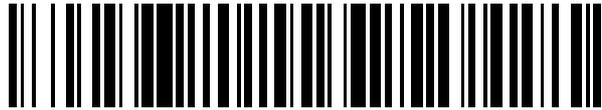


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 574**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2004 E 04792209 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 1721884**

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

30 Prioridad:

**02.03.2004 JP 2004057253**

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

**17.11.2014**

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;  
SUZUKI, YOSHIRO y  
OGAWA, YASUSHI**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 522 574 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

**5 CAMPO TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido (met)acrílico, y más particularmente a un procedimiento para producir ácido (met)acrílico purificando establemente mediante destilación ácido (met)acrílico durante un largo periodo de tiempo, evitando la polimerización de ácido (met)acrílico en la purificación de una solución de ácido (met)acrílico obtenida mediante una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor de propano, propileno, acroleína, isobutileno o alcohol *terc*-butílico usando una columna de destilación.

En la presente memoria descriptiva, "ácido (met)acrílico" es un término general para ácido acrílico y ácido metacrílico, y puede hacer referencia a uno o a ambos.

**15 CAMPO TÉCNICO**

El ácido (met)acrílico es industrialmente importante como materia prima para polímeros superabsorbentes o como materia prima para diversos (met)acrilatos. El ácido (met)acrílico se ha producido recientemente mediante una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor de propano, propileno, isobutileno o similares. Sin embargo, el ácido (met)acrílico es altamente polimerizable y a menudo se produce un producto sólido mediante una reacción de polimerización durante la purificación de ácido (met)acrílico mediante destilación, causando así problemas tales como la obstrucción de dispositivos que dificulta posiblemente una operación continua estable.

Por tanto, un ejemplo de técnica conocida para suprimir la formación de producto sólido en la producción de ácido (met)acrílico implica añadir diversos inhibidores de la polimerización (hidroquinona, fenotiazina, carbamato de cobre, un compuesto de *N*-oxilo, aire y similares) durante la destilación (véanse Eizo Omori, "Acrylic acid and its polymer (I)", Shokodo Co., Ltd., 1973; y los documentos JP 07-252477 A; JP 07-228548 A y JP 10-175912 A, por ejemplo). Se idean una operación de producción y un aparato de producción para reducir la parte de alta temperatura y la parte de acumulación en el aparato de producción de ácido (met)acrílico lo más posible, para suprimir la reacción de polimerización indeseable (véase el documento JP 08-239341 A, por ejemplo).

Sin embargo, estas contramedidas solas no son suficientes para suprimir la polimerización en la etapa de purificación de ácido (met)acrílico, y se ha deseado el surgimiento de una técnica de prevención de la polimerización a un nivel superior para lograr una operación continua estable.

El documento US 6.448.438 B1 da a conocer un procedimiento para purificar ácido acrílico evitando la polimerización de ácido acrílico, que comprende llevar a cabo la destilación por deshidratación de una solución acuosa de ácido acrílico mediante una columna de deshidratación.

**40 DIVULGACIÓN DE LA INVENCION**

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para suprimir una reacción de polimerización indeseable de ácido (met)acrílico en una etapa de purificación para producir ácido (met)acrílico, y para evitar la aparición de problemas debido a la obstrucción de dispositivos o similares, logrando así una operación continua estable.

Los inventores de la presente invención han realizado diversos estudios para resolver los problemas anteriormente mencionados, y han encontrado que la polimerizabilidad del ácido (met)acrílico aumenta cuando está presente agua a un cierto intervalo de concentración. Basándose en el hallazgo, los inventores de la presente invención han encontrado que puede evitarse la aparición de problemas de polimerización y puede lograrse una operación continua estable iniciando el suministro de ácido (met)acrílico después de ajustar la concentración de agua en el líquido de fondo de columna de una columna de destilación (de aquí en adelante, puede hacerse referencia también a una columna de destilación que contiene un disolvente azeotrópico para llevar a cabo la destilación como "columna de destilación azeotrópica") a una concentración específica o menos al inicio de la operación de la columna de destilación, y por tanto han completado la presente invención.

Es decir, el quid de la presente invención se describe a continuación.

60 1. Un procedimiento para producir ácido (met)acrílico como se define en la reivindicación 1.

2. El procedimiento para producir ácido (met)acrílico en el que: se emplea como líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua: (1) una solución de ácido (met)acrílico obtenida poniendo en contacto un gas de reacción que contiene ácido (met)acrílico, que se obtuvo mediante reacción de oxidación catalítica en fase de vapor, con un disolvente de absorción para absorber el ácido (met)acrílico; o (2) una solución de ácido (met)acrílico

obtenida extrayendo ácido (met)acrílico de la solución acuosa de ácido (met)acrílico usando un disolvente de extracción para extraer ácido (met)acrílico de la solución acuosa de ácido (met)acrílico.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5

La FIG. 1 es un diagrama que muestra una realización de la presente invención.  
La FIG. 2 es un diagrama que muestra otra realización de la presente invención.

#### MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

10

De aquí en adelante, se describirá con más detalle la presente invención.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácido (met)acrílico que comprende: destilar un líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua que comprende ácido (met)acrílico y agua usando una columna de destilación en presencia de un disolvente azeotrópico que hierve junto con al menos agua para retirar el agua de la solución acuosa de ácido (met)acrílico mediante azeotropía con el disolvente azeotrópico, en el que, después de llevar a cabo la destilación del disolvente azeotrópico en la columna de destilación, se destila el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua en presencia del disolvente azeotrópico.

15

20

El líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua no está particularmente limitado, a condición de que la solución comprenda ácido (met)acrílico y agua. Los ejemplos de líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua incluyen una solución acuosa de ácido (met)acrílico, una solución acuosa de ácido (met)acrílico que contiene un disolvente orgánico y una solución orgánica de ácido (met)acrílico que contiene agua.

25

El procedimiento para producir ácido (met)acrílico de la presente invención no está particularmente limitado, a condición de que el procedimiento incluya una etapa de retirada de agua del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua mediante azeotropía con un disolvente azeotrópico usando una columna de destilación. Un ejemplo de procedimiento para producir ácido (met)acrílico incluye un procedimiento que incluye: una etapa de oxidación para llevar a cabo una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor de propano, propileno, acroleína, isobutileno o alcohol *terc*-butílico como material de partida; una etapa de recogida para recoger un gas que contiene ácido (met)acrílico de la etapa de oxidación poniendo en contacto el gas con un disolvente de absorción tal como el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua; una etapa de separación mediante destilación de ácido (met)acrílico y agua del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua usando un disolvente azeotrópico apropiado; una etapa de separación mediante destilación de las impurezas de bajo punto de ebullición tales como ácido acético del ácido (met)acrílico de forma continua y una etapa de separación mediante destilación de las impurezas de alto punto de ebullición adicional.

30

35

Los ejemplos adicionales del procedimiento recientemente empleado para producir ácido (met)acrílico al que puede aplicarse la presente invención incluyen: un procedimiento para producir ácido (met)acrílico que incluye una etapa de separación mediante destilación azeotrópica de impurezas de bajo punto de ebullición, tales como agua y ácido acético, y un disolvente del ácido (met)acrílico a la vez y un procedimiento para producir ácido (met)acrílico que incluye una etapa de extracción de ácido (met)acrílico del agua usando un disolvente de extracción tal como metilisobutilcetona, acetato de isopropilo, metiletilcetona, tolueno o ciclohexano, y separando mediante destilación azeotrópica el disolvente de extracción y el agua restante en el ácido (met)acrílico extraído.

40

45

En la presente invención, es preferible emplear como líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua: (1) una solución de ácido (met)acrílico obtenida poniendo en contacto un gas de reacción que contiene ácido (met)acrílico, que se obtuvo mediante una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor, con un disolvente de absorción para absorber el ácido (met)acrílico; o (2) una solución de ácido (met)acrílico obtenida extrayendo ácido (met)acrílico de la solución acuosa de ácido (met)acrílico usando un disolvente de extracción para extraer el ácido (met)acrílico de la solución acuosa de ácido (met)acrílico. La solución de ácido (met)acrílico en el punto (1) o (2) puede obtenerse mediante el procedimiento anteriormente mencionado para producir ácido (met)acrílico.

50

El disolvente de absorción no está particularmente limitado, a condición de que el disolvente pueda absorber ácido (met)acrílico gaseoso. Se usa habitualmente agua o un condensado del gas que contiene ácido (met)acrílico como disolvente de absorción. Puede usarse también como disolvente de absorción un disolvente orgánico descrito anteriormente, tal como metilisobutilcetona.

55

El disolvente de extracción no está particularmente limitado, a condición de que el disolvente pueda extraer ácido (met)acrílico de la solución acuosa de ácido (met)acrílico. El disolvente orgánico ejemplificado anteriormente puede usarse como disolvente de extracción.

60

El disolvente azeotrópico se selecciona de disolventes que forman cada uno una mezcla azeotrópica con agua o con agua y ácido acético. Los ejemplos de disolvente que hierve junto con agua incluyen acetato de *n*-butilo, acetato de isobutilo, acetato de isopropilo y metilisobutilcetona. Los ejemplos de disolvente que hierve junto con agua y ácido acético incluyen tolueno, heptano, ciclohexano y diisobutiléter.

65

Pueden estar presentes diversas impurezas en el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua obtenido mediante el procedimiento anteriormente mencionado para producir ácido (met)acrílico. Los ejemplos de impurezas de bajo punto de ebullición incluyen formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, isobutilaldehído, acroleína, metacroleína, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, un disolvente azeotrópico y agua. Los ejemplos de impurezas de alto punto de ebullición incluyen ácido propiónico, ácido crotonico, ácido isobutírico, benzaldehído, furfural, ácido benzoico, fenol, ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico, ácido  $\beta$ -hidroxiisobutírico, ácido  $\beta$ -acriloxipropiónico, ácido  $\beta$ -metacriloxiisobutírico y un inhibidor de la polimerización.

Entre las numerosas impurezas, una de las impurezas que debe tener una concentración controlada en la presente invención es el agua. La razón es porque los inventores de la presente invención han encontrado como hechos experimentales que el ácido (met)acrílico polimeriza fácilmente y aumenta la producción de sustancia polimerizada insoluble cuando la concentración de agua en ácido (met)acrílico entra dentro de un cierto intervalo. La concentración de agua en ácido (met)acrílico en la que la polimerización se acelera está en el intervalo de aproximadamente 5 a 20 % en masa.

Por su parte, la concentración de agua (concentración de agua con respecto a la cantidad total de ácido (met)acrílico y agua) en el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua producido mediante una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor es generalmente de 25 a 75 % en masa, aunque también depende del proceso. Incluso cuando se usa un disolvente de extracción, la concentración de agua en una solución de la que se extrae ácido (met)acrílico supera habitualmente de 10 % en masa en la extracción industrial de ácido (met)acrílico. Por tanto, en cualquier procedimiento de los procedimientos anteriormente mencionados para producir ácido (met)acrílico, se expone el ácido (met)acrílico en el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua a un entorno a una concentración de agua en la que el ácido (met)acrílico polimerice fácilmente dentro de una columna de destilación azeotrópica cuando se retira el agua por destilación en la columna de destilación azeotrópica.

La operación de una columna de destilación se inicia habitualmente: suministrando agua a la columna de destilación, iniciando la destilación del agua, que sirve como lavado con agua, y suministrando entonces un líquido de suministro real, o suministrando un líquido de suministro real bruscamente para destilación. En esos casos, el líquido en la cercanía del fondo de columna se mantiene a altas temperaturas y se expone a un entorno a una concentración de agua de 5 a 20 % en masa durante un largo periodo de tiempo después del suministro del líquido de suministro real, hasta que la concentración de agua en el líquido de fondo de la columna alcanza varios puntos de % en masa o menos. Ha resultado que evitar completamente la polimerización es difícil incluso con contramedidas tales como aplicar una gran cantidad de inhibidor de la polimerización durante este tiempo.

Adicionalmente, los inventores de la presente invención han determinado que un polímero insoluble, formado en la parte del fondo de la columna y la parte inferior de la columna mediante operación en estado no estacionario al inicio de la operación actúa como desencadenante de la formación de polímero durante la operación en estado estacionario después de ello. Lo anterior es presuntamente atribuible al siguiente fenómeno. Es decir, el polímero formado en la parte del fondo de la columna o dentro de la columna de destilación al inicio de la operación causa la acumulación de un líquido o la inhibición de la dispersión uniforme de un inhibidor de la polimerización, causando así una polimerización aún ligera de ácido (met)acrílico en la operación en estado estacionario. Incluso en la operación en estado estacionario, el polímero insoluble se forma continuamente en el líquido de la columna de destilación como se describe anteriormente. El polímero insoluble formado causa la obstrucción parcial de los poros de bandejas o rellenos, y un polímero insoluble pelado causa la inhibición del flujo en tubos de extracción, la obstrucción o daño de bombas y similares. Basándose en dicha verificación, los inventores de la presente invención han logrado el procedimiento de la presente invención.

Es decir, el procedimiento de la presente invención ajusta el tiempo de residencia al mínimo y la temperatura a una temperatura lo más baja posible en una parte en la que la concentración de agua en el ácido (met)acrílico entra dentro del intervalo para acelerar la polimerización de ácido (met)acrílico.

Cuando se suministra agua a una columna de destilación en que se lleva a cabo la destilación por un disolvente azeotrópico, el caudal de líquido y el caudal de gas dentro de la columna de destilación cambian debido al agua suministrada, y la temperatura dentro de la columna de destilación cambia también. Dentro de la columna de destilación, se alcanza pronto el estado estacionario, y por tanto una fluctuación en la cantidad de agua en la columna de destilación no causa ningún problema en la destilación azeotrópica habitual.

Sin embargo, cuando se suministra ácido (met)acrílico junto con agua, se forman localmente unas condiciones en las que el ácido (met)acrílico polimeriza fácilmente (un estado de alta concentración de agua) antes de que la composición dentro de la columna de destilación alcance el estado estacionario, causando así la polimerización dentro de la columna de destilación.

La destilación del disolvente azeotrópico se lleva a cabo para evitar lo anterior. Se lleva a cabo la destilación azeotrópica del disolvente azeotrópico y el agua restante en la columna de destilación y se inicia entonces el suministro de líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua.

En la presente invención, el disolvente azeotrópico y el agua pueden suministrarse en combinación durante la destilación del disolvente azeotrópico. Dicha operación permite una destilación por el disolvente azeotrópico llevada a cabo anteriormente en las mismas condiciones o condiciones similares que las condiciones azeotrópicas del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua y disolvente azeotrópico. La operación es preferible para: suprimir fluctuaciones en las condiciones de destilación, desde aquellas de destilación azeotrópica del agua restante en la columna de destilación y el disolvente azeotrópico hasta aquellas de destilación azeotrópica del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua y disolvente azeotrópico, y para suprimir la formación de producto polimerizado.

Se describirá a continuación con detalle el procedimiento de la presente invención.

Al inicio de una operación de columna de destilación azeotrópica, se suministra en primer lugar un disolvente azeotrópico. Se lleva a cabo la destilación hasta que el agua restante en la columna de destilación alcanza una concentración predeterminada o menos, y se inicia entonces el suministro del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua. El agua restante en la columna de destilación es el agua restante después de la destilación de agua llevada a cabo durante el apagado antes del inicio de la operación, o el agua restante después de la destilación de agua llevada a cabo al inicio de la operación antes de la destilación del disolvente azeotrópico. El agua está presente dentro de la columna de destilación, aunque en cantidad pequeña, a menos que se lleve a cabo una operación especial.

El suministro de disolvente azeotrópico se detiene después de suministrar la cantidad para soportar en la columna de destilación azeotrópica de cuando se mantiene un estado de reflujo total. Como condiciones operativas de la columna de destilación azeotrópica en este caso, se emplean preferiblemente una temperatura de operación y una presión de operación en estado estacionario. Adicionalmente, la cantidad de suministro de inhibidor de la polimerización es preferiblemente la misma que durante la operación en estado estacionario. Las condiciones operativas de la columna de destilación azeotrópica pueden ajustarse suministrando agua a una cantidad correspondiente a la cantidad de agua en el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua junto con el disolvente azeotrópico a la columna de destilación azeotrópica.

El criterio de valoración de la destilación del disolvente azeotrópico no está particularmente limitado, a condición de que la cantidad de agua restante en la columna de destilación azeotrópica pueda reducirse suficientemente mediante destilación del disolvente azeotrópico, de tal modo que el ácido (met)acrílico no esté expuesto a condiciones en las que el ácido (met)acrílico polimerice fácilmente, durante un periodo de tiempo largo durante la azeotropía del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua y disolvente azeotrópico. El criterio de valoración de la destilación del disolvente azeotrópico se determina por la concentración de agua en el líquido del fondo de columna.

En la presente invención, la destilación de una solución acuosa de ácido (met)acrílico en presencia de un disolvente azeotrópico se lleva a cabo suministrando el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua a una columna de destilación cuando o después de que la concentración de agua en el líquido del fondo de columna de la columna de destilación, en la que se lleva a cabo la destilación del disolvente azeotrópico, alcance 4 % en masa o menos, para suprimir la formación de producto polimerizado.

En la destilación del disolvente azeotrópico, se mide la concentración de agua en el fondo de columna en el momento en que la operación alcanza un estado de reflujo total. Si la concentración de agua es de 4 % en masa o menos, se inicia el suministro de líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua. En este caso, la concentración de agua en el fondo de columna es más preferiblemente de 1 % en masa o menos. Si la concentración de agua en el líquido de fondo de columna es mayor de 4 % en masa, se continúa adicionalmente la operación de reflujo total por el disolvente azeotrópico, y cuando la concentración de agua alcanza 4 % en masa o menos, se inicia el suministro de líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua.

Como columna de destilación azeotrópica, puede emplearse una columna de destilación conocida tal como una columna de platos o una columna de relleno. El número de platos teóricos de la columna de destilación azeotrópica es preferiblemente de 3 o más, y puede seleccionarse apropiadamente desde el punto de vista de la capacidad de destilación, coste del equipo y similares. En general, el número de los mismos es preferiblemente de aproximadamente 5 a 25. Pueden usarse bandejas conocidas como bandejas proporcionadas en la columna de platos, independientemente de la presencia o ausencia de bajante. Los ejemplos de bandejas incluyen bandejas de campanas de burbujeo, bandejas de plato perforado, bandejas de burbujeo, bandejas Superfrac, bandejas Max-Frac y bandejas de flujo dual.

La columna de destilación azeotrópica puede rellenarse con diversos tipos de relleno. El relleno puede ser de forma estructurada o aleatoria. Los ejemplos de relleno estructurado incluyen: relleno SULZER disponible en Sulzer Brothers Ltd.; relleno SUMITOMO-SULZER disponible en Sumitomo Heavy Industries, Ltd.; MELLAPAK disponible en Sumitomo Heavy Industries, Ltd.; GEM-PAK disponible en Koch-Glitsch, LP; MONTZ-PAK disponible en Julius Montz GmbH; relleno GOOD ROLL disponible en Tokyo Tokushu Kanaami K. K.; HONEYCOMB PACK disponible

en NGK Insulators, Ltd.; relleno IMPULSE disponible en Nagaoka International Corporation y MC PACK disponible en Mitsubishi Chemical Engineering Corporation. Los ejemplos de relleno aleatorio incluyen: monturas INTALOX disponibles en Saint-Gobain NorPro; TELLERETT disponible en Nittetsu Chemical Engineering Ltd.; anillos PALL disponibles en BASF Aktiengesellschaft; minianillos CASCADE disponibles en Mass Transfer Ltd. y anillos FLEXI disponibles en JGC Corporation.

Pueden usarse uno o más tipos de las bandejas o rellenos en la columna de destilación azeotrópica. En la presente invención, las bandejas y rellenos pueden usarse en combinación.

La destilación del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua en presencia de un disolvente azeotrópico se lleva a cabo preferiblemente en condiciones en las que la concentración de agua en el líquido del fondo de columna no aumente acelerando la polimerización, para suprimir la formación de producto polimerizado. Las condiciones pueden ajustarse arbitrariamente según diversas condiciones, tales como el tipo de disolvente azeotrópico, el contenido de agua del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua, el punto de ebullición de la sustancia azeotrópica, la presión de la columna de destilación y la cantidad de suministro de cada uno del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua y el disolvente azeotrópico a la columna de destilación.

Los ejemplos de condiciones incluyen una temperatura de la parte superior de la columna de 30 a 60 °C y una presión dentro de la columna de destilación de 10 a 30 kPa cuando se usa como líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua una solución acuosa de ácido (met)acrílico preparada absorbiendo un gas de reacción obtenido mediante una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor en agua, y se usa después tolueno como disolvente azeotrópico.

En la presente invención, puede emplearse otra técnica conocida para suprimir la polimerización del ácido (met)acrílico en combinación sin estropear el efecto de la presente invención. Cuando se combina la presente invención con una técnica de prevención de la polimerización convencional de ácido (met)acrílico, puede suprimirse más eficazmente una reacción de polimerización indeseable en una etapa de purificación de ácido (met)acrílico.

La técnica para combinar no está particularmente limitada a ningún procedimiento convencional. Sin embargo, un procedimiento típico implica la adición de un inhibidor de la polimerización junto con un gas que contiene oxígeno molecular, en particular aire, a una columna de destilación. Los ejemplos de inhibidor de la polimerización incluyen: inhibidores de la polimerización basados en fenol tales como hidroquinona; inhibidores de la polimerización basados en amina tales como fenotiazina, fenilendiaminas y compuestos de *N*-oxilo, e inhibidores de la polimerización basados en sal metálica tales como la sal de cobre de dialquilditiocarbamato y la sal de cobre de acrilato.

Es preferible minimizar los factores que causan una reacción de polimerización indeseable de ácido (met)acrílico, tales como una parte a alta temperatura, una parte de largo tiempo de residencia, una parte de acumulación (espacio muerto) y proyecciones en la columna de destilación azeotrópica, para ejercer adicionalmente el efecto de la presente invención.

En la presente invención, el disolvente azeotrópico o disolvente de extracción puede retirarse mediante destilación del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua suministrado a la columna de destilación azeotrópica después o mientras se retira el agua del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua mediante destilación del disolvente azeotrópico. El disolvente azeotrópico o disolvente de extracción retirado pueden reciclarse a la siguiente producción de ácido (met)acrílico.

De aquí en adelante, se describirán con más detalle realizaciones de la presente invención.

Una realización preferible de la presente invención incluye un procedimiento de producción mostrado en la FIG. 1. El procedimiento de producción emplea un aparato de producción dotado de: una columna de recogida 1 para recoger un gas que contiene ácido (met)acrílico, obtenido mediante una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor, en agua como disolvente de absorción; una columna de destilación azeotrópica 2 para destilar agua en una solución acuosa de ácido (met)acrílico, hirviendo la solución acuosa de ácido (met)acrílico obtenida en la columna de recogida 1 junto con un disolvente azeotrópico y una columna de separación de sustancias de bajo punto de ebullición 3 para separar las sustancias de bajo punto de ebullición (ácido acético o similares) del ácido (met)acrílico del que se retira el agua en la columna de destilación azeotrópica. La columna de destilación azeotrópica 2 y la columna de separación de sustancias de bajo punto de ebullición 3 están dotadas cada una de un condensador (no mostrado) para condensar el vapor de la parte superior de la columna y un colector 5 o 6 para recibir el condensado obtenido.

En la columna de recogida 1, se recoge ácido (met)acrílico en el gas que contiene ácido (met)acrílico en agua mediante un contacto gas-líquido del gas que contiene ácido (met)acrílico y agua. El componente gaseoso del gas que contiene ácido (met)acrílico, que no se recoge en agua, se descarga como gas de ventilación.

En la columna de destilación azeotrópica 2, se lleva a cabo la destilación del disolvente azeotrópico antes de la destilación azeotrópica de la solución acuosa de ácido (met)acrílico. Se condensa el vapor que contiene agua restante en la columna de destilación azeotrópica 2 y el disolvente azeotrópico en el condensador, y se reciben en el colector 5. Se suministra un inhibidor de la polimerización al condensador para suprimir la formación de producto polimerizado en el condensador o el colector 5.

Se separa el condensado recibido en el colector 5 en agua y disolvente azeotrópico. El agua se devuelve a la columna de recogida 1 y se usa para recoger ácido (met)acrílico. Se suministra al disolvente azeotrópico un inhibidor de la polimerización para suprimir la aparición de polimerización en la columna de destilación azeotrópica 2 y se devuelve el disolvente azeotrópico a la columna de destilación azeotrópica 2.

Cuando se reduce la concentración de agua en el líquido de fondo de columna de la columna de destilación azeotrópica 2 a un valor apropiado mediante dichas operaciones, se suministra la solución acuosa de ácido (met)acrílico a la columna de destilación azeotrópica 2 para retirar el agua de la solución acuosa de ácido (met)acrílico mediante destilación azeotrópica.

En la columna de separación de sustancias de bajo punto de ebullición 3, se purifica por destilación el líquido de ácido (met)acrílico, del que se retira el agua, obtenido del líquido de fondo de columna de la columna de destilación azeotrópica 2. Se condensa el vapor que contiene ácido acético, ácido (met)acrílico y similares de la parte superior de columna de la columna de separación de sustancias de bajo punto de ebullición 3 en el condensador y se recibe en el colector 6 como condensado. Se suministra un inhibidor de la polimerización al condensador, para suprimir así la formación de producto polimerizado en el condensador o el colector 6. El condensado recibido en el colector 6 puede devolverse parcialmente a la columna de separación de sustancias de bajo punto de ebullición 3, puede devolverse parcialmente a la columna de destilación azeotrópica 2, o puede separarse parcialmente de ácido acético para recuperar el ácido (met)acrílico purificado.

Adicionalmente, otra realización preferible de la presente invención incluye el procedimiento de producción mostrado en la FIG. 2. El procedimiento de producción emplea el mismo aparato de producción que se describe anteriormente, excepto porque el aparato está dotado de una columna de extracción 7 para extraer en un disolvente de extracción ácido (met)acrílico a partir de la solución acuosa de ácido (met)acrílico obtenida en la columna de recogida 1, de modo que el extracto de ácido (met)acrílico obtenido se suministre a la columna de destilación azeotrópica 2.

La solución acuosa de ácido (met)acrílico obtenida en la columna de recogida 1 se recibe en la columna de extracción 7. En la columna de extracción 7, se extrae ácido (met)acrílico en la solución acuosa con el disolvente de extracción, proporcionando así un extracto de ácido (met)acrílico. Puede devolverse la fase acuosa de la columna de extracción 7 a la columna de recogida 1 para usarse para recoger ácido (met)acrílico o puede distribuirse a una etapa de recuperación del disolvente de extracción a partir de la fase acuosa. Se usa como disolvente de extracción el mismo disolvente que el disolvente azeotrópico. Se usa como disolvente de extracción un disolvente novedoso, o el disolvente azeotrópico o disolvente de extracción recuperado en la producción de ácido (met)acrílico.

En la columna de destilación azeotrópica 2, se destila el extracto de ácido (met)acrílico después de llevar a cabo la destilación del disolvente azeotrópico como se describe anteriormente, retirando así el disolvente de extracción y el agua del extracto de ácido (met)acrílico. Se obtiene ácido (met)acrílico purificado de la misma manera.

Cada una de las realizaciones descritas anteriormente suprime la reacción de polimerización indeseable de ácido (met)acrílico en una etapa de purificación para producir ácido (met)acrílico, evita problemas debido a la obstrucción de dispositivos o similares y puede lograr una operación continua estable.

### Ejemplos

De aquí en adelante, se describirá más específicamente la presente invención con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no está limitada a los mismos.

#### Ejemplo 1

Se usó como columna de destilación azeotrópica una columna de destilación con un diámetro de 1.000 mm dotada de un hervidor en la parte del fondo, un condensador en la parte superior de la columna y 30 bandejas onduladas dentro de la columna de destilación. Se conectó una salida del condensador al equipo de vacío. Se proporcionó al hervidor una tubería de circulación para hacer circular el líquido del fondo de columna sacando parte del líquido de la parte del fondo de columna de la columna de destilación azeotrópica (líquido del fondo de columna) y para suministrar el líquido del fondo de columna a la columna de destilación azeotrópica de nuevo. Se proporcionó entre el condensador y el equipo de vacío un colector para recibir el condensado formado en el condensador. Se conectaron tubos y demás arbitrariamente al colector para refluir cada una de la capa superior y la capa inferior del

condensado recibido independientemente a la columna de destilación azeotrópica, o para sacar cada una de la capa superior y la capa inferior del condensado recibido independientemente

5 Se suministró tolueno al fondo de columna mientras se controlaba una presión de vapor en la parte superior de la columna de 15 kPa. Se pasó vapor (a un caudal de estado estacionario) a través del hervidor de modo que el tolueno estuviera en estado de reflujo total. Se suministró adicionalmente tolueno de tal modo que la superficie líquida del fondo de columna o la superficie líquida del colector en la parte superior de la columna fuera de 50 % durante el reflujo total.

10 Se alimentaron fenotiazina e hidroquinona como inhibidores de la polimerización a la parte superior de la columna a un caudal (cada concentración es de 500, 800 ppm en masa en el líquido del fondo de columna) de estado estacionario. Se alimentó aire a la parte del fondo de la columna a 500 l/h. Se descargó fuera del sistema la fase acuosa acumulada en el colector. Ajustar a un estado de reflujo total requirió solo 6 horas después del suministro de tolueno. Se muestreó el líquido del fondo de columna en ese momento y se midió, dando como resultado un contenido de agua de 0,75 % en masa.

20 Por tanto, se suministró una solución de ácido acrílico a la bandeja nº 16 de la columna de destilación azeotrópica en condiciones de estado estacionario, es decir, a 1.000 kg/h. Una composición media de la solución de ácido acrílico era 60 % de ácido acrílico y 4 % de ácido acético en concentración másica, y la mayoría del resto era agua. Se reflujo el líquido de reflujo del colector en operación de estado estacionario a la bandeja nº 30 de la columna de destilación azeotrópica a 3.100 kg/h para operación de la columna de destilación azeotrópica.

25 Se llevó a cabo una operación de destilación continua a una temperatura de la parte superior de la columna de 44 °C durante 3 meses en dichas condiciones operativas. Sin embargo, no se observó aumento de la presión diferencial (diferencia entre la presión de la parte superior de la columna y presión del fondo de columna) en la columna de destilación.

#### Ejemplo comparativo 1

30 Se inició la destilación azeotrópica en el mismo aparato y en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, después de suministrar tolueno y solución de ácido acrílico con la misma composición media que en el ejemplo 1, sin la operación de reflujo total con tolueno y antes de iniciar el suministro de la solución de ácido acrílico. Se requirieron 24 horas después del suministro de la solución de ácido acrílico hasta que la concentración de agua en el fondo de columna se volvió de 4 % en masa o menos.

35 Se llevó a cabo entonces una operación continua durante 3 meses como en el ejemplo 1. Como resultado, la presión diferencial en la columna de destilación aumentó gradualmente desde el inicio de la operación y se observó un aumento de 0,9 kPa después de 3 meses.

#### **40 Aplicabilidad industrial**

45 La presente invención tiene un gran efecto en la supresión de una reacción de polimerización indeseable de ácido (met)acrílico en la etapa de retirar agua de un líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua para producir ácido (met)acrílico, para evitar problemas debido a la obstrucción de dispositivos o similares y para estabilizar la operación, logrando así una operación continua estable. El uso de la presente invención suprime la polimerización indeseable de ácido (met)acrílico en la etapa de purificación, en particular, en la columna de destilación azeotrópica, posibilitando una operación estable durante un largo periodo de tiempo, y por tanto tiene un valor industrial extremadamente alto.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir ácido (met)acrílico que comprende: destilar un líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua que comprende ácido (met)acrílico y agua usando una columna de destilación en presencia de un disolvente azeotrópico, formar una mezcla azeotrópica con agua o con agua y ácido acético y retirar el agua del líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua mediante azeotropía con el disolvente azeotrópico, en el que
- 5
- después de llevar a cabo la destilación del disolvente azeotrópico en la columna de destilación, se destila el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua en presencia del disolvente azeotrópico suministrando el líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua a la columna de destilación cuando o después de que la concentración de agua en el líquido del fondo de columna de la columna de destilación, en la que se lleva a cabo la destilación del disolvente azeotrópico, alcance 4 % en masa o menos, en el que
- 10
- el agua en el líquido del fondo de columna de la columna de destilación es el agua restante después de la destilación de agua llevada a cabo durante el apagado de la columna de destilación antes del inicio de la operación de la columna de destilación, o el agua restante después de la destilación de agua llevada a cabo al inicio de la operación de la columna de destilación antes de la destilación del disolvente azeotrópico.
- 15
2. El procedimiento para producir ácido (met)acrílico según la reivindicación 1, en el que se emplea como líquido de ácido (met)acrílico que contiene agua: (1) la solución de ácido (met)acrílico obtenida poniendo en contacto un gas de reacción que contiene ácido (met)acrílico, que se obtuvo mediante reacción de oxidación catalítica en fase de vapor, con un disolvente de absorción para absorber el ácido (met)acrílico; o (2) la solución de ácido (met)acrílico obtenida extrayendo ácido (met)acrílico de la solución acuosa de ácido (met)acrílico usando un disolvente de extracción para extraer ácido (met)acrílico de la solución acuosa de ácido (met)acrílico.
- 20
- 25

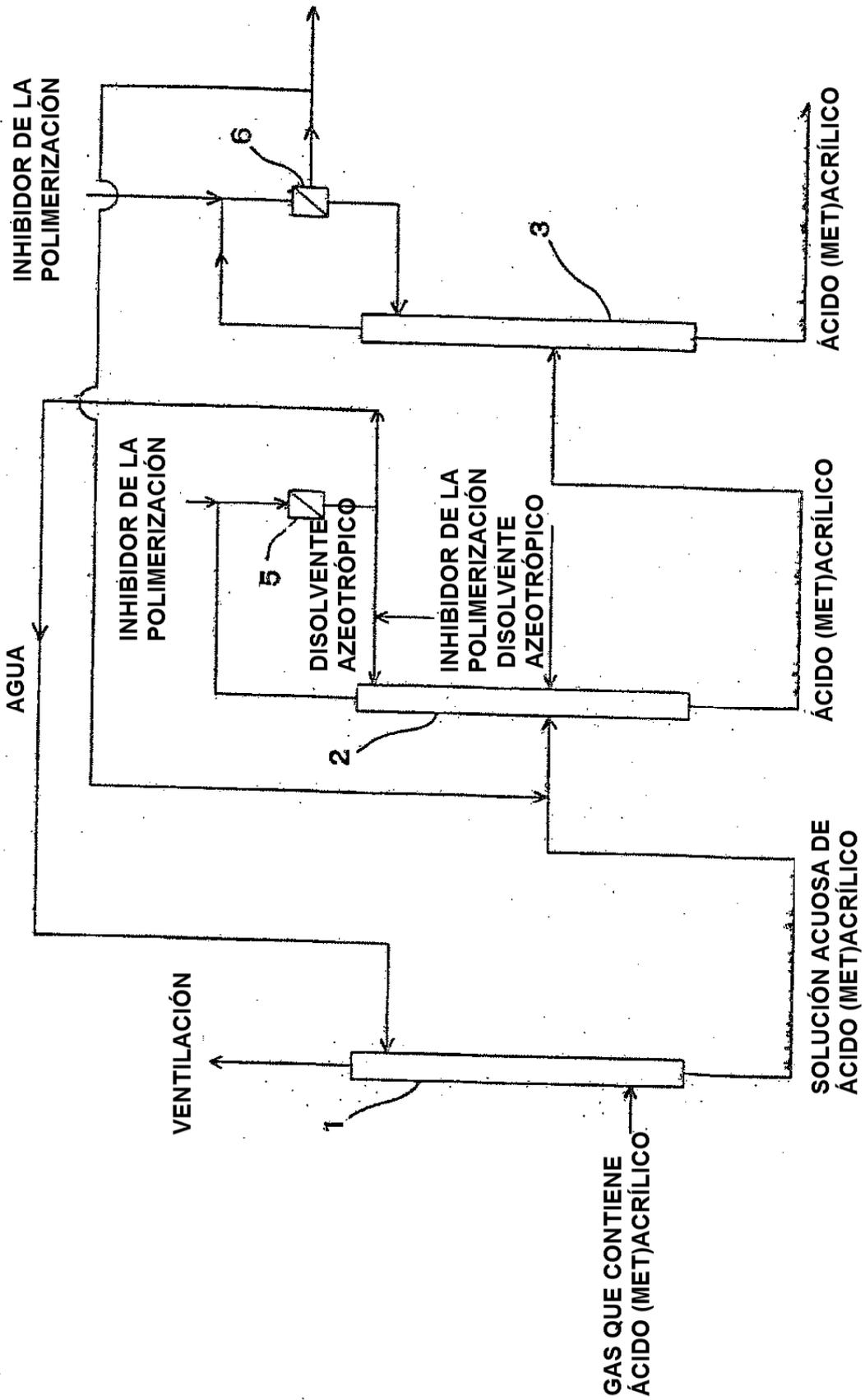


FIG. 1

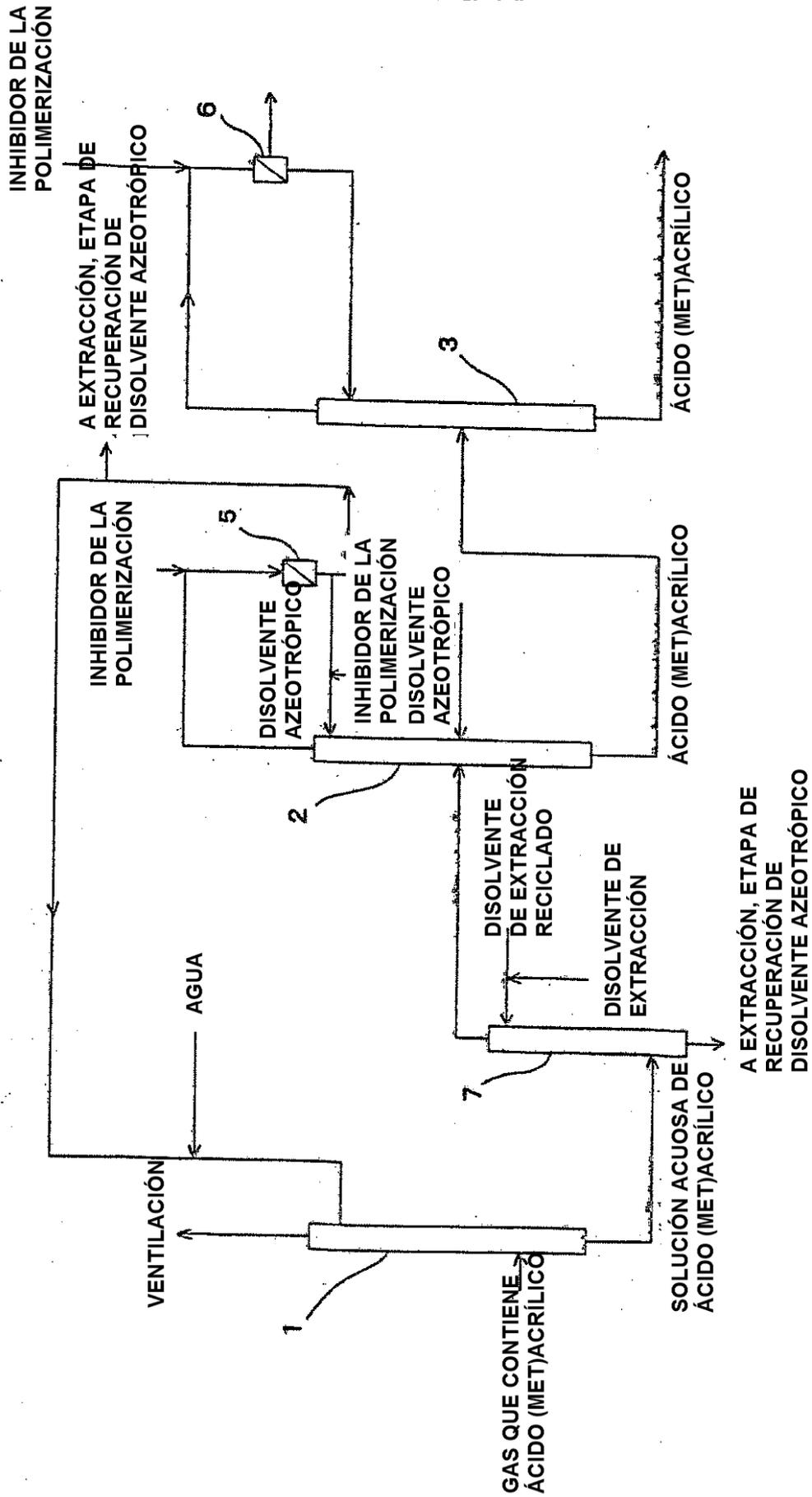


FIG. 2