto producido en la planta (A) se consumió en la planta (C), mientras que un excedente del ácido acrílico en bruto a consumir en la planta (B) se almacenó en el tanque. Cuando la planta (B) se restableció después de 7 días, la cantidad del ácido acrílico en bruto almacenado en el tanque se aumentó del 50% inicial al 85%.

20 Mientras se operaba de forma continua la planta (A) a una carga de operación de 100% (capacidad de producción de ácido acrílico en bruto: 14 ton/hora), la planta (B) se operaba a una carga operacional de 100% (capacidad de consumo de ácido acrílico en bruto: 6 ton/hora) y la planta (C) se operaba a una carga operacional de 100% (capacidad de consumo de ácido acrílico en bruto: 10 ton/hora), de manera que la cantidad del ácido acrílico en bruto almacenado en el tanque se redujo al 50%. A partir de ahí, la carga operacional de la planta (C) se cambió a 80% a la que se continuó la operación de la planta (C). Como resultado, se confirmó que los problemas de operación de la planta (B) se superaron y la cantidad del ácido acrílico en bruto almacenado en el tanque se restableció (redujo) a un nivel normal sin cambio en la carga operacional de la planta (A). Después de 3 meses de la parada de operación de la planta (B), la planta se paró para la inspección periódica para revisar e inspeccionar un interior de la columna de separación azeotrópica (columna de deshidratación). Como resultado, se confirmó que no se reconocieron polímeros de ácido acrílico en ella.

Ejemplo comparativo 1:

30 El mismo procedimiento que se define en el Ejemplo 1 se llevó a cabo excepto que la capacidad de consumo de ácido acrílico en bruto de la planta (C) se cambió a 8 ton/hora y las demás plantas tenían las mismas capacidades que las usadas en el Ejemplo 1. Como la operación de la planta (B) se tenía que parar debido a que ocurrieron problemas en ella, el suministro del ácido acrílico en bruto desde el tanque a la planta (B) se terminó, aunque las plantas (A) y (C) se operaron de forma continua. La planta (A) se operó a una carga de operación de 100%, y una parte del ácido acrílico en bruto producido en la planta (A) se consumió en la planta (C), mientras un excedente del ácido acrílico en bruto a consumir en la planta (B) se almacenó en el tanque. Cuando la planta (B) se restableció después de 7 días, la cantidad del ácido acrílico en bruto almacenado en el tanque se aumentó del 50% inicial al 85%.

40 Después de restablecer la planta (B), las plantas (A), (B) y (C) se operaron respectivamente a una carga operacional de 100%. Sin embargo, como dicha operación de estas plantas falló al restablecer (reducir) la cantidad del ácido acrílico en bruto almacenado en el tanque a un nivel normal, la carga operacional de la planta (A) se redujo a 70%. Después de que la cantidad del ácido acrílico en bruto almacenado en el tanque se redujo al nivel normal, la carga operacional de la planta (A) se elevó de nuevo a 100% y se operó de forma continua. Desde el momento en que la carga operacional de la planta (A) se redujo a 70%, la presión diferencial entre la parte superior e inferior de la columna de separación azeotrópica (columna de deshidratación) se aumentó de forma gradual, y después de 2 meses, una operación continua de la planta (A) se hizo imposible. Como resultado de la revisión de la columna de separación azeotrópica (columna de deshidratación) para inspeccionar un interior de la misma, se confirmó que una gran cantidad de polímeros se reconocieron en bandejas de etapa 1 a 4.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos que comprende las etapas de:

5 (A) hacer reaccionar propano, propileno o isobutileno y/o (met)acroleína, con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular mediante un método de oxidación catalítica en fase gaseosa para producir ácido (met)acrílico en bruto;

(B) purificar el ácido (met)acrílico en bruto resultante para producir un producto de ácido (met)acrílico; y

(C) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico en bruto con alcohol para producir ésteres (met)acrílicos,

10 en caso de parada de una planta usada en cualquiera de las etapas (B) y (C) dispuestas en paralelo la una con la otra, un ácido (met)acrílico en bruto excedente resultante se almacena temporalmente en un tanque, y después de restaurar la planta parada, el ácido (met)acrílico en bruto almacenado en un tanque se alimenta a la planta usada en la etapa (B) y/o la planta usada en la etapa (C),

mientras una capacidad de producción de la planta usada en la etapa (A) se diseña de manera que sea menor que una capacidad de consumo total de las plantas usadas en las etapas (B) y (C).