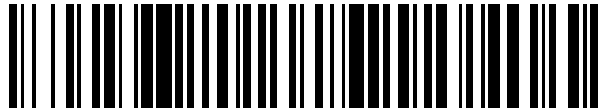


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 086**

51 Int. Cl.:

D21H 19/20 (2006.01)
C07C 67/20 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2007 E 07803107 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2054369**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la preparación de ésteres del ácido metacrílico**

30 Prioridad:

08.12.2006 DE 102006058251

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

10.03.2015

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**GROPP, UDO;
WEBER, ROBERT;
SCHÄFER, THOMAS;
PERL, ANDREAS;
SING, RUDOLF y
MERTZ, THOMAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 531 086 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 y dispositivo para la preparación de ésteres del ácido metacrílico

5 El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido metacrílico que se pueden utilizar en una diversidad de procedimientos de síntesis químicos, que pueden conducir a los más diversos productos de procesamiento, así como a un dispositivo para llevar a cabo este procedimiento.

10 Para la preparación de ésteres del ácido metacrílico existen procedimientos conocidos ya desde hace tiempo y llevados a cabo de manera ampliamente difundida US 3006950. Los ésteres del ácido metacrílico se utilizan por ejemplo en el marco de la preparación de compuestos oligoméricos o poliméricos, encontrándose los correspondientes productos oligoméricos o poliméricos en una pluralidad de objetos, especialmente también en una pluralidad de objetos de necesidad de la vida cotidiana.

15 Dada la amplia difusión de los más diversos procedimientos de preparación de ésteres del ácido metacrílico y debido a las grandes cantidades necesarias de este tipo de compuestos, los correspondientes procedimientos se dimensionan generalmente de tal manera que las cantidades de producto obtenidas son altas. Por esta razón, es prioritaria la optimización de procedimientos conocidos en el desarrollo ulterior de los más diversos métodos de preparación. Ya una ligera mejora en el marco de un procedimiento conocido puede contribuir, debido a las grandes cantidades de producto preparado, a considerables ventajas, por ejemplo para reducir el consumo de energía en el proceso de preparación o para proteger un recurso requerido en el marco del procedimiento de preparación.

20 La presente invención aborda ahora la problemática de que en el marco del procedimiento descrito en esta memoria para la preparación de ésteres del ácido metacrílico pasa a emplearse agua en muchos lugares, debiendo suministrarse esta agua, habitualmente después de pasar por la finalidad de uso respectiva, a una evacuación. Por lo tanto, la presente invención se ha propuesto la misión de optimizar el empleo del agua como materia prima en un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido metacrílico de manera que el consumo de agua se reduzca al mínimo en la medida de lo posible y que el agua empleada en el marco del procedimiento pueda emplearse en la medida de lo posible en varios puntos dentro del procedimiento en el marco de diferentes elementos del procedimiento.

Además de ello, la presente invención se ha establecido la misión, en el marco de un circuito de agua mejorado, aumentar la calidad del producto.

Sumario de la invención

30 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido metacrílico como producto de reacción, en el que

- a. en uno o más espacios de reacción, una mezcla de reacción que contiene una amida del ácido metacrílico, agua, ácido sulfúrico y al menos un alcohol, se somete a una reacción de esterificación,
- b. el producto de reacción bruto se somete, en al menos una columna de rectificación, a una operación de separación,
- 35 c. el producto de reacción sometido a una operación de separación se condensa en uno o más intercambiadores de calor,
- d. el condensado se separa en al menos un dispositivo de separación en una fase orgánica y en una fase acuosa,
- 40 e. la fase orgánica se lava con agua para obtener una fase orgánica lavada y agua de lavado, y eventualmente
- f. la fase acuosa separada junto con el agua de lavado se alimenta de nuevo a al menos un espacio de reacción.

Como espacio de reacción puede emplearse, por ejemplo, una caldera o una cascada de 2, 3, 4 o más calderas. En el marco de una forma de realización adicional de la invención, al espacio de reacción o al primero de dos o más espacios de reacción se suministra, al menos en parte, agua que contiene un alcohol y ácido sulfúrico.

- 5 La temperatura en el espacio de reacción puede ajustarse, por ejemplo, a aproximadamente 90 hasta aproximadamente 120°C, y de la mezcla de reacción se puede retirar, de uno o más espacios de reacción, producto de reacción en forma de vapor, el cual, a continuación, por ejemplo puede ser sometido a una operación de separación a través de una columna de rectificación, se condensa en uno o más intercambiadores de calor y después se lava con agua como condensado, separándose el agua de lavado, así obtenida, del producto de reacción mediante separación de fases y devolviéndose a al menos un espacio de reacción.
- 10 Un procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender, por ejemplo, las siguientes etapas:
- a. se retira de al menos un espacio de reacción una mezcla que contiene agua, sales de amonio, producto de reacción, sólidos y ácido sulfúrico (ácido consumido),
 - b. la mezcla se aporta a al menos un recipiente de flotación en el que se libera ampliamente de sólidos por flotación,
 - 15 c. el recipiente de flotación se presuriza con vapor de tal manera que el producto de reacción se transfiere de la mezcla a la fase de vapor,
 - d. la fase de vapor que contiene al menos agua y producto de reacción se enfría en al menos un intercambiador de calor de tal manera que resulta un producto de reacción que contiene post-condensado y
 - e. el post-condensado se recicla en al menos un espacio de reacción.
- 20 Se ha manifestado en algunos casos que es ventajoso que el interior de al menos un intercambiador de calor sea pulverizado con agua de lavado procedente del lavado del condensado de la columna de rectificación de la etapa de purificación previa y en este caso, por ejemplo, en el intercambiador de calor se forme una mezcla a base de post-condensado y agua de lavado, que se puede reciclar a al menos un espacio de reacción.
- 25 A menudo conduce a buenos resultados el que el producto de reacción se someta a al menos una purificación previa y a al menos una purificación principal, en donde el producto de reacción en la purificación previa es liberado por destilación predominantemente de impurezas de bajo punto de ebullición, que tienen un punto de ebullición más bajo que el de los ésteres del ácido metacrílico preparados, así como de sus mezclas azeotrópicas con agua, y en la purificación principal es liberado predominantemente de impurezas de elevado punto de ebullición que tienen un punto de ebullición mayor que el del éster alquílico de ácido metacrílico preparado.
- 30 Las impurezas de bajo punto de ebullición pueden entonces, por ejemplo, someterse a una condensación en uno o más intercambiadores de calor, en donde el condensado puede ser sometido a una separación de fases, y la fase acuosa del condensado pueden ser devuelta, por ejemplo, a al menos un espacio de reacción.
- De acuerdo con la invención, también se ha encontrado en algunos casos que es ventajoso que al menos un espacio de reacción sea cargado con amida del ácido metacrílico y ácido sulfúrico concentrado.
- 35 De acuerdo con la invención se puede emplear, por ejemplo, una cascada de 2, 3 ó 4 calderas como espacios de reacción.
- En el marco de otra forma realización de la presente invención, el agua presente en la mezcla de reacción procede, en al menos un 60% en peso, de uno o más de los siguientes elementos de procedimiento:
- 40 a. lavado del producto de reacción bruto después de una primera operación de separación con agua y subsiguiente separación de la fase acuosa por separación de fases,
 - b. expulsión de producto de reacción a partir del ácido consumido con vapor de agua y condensación subsiguiente de la mezcla, así obtenida, de producto de reacción y vapor de agua,

c. separación por destilación de impurezas de bajo punto de ebullición y sus azeótropos con agua del producto de reacción bruto, condensación de las impurezas separadas, mezcla del condensado con agua y separación de la fase acuosa por separación de fases.

5 Un procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender, además, uno o más de los siguientes elementos de procedimiento:

- a. preparación de cianhidrina de acetona a partir de acetona y cianuro de hidrógeno;
- b. purificación de la cianhidrina de acetona en una columna de rectificación;
- c. reacción de la cianhidrina de acetona para dar amida del ácido metacrílico.

10 Igualmente es objeto de la invención un dispositivo para la preparación de éster alquílico del ácido metacrílico que comprende al menos

- a. uno o más espacios de reacción en los que una mezcla de reacción que contiene una amida de ácido metacrílico, ácido sulfúrico, agua y un alcohol se puede someter a una reacción de esterificación,
- b. al menos una columna de rectificación, en la que el producto de reacción se puede someter a una operación de separación,

15 c. uno o más intercambiadores de calor, en los que se puede condensar el producto de reacción sometido a una operación de separación,

d. al menos un dispositivo de separación en el que el condensado se puede separar en una fase orgánica y en una fase inorgánica,

e. al menos una columna de lavado en la que la fase orgánica se puede lavar con agua, y

20 f. al menos una conexión conductora de fluidos entre el dispositivo de separación y al menos un espacio de reacción, a través del cual se puede reciclar la fase acuosa separada de nuevo a al menos un espacio de reacción.

Un dispositivo de la invención puede comprender, además, al menos:

25 a. al menos una columna de destilación en la que el producto de reacción bruto puede ser liberado de impurezas con un punto de ebullición más bajo que el éster alquílico del ácido metacrílico, así como de sus azeótropos con agua;

b. al menos un intercambiador de calor en el que las impurezas en forma de vapor separadas, así como sus azeótropos se pueden condensar con agua para formar un condensado;

c. al menos una línea de suministro de agua, en el que el condensado se combina con agua;

30 d. al menos un dispositivo de separación en el que se puede separar una fase acuosa del condensado de una fase orgánica y

e. al menos una conexión conductora de fluidos entre la fase acuosa y al menos un espacio de reacción;

f. al menos un recipiente (recipiente de flotación) en el que el ácido consumido procedente de la reacción de esterificación puede ser liberado de los sólidos, al menos en parte;

35 g. al menos una conexión conductora de fluidos entre el recipiente de flotación y un espacio de reacción;

h. al menos un intercambiador de calor para la condensación de sustancias en forma de vapor que se desprenden del recipiente de flotación;

5 i al menos una conexión conductora de fluidos entre y el dispositivo de separación y el intercambiador de calor, que posibilita un suministro de la fase acuosa obtenida en el dispositivo de separación al interior del intercambiador de calor;

j. al menos una conexión conductora de fluidos entre el intercambiador de calor y al menos un espacio de reacción.

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

10 a. preparar un éster alquílico de ácido metacrílico según un procedimiento de acuerdo con la invención.

b. polimerizar el éster alquílico de ácido metacrílico y eventualmente un comonomero, por ejemplo mediante polimerización en los radicales;

c. elaborar el éster alquílico de ácido metacrílico.

15 La invención se refiere, además de ello, también al uso de un éster alquílico de ácido metacrílico obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de fibras, películas, pinturas, masas de moldeo, cuerpos moldeados, auxiliares de fabricación de papel, auxiliares de cuero, floculantes y aditivos de perforación, así como fibras, películas, pinturas, masas de moldeo, cuerpos moldeados, auxiliares de fabricación de papel, auxiliares de cuero, floculantes y aditivos de perforación, que se basan en un éster alquílico de ácido metacrílico obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Descripción detallada de la invención

Por un "espacio de reacción" se entiende en el marco de la presente invención, un espacio dentro del cual puede tener lugar una reacción de esterificación de acuerdo con la invención. Un espacio de reacción puede ser, por ejemplo, una caldera, un pistón, un reactor de bucle o similar. En este caso es irrelevante que la reacción de esterificación se haga funcionar de forma continua o por tandas en el espacio de reacción.

25 Por una reacción de esterificación se entiende en el marco del presente texto una reacción cuyo producto de reacción es un éster alquílico de ácido metacrílico. Preferiblemente, por una reacción de esterificación en el sentido del presente texto se entiende una reacción entre ácido metacrílico y un monoalcohol C_{1-22} lineal o ramificado, preferiblemente un alcohol con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono en el radical alquilo y un grupo OH.

30 Por un "producto de reacción bruto" se entiende en el marco de la presente invención una mezcla de sustancias, tal como se retira del espacio de reacción en el marco de la reacción. En el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, por un "producto de reacción bruto" se entiende la mezcla de sustancias que puede ser retirada de una o más calderas empleadas como espacio de reacción antes de cualquier tratamiento ulterior o purificación.

35 Por una "columna de rectificación" se entiende en el marco del presente texto una columna con múltiples platos o estructuras interiores o rellenos correspondientes para la separación de materiales, en la que el producto de reacción bruto se somete a una operación de separación. Como operación de separación se entiende en este caso una operación en la que un producto de reacción bruto, retirado del espacio de reacción, se purifica junto con un vapor de agua adecuado como soporte a través de uno o más platos de la columna de tal manera que se consiga sustancialmente agua, éster alquílico de ácido metacrílico y alcohol a partir de compuestos con un punto de ebullición elevado o de compuestos que no son expulsados en fase de vapor de la columna en el marco de las
40 condiciones que prevalecen en la columna.

Por una "fase de vapor" en el marco de la presente invención se entiende una sustancia gaseosa o una mezcla de dos o más sustancias gaseosas que puede contener, eventualmente, además una porción de fase líquida.

5 Por una "columna de lavado" en el marco de la presente invención se entiende un dispositivo en el que se puede lavar con agua el producto bruto de reacción después de la operación de separación. Por ejemplo, en el caso de una columna de lavado adecuada se trata de un dispositivo en el que el producto de reacción bruto se puede poner en contacto en contracorriente con agua después de la operación de separación. En el caso de una operación de este tipo, por ejemplo el éster del ácido metacrílico formado puede continuar siendo elaborado, después de una separación de fases, como fase orgánica.

10 Particularmente, la invención se refiere a la hidrólisis de amida del ácido metacrílico para dar ácido metacrílico y su esterificación simultánea para dar éster del ácido metacrílico. Esta reacción puede tener lugar en uno o más espacios de reacción, que se pueden elegir arbitrariamente adaptados esencialmente a la reacción. En particular, se han manifestado adecuadas calderas caldeadas, por ejemplo caldeadas por vapor. Se ha demostrado en muchos casos ser ventajoso que la esterificación se lleve a cabo en al menos dos calderas sucesivas en calidad de espacios de reacción, pero también, por ejemplo, en tres o cuatro o más calderas sucesivas. En este caso se introduce una disolución de amida del ácido metacrílico en la caldera o bien en la primera caldera de una cascada de calderas que comprende dos o más calderas.

15 A menudo se prefiere, de acuerdo con la invención, llevar a cabo una reacción de esterificación correspondiente con una cascada de dos o más calderas como espacios de reacción. Por lo tanto, en lo que sigue debe hacerse referencia exclusivamente a esta variante.

20 En el marco del procedimiento descrito en esta memoria, por ejemplo una disolución de amida, tal como se puede obtener a partir de la reacción de amidación descrita en el presente texto, se puede alimentar a una primera caldera. La caldera se calienta, por ejemplo, con vapor. La disolución de amida suministrada presenta, por lo general, una temperatura elevada, por ejemplo una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 180°C, que corresponde esencialmente a la temperatura de salida de la disolución de amida de la reacción de amidación arriba presentada. A las calderas se suministra, además, un alcohol que se puede utilizar para la esterificación.

25 Fundamentalmente, en este caso se adecuan alcoholes arbitrarios con 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, siendo particularmente preferido el metanol. Asimismo, estos alcoholes se pueden utilizar junto con ésteres del ácido metacrílico, que es particularmente el caso en transesterificaciones.

30 La caldera se carga, además, con agua de modo que en la caldera reina, en conjunto, una concentración de agua de aproximadamente 13 a aproximadamente 26% en peso, en particular de aproximadamente 18 a aproximadamente 20% en peso. En este caso, puede preferirse, de acuerdo con la invención, que al espacio de reacción se suministre agua que contiene, por ejemplo, un alcohol o una mezcla a base de dos o más alcoholes y ácido sulfúrico. Como alcoholes se adecuan, en particular, aquellos alcoholes que están presentes en la mezcla de reacción en el marco de la reacción de esterificación.

35 La cantidad de disolución de amida y de alcohol se regula de tal manera que reina una relación molar total de amida a alcohol de aproximadamente 1:1,4 a aproximadamente 1:1,6. El alcohol puede distribuirse a la cascada de calderas de tal manera que en el primer reactor, la relación molar es de aproximadamente 1:1,1 a aproximadamente 1:1,4, y en las etapas de reacción posteriores se ajustan relaciones molares de aproximadamente 1:0,05 a aproximadamente 1:0,3, referido a la corriente total de amida. El alcohol aportado a la esterificación puede componerse de "alcohol de reciente aportación" así como de alcohol procedente de corrientes de reciclaje de las etapas de tratamiento y también, en caso necesario, de las corrientes de reciclaje de los procesos de aguas abajo del sistema de producción.

40 La carga de la primera caldera con agua puede, en principio, tener lugar de tal manera que se aporta agua de cualquier fuente a la caldera, en la medida en que este agua no presente sustancias constitutivas que pudieran afectar desventajosamente a la reacción de esterificación o a las posteriores etapas del proceso. Por ejemplo, a la caldera se puede aportar agua totalmente desalada o agua de pozos. Sin embargo, en el marco de la presente invención está previsto aportar a la caldera, como espacio de reacción, proporcionalmente una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos tales como resultan, por ejemplo, en la purificación de ácido metacrílico o ésteres del ácido metacrílico. En el marco de otra forma de realización del procedimiento presentado en esta memoria, las calderas son cargadas al menos en una proporción de al menos aproximadamente 50% en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 60 o al menos aproximadamente 70 o al menos aproximadamente 80 o al menos aproximadamente 90% en peso, con una mezcla a base de agua y estos compuestos orgánicos.

45 Cuando se emplea una cascada de dos o más calderas en el marco de la reacción de esterificación, las sustancias en forma de vapor o gaseosas resultantes (ambos términos se utilizan aquí indistintamente), especialmente los

ésteres del ácido metacrílico, en principio se extraen individualmente de cada una de las calderas y se aportan a una purificación. Sin embargo, se ha manifestado ventajoso, en algunos casos, que en el caso de una cascada de dos o más calderas, los productos gaseosos de la primera caldera se alimenten primero a la segunda caldera de reacción sin aportar los compuestos gaseosos de la primera caldera directamente a una limpieza. Este modo de proceder ofrece la ventaja de que el intenso desprendimiento de espuma frecuente en la primera caldera no tenga que ser contrarrestado por una eliminación de la espuma compleja en aparatos. En el caso de un paso en cascada de las sustancias gaseosas desde la primera caldera a la segunda caldera, la espuma formada en la primera caldera y eventualmente arrastrada se introduce simplemente en el espacio de reacción de la segunda caldera. Puesto que allí la formación de espuma es, por lo general, claramente menor, no hay necesidad de utilizar tanto equipo para la eliminación de la espuma.

La segunda caldera dispuesta detrás de una primera caldera aloja ahora, por un lado, el rebosadero de la primera caldera, por otro lado es alimentada con las sustancias gaseosas formadas en la primera caldera o presentes en la primera caldera. La segunda caldera y las eventualmente siguientes se cargan igualmente con metanol. En este caso, es preferible que la cantidad de metanol disminuya de una caldera a otra por lo menos un 10%, en cada caso referido a la caldera precedente. La concentración de agua en la segunda caldera y en las calderas adicionales puede diferir de la de la primera caldera, pero a menudo las diferencias de concentración son pequeñas.

La regulación de la concentración de agua es posible, por ejemplo, a través del suministro de agua a agua que ya se encuentra en el circuito del procedimiento y a través de la descarga de agua de los espacios de reacción. En este contexto, es ventajoso, de acuerdo con la invención, que el producto de reacción bruto con vapor de agua pueda ser expulsado como un soporte de los espacios de reacción y que, a continuación, pueda ser sometido a una operación de separación en una columna de rectificación, separándose una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos, en particular ésteres alquílicos del ácido metacrílico, de la cual se puede obtener de nuevo el agua tal como se describe.

Los vapores que resultan en la segunda caldera se evacúan de la caldera y se introducen en el sumidero de una columna de destilación o bien de una columna de rectificación.

Si la esterificación se lleva a cabo con una cascada de tres o más calderas, entonces el material que rebosa de la segunda caldera se transfiere a una tercera caldera, así como el material que rebosa de la tercera caldera se transfiere eventualmente a una cuarta caldera. Las calderas adicionales son igualmente caldeadas con vapor. Preferiblemente, la temperatura en las calderas 3 y eventualmente 4 se ajusta a aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 140°C.

Los vapores que se desprenden de las calderas pueden ser introducidos en una columna de destilación o bien en una columna de rectificación, teniendo lugar la introducción preferiblemente en la zona inferior de la columna. Los vapores comprenden una mezcla azeotrópica de vapor de soporte, ésteres del ácido metacrílico y alcohol y presentan, dependiendo del alcohol empleado, una temperatura de aproximadamente 60 a aproximadamente 120°C, por ejemplo, de aproximadamente 70 a aproximadamente 90°C, con el empleo de metanol. En la columna de destilación el éster del ácido metacrílico se separa en forma gaseosa de los componentes de los vapores que hierven a temperaturas más altas. Las fracciones de alto punto de ebullición (principalmente ácido metacrílico, éster del ácido hidroxí-isobutírico y agua) se reciclan por ejemplo, en la primera caldera de reacción. El éster del ácido metacrílico formado puede ser retirada en la parte superior de la columna y se enfría a través de un intercambiador de calor o de una cascada de dos o más intercambiadores de calor. Se ha acreditado en algunos casos, si el enfriamiento del éster del ácido metacrílico tiene lugar a través de al menos dos intercambiadores de calor, en donde un primer intercambiador de calor con agua lleva a cabo una condensación y un enfriamiento a una temperatura de aproximadamente 60 a aproximadamente 30°C, mientras que un segundo intercambiador de calor, enfriado con salmuera, efectúa un enfriamiento a aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15°C. Del condensado refrigerado por agua puede añadirse una corriente parcial como retorno a las columnas para el control de la concentración en la columna. Sin embargo, también es posible enfriar el éster del ácido metacrílico formado a través de una cascada de más de dos intercambiadores de calor. En este caso, es posible, por ejemplo, llevar a cabo primero un enfriamiento a través de dos intercambiadores de calor refrigerados por agua conectados en serie y a continuación, para lograr un enfriamiento adicional a través de un intercambiador de calor enfriado con salmuera apropiado.

Así, por ejemplo, en el marco del procedimiento presentado en esta memoria, el éster del ácido metacrílico formado en estado gaseoso puede enfriarse con refrigeración por agua con refrigeración por agua a través de un primer intercambiador de calor. Tanto las sustancias condensadas como las no condensadas se hacen pasar a continuación a un segundo intercambiador de calor en donde se lleva a cabo una condensación adicional a través de enfriamiento con agua. En este punto, pueden transferirse entonces, por ejemplo, sustancias gaseosas a un intercambiador de calor separado, enfriado con salmuera. El condensado en este intercambiador de calor enfriado con salmuera se introduce a continuación en la corriente de destilado, mientras que las sustancias gaseosas

restantes se pueden aprovechar ulteriormente o se pueden aportar para su evacuación. El condensado de éster del ácido metacrílico del segundo intercambiador de calor refrigerado por agua se enfría entonces en un intercambiador de calor refrigerado por agua o con salmuera a una temperatura de menos de 15°C, preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 12°C. Esta etapa de enfriamiento puede conducir a que el éster del ácido metacrílico formado tenga un contenido claramente menor de ácido fórmico de lo que sería el caso sin la etapa de enfriamiento correspondiente. El condensado enfriado se transfiere a continuación a un separador de fases. Aquí, la fase orgánica (éster del ácido metacrílico) se separa de la fase acuosa. La fase acuosa, que, junto a agua, todavía puede presentar un contenido de compuestos orgánicos, especialmente alcohol y eventualmente otras impurezas, de la etapa de destilación, puede continuar utilizándose en principio arbitrariamente. Sin embargo, como ya se ha descrito arriba, puede ser preferible reciclar esta mezcla a base de agua y compuestos orgánicos de nuevo al proceso de esterificación, teniendo lugar una alimentación en la primera caldera de reacción.

La fase orgánica separada se alimenta a un lavador. Allí, el éster del ácido metacrílico se lava con agua desmineralizada. En particular, esta etapa del procedimiento ofrece la ventaja de que compuestos que pueden conducir con frecuencia a decoloraciones en las etapas posteriores, se pueden separar en gran medida del producto. La fase acuosa separada, que contiene una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos, especialmente alcohol y eventualmente otras impurezas, se puede utilizar, en principio, arbitrariamente. Sin embargo, es ventajoso desde puntos de vista económicos devolver esta fase acuosa de nuevo a la etapa de esterificación, al ser alimentada, por ejemplo, a la primera caldera.

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

En instalaciones para la producción de ácido metacrílico o ésteres del ácido metacrílico, la polimerización tiene lugar, a menudo, cuando el ácido metacrílico o el éster del ácido metacrílico presentan, por una parte, una velocidad de flujo baja, de modo que se pueden formar zonas tranquilas locales en las que se pueda ajustar un contacto que se prolongue durante largo tiempo entre el ácido metacrílico o el éster del ácido metacrílico y un iniciador de la polimerización, que como consecuencia pueda entonces conducir a la polimerización.

Con el fin de evitar una polimerización correspondiente, puede ser ventajoso llevar a cabo una optimización del flujo de sustancias en la medida en que, por una parte, la velocidad de flujo del éster del ácido metacrílico o del ácido metacrílico en todos los puntos, en la medida de lo posible, sea tan alta en el sistema que se reduzca al mínimo el número de zonas tranquilas. Además de ello, puede ser ventajoso combinar el flujo de ácido metacrílico y ésteres del ácido metacrílico de tal manera con estabilizadores adecuados que se suprima en gran medida una polimerización.

Para este fin, en el marco del procedimiento aquí representado las corrientes de sustancias se pueden mezclar con estabilizadores de tal manera que tenga lugar la menor polimerización posible en el propio sistema. Para ello, se abastece con estabilizadores correspondientes en particular la parte de la instalación en la que el ácido metacrílico o el éster del ácido metacrílico esté presente durante o después de la destilación en una elevada concentración.

Así, se ha manifestado conveniente, por ejemplo, aportar a un estabilizador, en la parte superior de la columna de destilación, la corriente retirada de la misma de éster del ácido metacrílico. Además, ha demostrado ser ventajoso lavar las partes de la instalación con una disolución de estabilizador en éster del ácido metacrílico, en las que el ácido metacrílico o el éster del ácido metacrílico circula con una temperatura de más de aproximadamente 20°C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 120°C. Así, por ejemplo, una parte del condensado que precipita en el intercambiador de calor se devuelve junto con un estabilizador adecuado por la parte superior de la columna de destilación, de manera que allí la parte superior de la columna no se pulverice constantemente en su interior con éster del ácido metacrílico estabilizado o ácido metacrílico estabilizado. Esto sucede preferiblemente de manera que no puedan formarse zonas tranquilas en la parte superior de la columna en las que fuese de temer una polimerización del ácido metacrílico o éster del ácido metacrílico. Los propios intercambiadores de calor pueden ser cargados de manera correspondiente con una disolución estabilizada de ácido metacrílico o éster del ácido metacrílico de manera que también aquí se puedan formar zonas tranquilas. Además, se ha encontrado que es ventajoso en el marco del procedimiento que aquí se presenta, que, por ejemplo, los gases de escape que contienen monóxido de carbono procedentes de procesos anteriores, en particular de la etapa de amidación, sean conducidos, junto con vapor, a través de la instalación de esterificación. De esta manera, tiene lugar una reunión repetida de la mezcla gaseosa de compuestos que pueden ser separados como un sólido o como un líquido. Por otro lado, éstos se recogen en un punto central y pueden ser aportados para el aprovechamiento ulterior o la evacuación.

El MMA obtenido en el marco de la esterificación y de la posterior purificación previa o bien el éster del ácido metacrílico obtenido o el ácido metacrílico obtenido se aportan, a continuación, a un tratamiento adicional. A partir de la esterificación resulta, como residuo remanente, ácido sulfúrico diluido, que también se puede suministrar para su aprovechamiento ulterior.

5 Purificación previa del éster o del ácido

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

En la parte superior de la columna se retiran los componentes de bajo punto de ebullición. En particular, éstos pueden ser, por ejemplo, éter, acetona y formiato de metilo. Los vapores se condensan a continuación a través de uno o más intercambiadores de calor. Se ha acreditado, por ejemplo, en algunos casos, llevar a cabo primero una condensación a través de dos intercambiadores de calor refrigerados por agua y conectados en serie. Sin embargo, también es posible utilizar en este punto sólo un intercambiador de calor. Los intercambiadores de calor se hacen funcionar en estado vertical, preferiblemente para aumentar la velocidad de flujo e impedir la formación de fases estacionarias. Conectado a continuación del intercambiador de calor refrigerado por agua o los intercambiadores de calor refrigerados por agua puede estar un intercambiador de calor refrigerado por salmuera, pero también es posible conectar una cascada de dos o más intercambiadores de calor refrigerados por salmuera. En la cascada de intercambiadores de calor, los vapores se condensan, se prevén de estabilizador y, por ejemplo, se aportan a un separador de fases. Dado que los vapores también pueden contener agua, se elimina cualquier fase acuosa eventualmente resultante o se envía para un aprovechamiento ulterior. Como aprovechamiento ulterior se ofrece, por ejemplo, el reciclaje a una reacción de esterificación, por ejemplo a una reacción de esterificación tal como se describe arriba. En este caso, la fase acuosa se recicla preferiblemente a la primera caldera de esterificación.

La fase orgánica separada se alimenta como reflujo a la parte superior de la columna. Una parte de la fase orgánica se puede utilizar de nuevo para la pulverización de las cabezas de los intercambiadores de calor y de la parte superior de la columna. Puesto que en el caso de la fase orgánica separada se trata de una fase que está mezclada con estabilizador, se puede impedir así, por una parte, la formación de zonas tranquilas de manera efectiva. Por otro lado, la presencia del estabilizador determina una supresión adicional de la tendencia a la polimerización de los vapores separados.

La corriente de condensado obtenida a partir de los intercambiadores de calor está adicionalmente mezclada preferiblemente con agua desmineralizada de tal manera que en el separador de fases se puede alcanzar un suficiente efecto de separación.

Los compuestos gaseosos que permanecen después de la condensación en la cascada de intercambiadores de calor pueden someterse, preferiblemente por medio de radiadores de vapor como generadores de vacío, de nuevo a una condensación a través de uno o más intercambiadores de calor adicionales. En este caso, se ha encontrado que es ventajoso, desde una perspectiva económica, que en el marco de una post-condensación de este tipo, no sólo se condensen las sustancias gaseosas procedentes de una purificación previa. Así por ejemplo, es posible suministrar a una post-condensación de este tipo otras sustancias gaseosas, tal como resultan de la purificación principal de ésteres de ácido metacrílico. La ventaja de un modo de proceder de este tipo estriba, por ejemplo, en que de esta forma una parte de éster del ácido metacrílico que no ha sido condensado en el marco de la etapa de purificación principal, puede ser transferida de nuevo, en el marco de la purificación previa, a través del separador de fases, a la columna de purificación. De este modo se garantiza, por ejemplo, que pueda tener lugar una maximización del rendimiento y que aparezcan pérdidas mínimas de ésteres del ácido metacrílico. Además, mediante la elección apropiada del diseño y del funcionamiento de este intercambiador de calor adicional, se puede ajustar la

composición del gas de escape que abandona el intercambiador de calor, en particular el contenido en productos de bajo punto de ebullición.

Debido al suministro de agua en el marco de la purificación previa del éster de ácido metacrílico, pueden aumentar en conjunto continuamente el contenido de agua en la esterificación y la concentración de los componentes de bajo punto de ebullición en el metacrilato de metilo bruto. Para evitar esto, puede ser ventajoso expulsar del sistema, preferentemente de forma continua, una parte del agua suministrada al sistema. Esta expulsión puede, en principio, tener lugar, por ejemplo, en el orden de magnitud en el que se aporte agua al sistema en la purificación previa. La fase acuosa separada en el separador de fases presenta típicamente un contenido de sustancias constitutivas orgánicas. Por lo tanto, puede ser ventajoso aportar este agua en una forma de evacuación que aproveche este contenido de sustancias orgánicas.

Así, puede ser ventajoso, por ejemplo, cuando un agua contaminada con sustancias orgánicas de este tipo sea aportada por mezclado al recinto de combustión en el marco de un proceso de disociación de ácido sulfúrico. Debido a las sustancias constitutivas oxidables, se puede aprovechar todavía su poder calorífico, al menos en parte. Además de ello, de esta forma se evita a menudo una evacuación posiblemente costosa del agua contaminada con sustancias orgánicas.

Purificación fina del éster del ácido metacrílico

Para la purificación fina del éster del ácido metacrílico, el éster del ácido metacrílico previamente purificado se somete a una destilación renovada. En este caso, el éster del ácido metacrílico bruto se libera, con ayuda de una columna de destilación, de sus componentes de alto punto de ebullición, y así se obtiene un éster de ácido metacrílico puro. Para ello, el éster del ácido metacrílico bruto se introduce de una manera conocida por el experto en la materia en la mitad inferior de una columna de destilación.

La columna de destilación puede corresponder, en principio, a cualquier realización arbitraria, que resulte adecuada para la persona experta. Sin embargo, se ha manifestado en muchos casos que para la pureza del producto obtenido puede ser ventajoso que la columna de destilación se haga funcionar con uno o más paquetes que correspondan a los siguientes requisitos:

Por una parte, en las columnas, así como igualmente en las otras tuberías recorridas por éster del ácido metacrílico se deben formar los menos denominados "espacios muertos" posibles. Los espacios muertos dan lugar a un tiempo de permanencia relativamente largo de los ésteres de ácido metacrílico, que favorece su polimerización. Esto, a su vez, conduce a costosas paradas en la producción y a la limpieza de las partes correspondientes a las que se ha añadido polímero. La formación de espacios muertos puede evitarse, entre otras cosas, debido a que por el diseño, como también por un modo de funcionamiento adecuado de las columnas, éstas pueden ser cargadas siempre con una cantidad suficiente de líquido, de manera que se alcanza un baño constante de las columnas y, especialmente, de las estructuras interiores de las columnas tales como paquetes. Por lo tanto, las columnas pueden presentar dispositivos de pulverización que están diseñados para rociar las estructuras interiores de la columna. Además, las estructuras interiores de las columnas pueden estar unidas entre sí o con la columna a través de costuras de adhesión interrumpidas. Tales costuras adhesivas presentan al menos aproximadamente 2, preferiblemente al menos aproximadamente 5 y más preferiblemente al menos aproximadamente 10 interrupciones en un tramo de 1 m de costura de adhesivo. La longitud de estas interrupciones se puede elegir de tal manera que éstas constituyen al menos aproximadamente 10, preferiblemente al menos aproximadamente 20 y más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, pero generalmente no más de 95% de la longitud de la costura de adhesivo. Otra medida de diseño puede consistir en que en las zonas interiores de las columnas, especialmente las que entran en contacto con el éster de ácido metacrílico, menos de aproximadamente 50%, preferiblemente menos de aproximadamente 25% y de manera particularmente preferida menos de aproximadamente 10% de todas las superficies, especialmente de estructuras interiores de la columna, discurren horizontalmente. Así, por ejemplo las bocas que desembocan en el interior de la columna pueden estar configuradas con una forma cónica o bien con superficies inclinadas. Además, una medida puede consistir en mantener lo más pequeña posible la cantidad, presente durante el funcionamiento de la columna en el sumidero de la columna, de ésteres de ácido metacrílico líquidos y, por otra parte, evitar un sobrecalentamiento de esta cantidad a pesar de temperaturas moderadas y grandes superficies de evaporación durante la evaporación. En este caso, puede ser ventajoso que la cantidad de líquido en el sumidero de la columna se encuentre en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 15% y preferiblemente de aproximadamente 1 a 10% de la cantidad total de éster de ácido metacrílico en la columna. Las medidas propuestas en este párrafo también se pueden aplicar en la destilación de ácido metacrílico.

En el marco de la purificación del éster de ácido metacrílico, sus componentes de alto punto de ebullición se separan por destilación del producto. Para ello, el sumidero de la columna se calienta con vapor. La temperatura del

sumidero asciende en este caso preferiblemente a aproximadamente 50 hasta aproximadamente 80°C, en particular aproximadamente 60 a aproximadamente 75°C, con una temperatura de la pared de menos de aproximadamente 120°C.

5 El material resultante en el sumidero de la columna se evacúa preferiblemente de forma continua y es enfriado a través de un intercambiador de calor o una cascada de varios intercambiadores de calor a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 80°C, preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 60°C, y en particular preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 50 a 60°C.

10 Este material, que contiene predominantemente éster de ácido metacrílico, éster de ácido hidroxiisobutírico, ácido metacrílico y componentes de estabilizador se evacúa por ejemplo entonces a través de un recipiente de almacenamiento, o se aporta para cualquier otro uso. Se ha manifestado en muchos casos ventajoso que el material obtenido en el sumidero de la columna se recicle a la reacción de esterificación. Por ejemplo, en este caso el material se recicla del sumidero de la columna a la primera caldera. De ello resulta la ventaja de que en relación con un modo de proceder lo más rentable posible y un rendimiento lo más elevado posible, compuestos de elevado punto de ebullición, contenidos en el sumidero de la columna, se reciclan a la reacción de esterificación.

15 En la parte superior de la columna se retira el éster de ácido metacrílico purificado por destilación y se enfría a través de un intercambiador de calor o una cascada de dos o más intercambiadores de calor. En este caso, el calor de los vapores puede ser eliminado a través de intercambiadores de calor refrigerados por agua o de intercambiadores de calor refrigerados por salmuera o una combinación de ambos. Se ha acreditado en algunos casos que los vapores sean transferidos de la columna de destilación a dos o más intercambiadores de calor conectados en paralelo, que son hechos funcionar mediante refrigeración por agua. Las fracciones no condensados de los intercambiadores de calor refrigerados por agua se pueden introducir, por ejemplo, en un intercambiador de calor refrigerado por salmuera o una cascada de dos o más intercambiadores de calor refrigerados por salmuera, que puede disponerse en serie o en paralelo. Los condensados obtenibles de los intercambiadores de calor se introducen en un recipiente de recogida y se aportan a un recipiente tampón por medio de una bomba a través de un intercambiador de calor adicional o una cascada de dos o más de otros intercambiadores de calor. En este caso, la corriente de condensado se enfría, por ejemplo a través de una cascada de uno o dos intercambiadores de calor refrigerados por agua y uno o dos intercambiadores de calor refrigerados por salmuera a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 20°C, preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 15°C, y de manera particularmente preferida en un intervalo de aproximadamente 2 a 10°C.

30 De la corriente de condensado se retira una corriente parcial que se recicla a través de la parte superior de la columna a la columna de destilación. La alimentación de la corriente de condensado en la parte superior de la columna puede tener lugar, en principio, de una manera arbitraria, p. ej., a través de distribuidores. Sin embargo, puede ser ventajoso que una parte de la corriente de condensado se alimente, por ejemplo se rocíe, por encima de la parte superior de la columna en la tubería de los vapores. Además, se prefiere que con esta alimentación se incorpore estabilizador en la parte superior de la columna.

40 Otra corriente parcial del condensado previsto para el reciclaje a la columna puede derivarse, por ejemplo, antes de la incorporación en la tubería de los vapores e introducirse directamente en la parte superior de la columna. También en este caso se prefiere que con esta alimentación se incorpore estabilizador en la parte superior de la columna. La introducción en la parte superior de la columna puede suceder, por ejemplo, de tal manera que el interior de la parte superior de la columna se rocía con el condensado de manera que no se pueden configurar zonas tranquilas en la parte superior de la columna, en las que pueda tener lugar una polimerización del éster del ácido metacrílico. Además de ello, puede ser ventajoso que a una corriente parcial de condensado, que se recicla a la columna, se añada un estabilizador para impedir la polimerización. Esto puede ocurrir, por ejemplo, debido a que a la corriente parcial de condensado, prevista para la pulverización de la parte superior de la columna, se añade una cantidad correspondiente de inhibidor de la polimerización como estabilizador. En este caso, se ha encontrado que en algunos casos es ventajoso que la corriente parcial de condensado recorra, después de la adición del estabilizador, pero antes de la entrada en la parte superior de la columna, un dispositivo de mezcla adecuado, preferiblemente un mezclador estático para conseguir una distribución lo más uniforme posible del estabilizador en la corriente parcial de condensado.

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

El producto bruto presente en el recipiente tampón se mantiene, con ayuda de un enfriador de salmuera, a una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 20°C, preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 15°C, y de manera particularmente preferida en un intervalo de aproximadamente 2 a 10°C.

Con el fin de eliminar eventualmente impurezas adicionales a partir del producto y acceder a ésteres del ácido metacrílico purísimos, el producto puede someterse, además, a una etapa de purificación por adsorción. En este caso se ha acreditado, por ejemplo, que el producto puro continúe siendo purificado, en su totalidad o al menos una parte del producto puro, con ayuda de un tamiz molecular. Particularmente impurezas de carácter ácido, especialmente en el marco del ácido fórmico formado en el procedimiento de preparación, se pueden retirar así fácilmente de la corriente de producto. Además de ello, en algunos casos se ha acreditado que la corriente de producto recorra, después de pasar por la etapa de purificación por adsorción, además uno o más filtros con el fin de eliminar eventuales sólidos contenidos en el producto.

Las corrientes de sustancias que resultan en el marco del tratamiento comprenden predominantemente compuestos polimerizables. Con el fin de evitar, como ya se ha descrito varias veces en el marco de este texto, la formación de zonas tranquilas, también se ha encontrado ventajoso, en el caso del procedimiento descrito en esta memoria, que las partes de la instalación que entran en contacto con el éster del ácido metacrílico sean recorridas constantemente con éster de ácido metacrílico. En el marco de otra forma realización del procedimiento que aquí se presenta, por lo tanto, se retira una corriente parcial de éster de ácido metacrílico después del recipiente tampón, pero antes de la etapa de purificación por adsorción, con el fin de lavar las zonas de la parte superior de aquellos intercambiadores de calor que recogen vapores que proceden de la columna de destilación.

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

20 Separación por arrastre del ácido consumido

En el marco del procedimiento que aquí se presenta, puede ser conveniente, por ejemplo, someter a una purificación el ácido sulfúrico consumido, que resulta en el procedimiento, con el fin de reciclarlo posteriormente de nuevo al procedimiento. En este caso, por ejemplo, una corriente con ácido sulfúrico consumido, tal como puede obtenerse a partir de la esterificación, se puede solicitar con vapor en un recipiente de flotación. En este caso, se puede depositar en la superficie del líquido al menos una parte de los sólidos contenidos, pudiéndose purgar estos sólidos depositados. Los vapores son luego condensados en un intercambiador de calor, preferiblemente con enfriamiento por agua, y son reciclados a la reacción de esterificación.

En este caso se ha manifestado ventajoso, en algunos casos, que con el fin de reducir la corrosión en los intercambiadores de calor y para mejorar adicionalmente el efecto de enfriamiento, una mezcla a base de agua y compuestos orgánicos, tal como se obtiene por lavado por lavado en el marco de la esterificación en la purificación del éster del ácido metacrílico preparado, se introduce en el intercambiador de calor de tal manera que las partes superiores del intercambiador de calor se rocían con esta mezcla. Junto al efecto reductor de la corrosión y al enfriamiento del ácido en el intercambiador de calor, este modo de proceder presenta una ventaja adicional. El material procedente de la esterificación (una mezcla a base de agua y predominantemente metanol) se recicla al proceso de esterificación con el ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico que proceden precisamente de este proceso. En el separador se obtienen, mediante la flotación arriba descrita, mezclas de ácido y sólidos. Éstas son aportadas después de su separación a cualquier uso arbitrario adicional o para la evacuación. Es posible, por ejemplo, calcinar la mezcla obtenida en una instalación de disociación y, con ello, crear de nuevo ácido sulfúrico.

recuperar parte de la energía utilizada en el proceso.

Los compuestos gaseosos no condensables, que resultan en la separación por arrastre, son aportados para una reutilización arbitraria o son evacuados.

La instalación aquí descrita para la eliminación de sólidos a partir del ácido consumido, así como para el reciclaje de material procedente del proceso de esterificación precisamente a este proceso puede llevarse a cabo, por ejemplo, por duplicado por razones de seguridad operativa. Así, los dos o más recipientes de flotación se pueden emplear desplazados en el tiempo. Dado que en estos recipientes pueden depositarse sólidos, es ventajoso eliminar a éstos cuando el recipiente de flotación respectivo no está siendo utilizado.

Además, la presente invención se refiere al uso del ácido metacrílico obtenible por el procedimiento de acuerdo con la invención o bien del éster de ácido metacrílico obtenible por el procedimiento de acuerdo con la invención en fibras, películas, pinturas, masas de moldeo, cuerpos moldeados, auxiliares de fabricación de papel, auxiliares de cuero, floculantes y aditivos de perforación. Además, la presente invención se refiere a fibras, películas, pinturas, masas de moldeo, cuerpos moldeados, auxiliares de fabricación de papel, auxiliares de cuero, floculantes y aditivos

de perforación, que se basan en un ácido metacrílico obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con la invención, o bien que se basan en un éster alquílico de ácido metacrílico obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

5 En lo que sigue se explican diversos elementos del procedimiento que, básicamente, se pueden unir con la presente invención, individualmente o como un conjunto de dos o más de los elementos de procesamiento mencionados. Eventualmente, puede ser ventajoso que los elementos del procedimiento presentados en el marco del presente texto se combinen con la presente invención de tal modo que se combinen en conjunto en un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido metacrílico o en un procedimiento para la preparación de ácido metacrílico. Sin embargo, cabe también señalar que por lo general también se pueden lograr efectos beneficiosos cuando el objeto de la presente invención se utiliza como tal en otro entorno o se combina con sólo una parte de los elementos de procedimiento presentados.

Preparación de cianhidrina de acetona

15 En este elemento del procedimiento, cianhidrina de acetona se prepara por procedimientos generalmente conocidos (véase, por ejemplo, Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie; 4ª Edición, volumen 7). A menudo se emplean en este caso acetona y cianuro de hidrógeno como participantes en la reacción. En el caso de la reacción se trata de una reacción exotérmica. Con el fin de contrarrestar una descomposición de la cianhidrina de acetona formada en el marco de esta reacción, el calor de reacción se elimina habitualmente mediante un dispositivo adecuado. La reacción puede llevarse a cabo en este caso, en principio, como un proceso en tandas o un procedimiento continuo, cuando se prefiera un modo de proceder continuo, la reacción se realiza con frecuencia en un reactor de bucle, que está configurado de manera correspondiente.

20 Una característica principal de un modo de proceder que conduzca al producto deseado con altos rendimientos es a menudo que con un tiempo de reacción suficiente, el producto de reacción se enfría y el equilibrio de la reacción se desplaza en la dirección del producto de reacción. Además de ello, el producto de reacción, para el beneficio del rendimiento global, se mezcla a menudo con un estabilizador correspondiente con el fin de evitar una descomposición durante el posterior tratamiento en los materiales de partida.

La mezclado de los participantes en la reacción acetona y cianuro de hidrógeno puede tener lugar básicamente de una manera esencialmente arbitraria. El tipo de mezclado depende, en particular, de si se elige un modo de proceder discreto, por ejemplo en un reactor discontinuo, o un modo de proceder continuo, por ejemplo en un reactor de bucle.

30 Básicamente, puede ser ventajoso que la acetona se alimente a la reacción a través de un recipiente colector de carga previa que dispone de una torre de lavado. Tuberías de ventilación, que conducen el aire de escape que contiene acetona y cianuro de hidrógeno, puede de esta forma conducirse, por ejemplo, a través de este recipiente colector de carga previa. En la torre de lavado, que está conectada al recipiente colector de carga previa, el aire de escape que se desprende del recipiente colector de carga previa se puede lavar con acetona, con lo cual se elimina cianuro de hidrógeno del aire de escape y se recicla al proceso. Para ello, por ejemplo una parte de la cantidad de acetona del recipiente colector de carga previa introducida en la reacción se conduce en una corriente parcial a través de un enfriador, preferiblemente a través de un enfriador de salmuera, en la parte superior de la torre de lavado, logrando así el resultado deseado.

40 Dependiendo de la extensión de la cantidad a producir de productos finales, puede ser ventajoso aportar acetona a la reacción a partir de más de un recipiente colector de carga previa. En este caso, cada uno de los dos o más recipientes colectores de carga previa puede llevar una torre de lavado correspondiente. Sin embargo, es suficiente en muchos casos que sólo uno de los recipientes colectores de carga previa esté equipado con una torre de lavado correspondiente. En este caso, sin embargo, es conveniente a menudo conducir a través de este recipiente o a través de esta torre de lavado correspondientes tuberías que conducen aire de escape, que pueden transportar acetona y cianuro de hidrógeno.

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

50 En la torre de lavado, la acetona empleada para el lavado se enfría a través de un refrigerador correspondiente, por ejemplo a través de un enfriador de placas, con salmuera a una temperatura de aproximadamente 0 hasta

aproximadamente 10°C. Por lo tanto, la temperatura de la acetona a la entrada en la torre de lavado es preferiblemente, por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6°C.

5 El cianuro de hidrógeno que se requiere en la reacción puede ser introducido en el reactor ya sea en forma líquida o en forma gaseosa. En este caso, puede tratarse, por ejemplo, de gas bruto del proceso de BMA o del proceso de Andrussow.

10 El cianuro de hidrógeno puede, por ejemplo, ser licuado, por ejemplo mediante el uso de una salmuera de enfriamiento correspondiente. En lugar de cianuro de hidrógeno licuado se puede emplear gas de las coquerías. Así, por ejemplo, gases de las coquerías que contienen cianuro de hidrógeno se lavan, después de un lavado con potasa, continuamente en contracorriente con acetona que contiene 10% de agua, y la reacción para dar cianhidrina de acetona se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de carácter básico en dos columnas de lavado de gases conectadas una detrás de otra.

15 En el marco de una forma de realización adicional, se puede hacer reaccionar en un reactor de gas-líquido una mezcla gaseosa que contiene cianuro de hidrógeno y gases inertes, en particular un gas bruto derivado del proceso de BMA o del proceso de Andrussow, con acetona en presencia de un catalizador de carácter básico y cianhidrina de acetona.

20 En el marco del procedimiento aquí descrito se emplea preferiblemente un gas bruto de BMA o un gas bruto de Andrussow. La mezcla gaseosa que resulta de los procedimientos convencionales anteriormente mencionados para la preparación de cianuro de hidrógeno se puede utilizar como tal o después de un lavado con ácido. El gas bruto del proceso de BMA, en el que se forman a partir de metano y amoníaco esencialmente cianuro de hidrógeno e hidrógeno, contiene típicamente 22,9% en vol. de HCN, 71,8% en vol. de H₂, 2,5% en vol. de NH₃, 1,1% en vol. de N₂, 1,7% en vol. de CH₄. En el proceso de Andrussow conocido se forman a partir de metano y amoníaco y oxígeno atmosférico cianuro de hidrógeno y agua. El gas bruto del proceso de Andrussow contiene, en el caso de empleo de oxígeno como fuente de oxígeno, típicamente 8% en vol. de HCN, 22% en vol. de H₂, 46,5% en vol. de N₂, 15% en vol. de H₂O, 5% en vol. de CO, 2,5% en vol. de NH₃ y 0,5% en vol. de CH₄ y CO₂.

25 En el caso de emplear gas bruto no lavado con ácido del proceso de BMA o del proceso de Andrussow el amoníaco contenido en el gas bruto actúa con frecuencia como catalizador para la reacción. Puesto que el amoníaco contenido en el gas bruto frecuentemente excede de la cantidad requerida como catalizador y, por lo tanto, puede conducir a grandes pérdidas de ácido sulfúrico empleado para la estabilización, un gas bruto de este tipo se somete a menudo a un lavado con ácido para eliminar de él amoníaco. En el caso de empleo de un gas bruto lavado con ácido de este tipo, debe entonces añadirse, no obstante, un catalizador de carácter básico al reactor en una cantidad catalítica. En principio, puede funcionar en este caso como catalizador, compuestos inorgánicos u orgánicos de carácter básico conocidos.

35 Cianuro de hidrógeno en forma gaseosa o en forma líquida o bien una mezcla gaseosa que contiene cianuro de hidrógeno, y acetona se aportan continuamente a un reactor de bucle en el marco de un modo de proceder continuo. El reactor de bucle comprende en este caso al menos una posibilidad para aportar acetona o dos o más de tales posibilidades, al menos una posibilidad para la aportación de cianuro de hidrógeno líquido o gaseoso, o dos o más de tales posibilidades, así como al menos una posibilidad para la aportación de un catalizador.

40 Como catalizador se adecuan, básicamente, compuestos alcalinos arbitrarios tales como amoníaco, lejía de sosa o lejía de potasa, que pueden catalizar la reacción de acetona y cianuro de hidrógeno para dar acetona. Sin embargo, ha demostrado ser ventajoso que como catalizador se emplee un catalizador orgánico, en particular una amina. Adecuadas son, por ejemplo aminas secundarias o terciarias tales como dietilamina, dipropilamina, trietilamina, tri-n-propilamina y similares.

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

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

50 Como dispositivos de mezcla son adecuados tanto dispositivos de mezcla con elementos móviles como los llamados mezcladores estáticos en los que están previstas resistencias de flujo inmóviles. En el caso de uso de mezcladores estáticos, son adecuados, por ejemplo, aquellos que permiten una transferencia operativa de al menos

aproximadamente 10, al menos aproximadamente 15 o al menos aproximadamente 20 bar en condiciones de funcionamiento sin limitaciones significativas en la funcionalidad. Mezcladores correspondientes pueden consistir en material sintético o metal. Como material sintético se adecuan, por ejemplo, PVC, PP; HDPE, PVDF, PFA o PTFE. Mezcladores de metal pueden consistir, por ejemplo, en aleaciones de níquel, circonio, titanio, y similares. Asimismo son adecuados, por ejemplo, mezcladores rectangulares.

La adición del catalizador se lleva a cabo preferiblemente en el reactor de bucle después de la bomba y antes de un elemento de mezcla presente en el reactor de bucle. Los catalizadores se emplean en el marco de la reacción descrita, por ejemplo en una cantidad tal que la reacción global se realiza a un valor de pH de como máximo 8, en particular a lo sumo aproximadamente 7,5 o aproximadamente 7. Puede preferirse que el valor del pH se mueva durante la reacción dentro de un intervalo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5, por ejemplo de aproximadamente 6,8 a aproximadamente 7,2.

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

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

Una analítica correspondiente se puede hacer, por ejemplo, por muestreo en el bucle del reactor. Procedimientos de análisis adecuados son, por ejemplo, la medición del pH, la medición de la exotermicidad o la medición de la composición de la mezcla de reacción mediante procedimientos espectroscópicos adecuados.

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

La reacción real puede tener lugar, con una elección adecuada del reactor de bucle, básicamente dentro de los sistemas de tubo dispuestos en el interior del reactor de bucle. Sin embargo, puesto que la reacción es exotérmica, a fin de evitar una pérdida de rendimiento, debe tenerse en cuenta una refrigeración suficiente o bien una suficiente eliminación del calor de la reacción. Se ha manifestado a menudo ventajoso que la reacción tenga lugar dentro de un intercambiador de calor, preferiblemente dentro de un intercambiador de calor de haces de tubos. Dependiendo de la cantidad de producto a producir, la capacidad de un intercambiador de calor correspondiente puede seleccionarse de manera diferente. Para procedimientos a gran escala, en particular intercambiadores de calor con un volumen de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 m³ se han manifestado particularmente adecuados. En el caso de los intercambiadores de calor de haces de tubos empleados con preferencia se trata de intercambiadores de calor que en una envolvente recorrida por líquido presentan un haz de tubos recorrido por líquido. Dependiendo del diámetro del tubo, de la densidad de embalaje, etc., la transferencia de calor entre los dos líquidos se puede ajustar en consecuencia. En el marco del procedimiento descrito es básicamente posible realizar la reacción en el sentido de que la mezcla de reacción se conduzca a través del intercambiador de calor en el haz de tubos y la reacción tenga lugar dentro del haz de tubos, en donde el calor del haz de tubos se evacúa al líquido del revestimiento.

Sin embargo, también se ha encontrado que es posible, y en muchos casos se ha manifestado conveniente conducir la mezcla de reacción a través de la envolvente del intercambiador de calor, mientras que el líquido empleado para la refrigeración se hace circular dentro del haz de tubos. Se ha manifestado en muchos casos ventajoso que la mezcla de reacción se reparta, a través de resistencias de flujo, preferiblemente deflectores, en la envolvente para lograr un mayor tiempo de permanencia y una mejor mezcladura a fondo.

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

- La evacuación de calor del reactor se ajusta con un refrigerante correspondiente, por ejemplo con agua, de manera que la temperatura de reacción dentro de un corredor sea de aproximadamente 25 a aproximadamente 45°C, en particular en aproximadamente 30 a aproximadamente 38, en particular de aproximadamente 33 a aproximadamente 35°C. Desde el reactor de bucle se retira continuamente un producto. El producto presenta una temperatura en el intervalo de las temperaturas de reacción mencionadas anteriormente, por ejemplo una temperatura de aproximadamente 35°C. El producto es enfriado a través de uno o más intercambiadores de calor, en particular a través de uno o más intercambiadores de calor de placas. En este caso, pasa a emplearse, por ejemplo, un enfriamiento con salmuera. La temperatura del producto después del enfriamiento debe ser aproximadamente 0 a 10, en particular 1 a aproximadamente 5°C. El producto se transfiere preferiblemente a un recipiente de almacenamiento que tiene una función tampón. Adicionalmente, el producto en el recipiente de almacenamiento puede continuar siendo enfriado o bien mantenido a una temperatura de almacenamiento adecuada, por ejemplo, mediante la retirada constante de una corriente parcial del recipiente de almacenamiento a un intercambiador de calor adecuado, por ejemplo a un intercambiador de calor de placas. Es absolutamente posible que en el recipiente de almacenamiento pueda tener lugar una reacción posterior.
- El reciclaje del producto al recipiente de almacenamiento puede tener lugar, básicamente de una manera arbitraria. Sin embargo, se ha encontrado en algunos casos ventajoso que el producto sea reciclado al recipiente de almacenamiento por medio de un sistema de una o más boquillas, de manera tuviera lugar una correspondiente mezcla a fondo del producto almacenado dentro del recipiente de almacenamiento.
- Del recipiente de almacenamiento se retira de forma continua producto a un recipiente de estabilización. Allí, el producto se mezcla con un ácido adecuado tal como, por ejemplo, H₂SO₄. En este caso, el catalizador se desactiva y la mezcla de reacción se ajusta a un valor del pH de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, en particular de aproximadamente 2. Como ácido se adecúa particularmente ácido sulfúrico, por ejemplo ácido sulfúrico con un contenido de aproximadamente 90 a aproximadamente 105%, particularmente de aproximadamente 93 a aproximadamente 98% de H₂SO₄.
- El producto estabilizado se retira del recipiente de estabilización y se transfiere a la etapa de purificación. En este caso, una parte del producto retirado y estabilizado se puede reciclar al recipiente de estabilización de tal manera se garantice una mezcla a fondo suficiente del recipiente a través de un sistema de una o más boquillas.

Tratamiento de ACH

- En el marco de otro elemento de procedimiento que puede ser utilizado en relación con la presente invención, cianhidrina de acetona, que se obtuvo en una etapa anterior, por ejemplo a partir de la reacción de acetona con cianuro de hidrógeno, se somete a un tratamiento destilativo. En este caso, la cianhidrina de acetona bruta estabilizada se libera, a través de una columna correspondiente, de los componentes de bajo punto de ebullición. Un procedimiento de destilación adecuado se puede realizar, por ejemplo, a través de sólo una columna. Sin embargo, también es posible, en el marco de una purificación correspondiente de cianhidrina de acetona bruta, emplear una combinación de dos o más columnas de destilación también combinado con un evaporador de película descendente. Además, se pueden combinar entre sí dos o más evaporadores de película descendente o dos o más columnas de destilación.

- La cianhidrina de acetona bruta sale, por norma general, a una temperatura de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 15°C, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 5 a aproximadamente 10°C desde el almacenamiento a la destilación. Básicamente, la cianhidrina de acetona bruta se puede introducir directamente en la columna. Sin embargo, se ha acreditado en algunos casos que primero la cianhidrina de acetona bruta, fría, tome, a través del intercambiador de calor, una parte del calor del producto ya purificado por destilación. Por lo tanto, en el marco de una forma de realización adicional del procedimiento aquí descrita, la cianhidrina de acetona bruta se calienta, a través de un intercambiador de calor, a una temperatura de aproximadamente 60 a 80°C.

- La purificación destilativa de la cianhidrina de acetona tiene lugar a través de una columna de destilación con más de 10 platos, o a través de una cascada de dos o más columnas de destilación adecuadamente correspondiente. El calentamiento del sumidero de la columna tiene lugar preferiblemente con vapor. Se ha encontrado ventajoso que la temperatura del sumidero no rebase una temperatura de 140°C, se pueden alcanzar buenos rendimientos y una buena purificación si la temperatura del sumidero no es mayor que aproximadamente 130°C o no mayor que aproximadamente 110°C. Los datos de temperatura se refieren en este caso a la temperatura de la pared del sumidero de la columna.

La cianhidrina de acetona bruta se aporta al cuerpo de la columna en el tercio superior. La destilación se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida, por ejemplo a una presión de aproximadamente 50 a aproximadamente

900 mbar, en particular de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 mbar y con buenos resultados entre 50 y aproximadamente 150 mbar.

5 En la parte superior de la columna se retiran impurezas gaseosas, en particular acetona y cianuro de hidrógeno, y las sustancias gaseosas separadas son enfriadas a través de un intercambiador de calor o una cascada de dos o más intercambiadores de calor. En este caso, se emplea preferiblemente una refrigeración por salmuera a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 10°C. En este caso se ofrece la posibilidad de condensarse a las sustancias constitutivas gaseosas de los vapores. La primera etapa de condensación puede producirse, por ejemplo, a presión atmosférica. Sin embargo, es asimismo posible y se ha manifestado en algunos casos ventajoso que esta primera etapa de condensación tenga lugar bajo presión reducida, preferiblemente a la presión que predomine en el marco de la destilación. El condensado se continúa dirigiendo a un recipiente de recogida enfriado y allí se recoge a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 15°C, en particular de aproximadamente 5 a aproximadamente 10°C.

15 Los compuestos gaseosos que no se condensan en el marco de la primera etapa de condensación se eliminan a través de una bomba de vacío del espacio a depresión. En este caso puede emplearse básicamente una bomba de vacío arbitraria. Sin embargo, se ha manifestado ventajoso en muchos casos emplear una bomba de vacío que, debido a su construcción, no conduzca a la introducción de impurezas líquidas en la corriente de gas. Preferiblemente, por lo tanto, aquí se emplean, por ejemplo, bombas de vacío de funcionamiento en seco.

20 La corriente de gas que se desprende en el lado de presión de la bomba es conducida a través de un intercambiador de calor adicional, que preferiblemente es refrigerado con salmuera a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 15°C. En este caso, las sustancias constitutivas de condensación también se recogen en el recipiente de recogida, que recoge los condensados ya obtenidos en condiciones de vacío. La condensación llevada a cabo en el lado de presión de la bomba de vacío puede tener lugar, por ejemplo, a través de un intercambiador de calor, pero también con una cascada de dos o más intercambiadores de calor dispuestos en paralelo en serie. Después de esta etapa de condensación se eliminan sustancias gaseosas remanentes y se aportan a un aprovechamiento ulterior arbitrario, por ejemplo, a un aprovechamiento térmico.

30 Los concentrados recogidos también pueden continuar aprovechándose de forma arbitraria. Sin embargo, desde puntos de vista económicos ha demostrado ser extremadamente ventajoso reciclar los condensados a la reacción para la preparación de cianhidrina de acetona. Esto tiene lugar, preferiblemente, en uno o varios puntos que posibilitan el acceso al reactor de bucle. Los condensados pueden presentar básicamente cualquier composición, siempre que perturben la preparación de la cianhidrina de acetona. En muchos casos, la cantidad predominante del condensado consistirá, sin embargo, en acetona y cianuro de hidrógeno, por ejemplo en una relación molar de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, a menudo en una proporción de aproximadamente 1:1.

35 La cianhidrina de acetona obtenida a partir del sumidero de la columna de destilación es enfriado primero a través de un primer intercambiador de calor mediante la cianhidrina de acetona fría bruta suministrada, a una temperatura de aproximadamente 40 a aproximadamente 80°C. A continuación, la cianhidrina de acetona se enfría y eventualmente se almacena de forma intermedia, a través de al menos otro intercambiador de calor, a una temperatura de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 35°C.

Amidación

40 En el marco de un elemento de procedimiento adicional, tal como está previsto a menudo en la preparación de ácido metacrílico o de ésteres de ácido metacrílico, se somete cianhidrina de acetona a una hidrólisis. En este caso se forma a diferentes niveles de temperatura y después de una serie de reacciones, metacrilamida como producto.

La reacción se efectúa de una manera conocida por el experto en la materia mediante una reacción entre ácido sulfúrico concentrado y cianhidrina de acetona. La reacción es exotérmica, de modo que de una manera ventajosa, el calor de la reacción se elimina del sistema.

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

Un reactor de bucle adecuado presenta, en el marco del procedimiento descrito, uno o más puntos de alimentación para la cianhidrina de acetona, uno o más puntos de alimentación para el ácido sulfúrico concentrado, uno o más separadores de gas, uno o más intercambiadores de calor y uno o más mezcladores.

5 La hidrólisis de cianhidrina de acetona con ácido sulfúrico para formar metacrilamida es, como ya se ha descrito, exotérmica. Sin embargo, el calor de reacción que resulta en el marco de la reacción debe ser al menos eliminado en gran medida del sistema, ya que con el aumento de la temperatura desciende el rendimiento en la reacción. Ciertamente, en principio es posible lograr una evacuación rápida y completa del calor de reacción con intercambiadores de calor correspondientes. Sin embargo, también puede ser desventajoso enfriar tanto la mezcla, ya que se requiere una transferencia de calor suficiente para un intercambio correspondiente en los intercambiadores de calor. Dado que a medida que desciende la temperatura aumenta fuertemente la viscosidad de la mezcla, se dificulta de esta forma, por una parte, la circulación en el reactor de bucle, por otro lado ya no se puede garantizar una evacuación suficiente de la energía de reacción del sistema.

15 Además de ello, temperaturas demasiado bajas en la mezcla de reacción pueden conducir a una cristalización de las sustancias constitutivas de la mezcla de reacción en los intercambiadores de calor. Con ello, la transferencia de calor continúa empeorando, con lo que se puede observar una clara disminución del rendimiento. Además de ello, el reactor de bucle no se puede cargar con las cantidades óptimas de reaccionantes, de modo que sufre la eficiencia global del procedimiento.

20 En el marco de una ejecución del procedimiento, de una corriente de cianhidrina de acetona una parte, preferiblemente alrededor de dos tercios hasta aproximadamente tres cuartos de la corriente en volumen se introduce en un primer reactor de bucle. Preferiblemente, un primer reactor de bucle presenta uno o más intercambiadores de calor, una o más bombas, uno o más elementos de mezclado y uno o más separadores de gas. Las corrientes de circulación que recorren el primer reactor de bucle se encuentran preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 100 a 450 m³/h, preferiblemente en un intervalo de 200 a 400 m³/h y más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 250 a 350 m³/h. En al menos un reactor de bucle adicional que sigue al primer reactor de bucle, las corrientes de circulación se encuentran preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 40 a 450 m³/h, preferiblemente en un intervalo de 50 a 400 m³/h y más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 60 a 350 m³/h. Además, como diferencia de temperatura a través del intercambiador de calor se prefieren aproximadamente 1 a 10°C, siendo particularmente preferidos aproximadamente 2 a 7°C.

30 La aportación de la cianhidrina de acetona puede tener lugar, básicamente, en un punto arbitrario en el reactor de bucle. Sin embargo, se ha manifestado ventajoso que la aportación tenga lugar en un elemento de mezcla, por ejemplo en una mezcladora con partes móviles, o un mezclador estático. La aportación del ácido sulfúrico tiene lugar, de manera ventajosa, antes de la adición de cianhidrina de acetona. Por lo demás, sin embargo, también es posible introducir el ácido sulfúrico en un lugar arbitrario en el reactor de bucle.

35 La relación de los reaccionantes en el reactor de bucle se controla de tal manera que está presente un exceso de ácido sulfúrico. El exceso de ácido sulfúrico es, con respecto a la relación molar de las sustancias constitutivas, en el primer reactor de bucle de aproximadamente 1,8:1 a aproximadamente 3:1 y en el último reactor de bucle es de aproximadamente 1,3:1 a aproximadamente 2:1.

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

45 La evacuación de calor queda garantizada por uno o más intercambiadores de calor en el reactor de bucle. Se ha manifestado ventajoso que el intercambiador de calor disponga de un sistema sensor adecuado para ajustar la potencia de refrigeración con el fin de evitar un enfriamiento demasiado fuerte de la mezcla de reacción por las razones mencionadas anteriormente. Así, puede ser ventajoso medir puntual o continuamente la transferencia de calor en el intercambiador de calor o en los intercambiadores de calor y ajustar a ella la potencia de refrigeración del intercambiador de calor. Esto puede suceder, por ejemplo, a través del propio refrigerante. También es igualmente posible alcanzar, mediante una variación correspondiente de la adición de los participantes en la reacción y mediante la generación de más calor de reacción, un calentamiento correspondiente de la mezcla de reacción. Es concebible una combinación de las dos posibilidades. El reactor de bucle debería disponer también de al menos un separador de gas. A través del separador de gas se retira, por una parte, del reactor de bucle producto formado continuamente. Por otra parte, los gases formados en el marco de la reacción se pueden retirar así del espacio de reacción. Como gas se forma principalmente monóxido de carbono. El producto retirado del reactor de bucle se

transfiere preferiblemente a un segundo reactor de bucle. En este segundo reactor de bucle, el ácido sulfúrico y la mezcla de reacción que contiene metacrilamida, tal como se obtuvo mediante la reacción en un primer reactor de bucle, se hace reaccionar con la corriente parcial remanente de cianhidrina de acetona. En este caso, el exceso de ácido sulfúrico procedente del primer reactor de bucle, o al menos una parte del ácido sulfúrico en exceso reacciona con la cianhidrina de acetona, bajo formación adicional de amida del ácido metacrílico. La realización de la reacción en dos o más reactores de bucle presenta la ventaja de que, debido al exceso de ácido sulfúrico en el primer reactor de bucle, se pueden mejorar la capacidad de bombeo de la mezcla de reacción y, con ello, la transferencia de calor y en última instancia el rendimiento. En el segundo reactor de bucle está dispuesto de nuevo al menos un elemento de mezcla, al menos un intercambiador de calor y al menos un separador de gas. La temperatura de reacción en el segundo reactor de bucle asciende asimismo a aproximadamente 90 hasta aproximadamente 120°C.

El problema de la capacidad de bombeo de la mezcla de reacción, de la transferencia de calor y de una temperatura de reacción lo más baja posible se produce en cada uno de los reactores de bucle adicionales al igual que en el primero. Por lo tanto, también el segundo reactor de bucle dispone, de manera ventajosa, de un intercambiador de calor, cuya potencia de refrigeración puede ser regulada por sensores correspondientes.

La aportación de la cianhidrina de acetona tiene lugar de nuevo en un elemento de mezcla adecuado, preferiblemente en un mezclador estático.

Del separador de gas del segundo reactor de bucle se retira el producto para completar la reacción y para formar la amida del ácido metacrílico a una temperatura de aproximadamente 140 a aproximadamente 180°C.

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

Se ha manifestado ventajoso en diversos casos que la etapa de calentamiento tenga lugar en un intercambiador de calor con una disposición de dos o de múltiples etapas de serpentines que pueden presentarse preferiblemente en al menos una disposición doble en contrasentido. En este caso, la mezcla de reacción se calienta rápidamente hasta una temperatura de aproximadamente 140 a 180°C.

El intercambiador de calor se puede combinar, por ejemplo, con uno o más separadores de gas. Así, por ejemplo, es posible conducir la mezcla de reacción, después de abandonar el primer serpentín en el intercambiador de calor, a través de un separador de gas. En este caso, por ejemplo, los componentes gaseosos formados durante la reacción se pueden separar de la mezcla de reacción. Es asimismo posible tratar la mezcla de reacción con un separador de gas, después de abandonar el segundo serpentín. Se puede manifestar además de ello ventajoso tratar la mezcla de reacción con un separador de gas en los dos puntos, tanto después de abandonar el primer como después de abandonar el segundo serpentín.

La disolución de amida, así obtenible, presenta, por norma general, una temperatura de más de 100°C, habitualmente una temperatura de aproximadamente 140 a 180°C.

Los compuestos gaseosos que resultan en el marco de la amidación pueden ser eliminados, básicamente, de una manera arbitraria o pueden ser aportados a un tratamiento ulterior. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso que los gases correspondientes se reúnen en una tubería de transporte de tal manera que pueden ser solicitados de forma continua o bajo demanda, eventualmente, con presión, por ejemplo, con vapor a presión, y puedan ser transportados así ulteriormente.

Lo que antecede se explica ahora a modo de ejemplo por medio de dibujos no limitativos. Muestran:

La Fig. 1: una asociación de instalaciones para la preparación y la elaboración de ácido metacrílico o bien metacrilato de metilo,

la Fig. 2: esquemáticamente una instalación para la preparación de cianhidrina de acetona,

la Fig. 3:esquemáticamente una instalación de tratamiento de cianhidrina de acetona,

la Fig. 4:esquemáticamente, una instalación de amidación,

la Fig. 5:esquemáticamente, una instalación de esterificación,

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

5 la Fig. 7:la instalación de purificación fina del éster.

En la Fig. 1 se muestran los elementos preferidas de una asociación de instalaciones 1 para la preparación de ácido metacrílico o bien ésteres del ácido metacrílico y sus productos de tratamiento ulterior. La asociación de instalaciones 1 presenta diferentes instalaciones, la mayoría conductoras de fluidos unidas entre sí como elementos de este sistema. A esta asociación de instalaciones pertenece la preparación de cianhidrina de acetona 20, seguida de la elaboración cianhidrina de acetona 30, seguida de una amidación 40, seguida de una esterificación/hidrólisis 50/50a), seguida de una elaboración de ésteres o ácido metacrílico 60, seguida de nuevo de una purificación fina 70, tras la cual está presente el éster, la mayoría de las veces metacrilato de metilo, o ácido metacrílico. El éster puro/ácido puro, así obtenido, puede ser aportado a una instalación de tratamiento ulterior 80. Como instalaciones de tratamiento ulterior 80 entran en consideración, ante todo, dispositivos de polimerización y reactores para las posteriores reacciones orgánicas. En los reactores de polimerización se pueden preparar polimetacrilatos y en los reactores para reacciones orgánicas, los monómeros puros aquí obtenidos, se pueden hacer reaccionar para dar otros compuestos orgánicos. A la instalación de tratamiento ulterior o a las instalaciones de tratamiento ulterior 80 le sigue un confeccionamiento 90. En la medida en que el caso de los productos de tratamiento ulterior se trate de polímeros del ácido metacrílico o ésteres del ácido metacrílico, en particular metacrilato de metilo, éstos se continúan elaborando para formar fibras, masas de moldeo, especialmente gránulos, hojas, placas, piezas de automóviles y otros cuerpos moldeados mediante aparatos adecuados tales como extrusoras, extrusoras por soplado, aparatos de colada por inyección, toberas de hilatura y similares. Además, la asociación de instalaciones 1 contiene, en muchos casos, una instalación de ácido sulfúrico 100. En este caso, entran básicamente en consideración todas las instalaciones de ácido sulfúrico que considere el experto en la materia adecuadas para ello. Por ejemplo, se remite a este respecto al Capítulo 4, página 89 y siguientes "Integrated Pollution Prevention and Control - Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia Acids and Fertilizers" adquirible a través de la Comisión Europea. La instalación de ácido sulfúrico 100 está unida con una serie de otras instalaciones. Así, la cianhidrina de acetona 20 se abastece a través de una tubería de ácido sulfúrico 2 con ácido sulfúrico concentrado. Además, existe otra tubería de ácido sulfúrico 3 entre la instalación de ácido sulfúrico 100 y la amidación 40. El ácido sulfúrico diluido, también denominado "ácido consumido" de la esterificación 50 (hidrólisis 50a) se transfiere a la instalación de ácido sulfúrico 100 a través de las tuberías 4 o bien 5 para ácido sulfúrico consumido. En la instalación de ácido sulfúrico 100 se puede elaborar el ácido sulfúrico diluido. El tratamiento del ácido sulfúrico diluido puede tener lugar, por ejemplo, como se describe en el documento WO 02/23088 A1 o WO 02/23089 A1. En general, las instalaciones están hechas de los materiales habituales para el experto en la materia y considerados adecuados para los requisitos respectivos. En la mayoría de los casos se trata de acero inoxidable, el cual debe poseer una particular resistencia a los ácidos. Las zonas de las instalaciones que se hacen funcionar con ácido sulfúrico y, en particular, con ácido sulfúrico concentrado, están revestidas, además de ello, con materiales cerámicos o materiales sintéticos. Además, el ácido metacrílico obtenido en la instalación de ácido metacrílico 50a puede ser aportado a través de una tubería de ácido metacrílico 6 a la purificación previa 60. Además, se ha acreditado añadir un estabilizador caracterizado con "S" en la preparación de cianhidrina de acetona 20, la amidación 40, la esterificación 50, la hidrólisis 50a, la purificación previa 60 y también la purificación final 70.

En la preparación cianhidrina de acetona 20 representada en la Figura 2, la acetona se proporciona en un recipiente de acetona 21 y el cianuro de hidrógeno en un recipiente de cianuro de hidrógeno 22. El recipiente de acetona 21 presenta una torre de lavado 23, que en su zona superior presenta uno o más elementos de refrigeración 24. En la torre de lavado 23 desemboca una serie de tuberías de gas de escape 25 que proceden de diferentes instalaciones de la asociación de instalaciones 1. En un reactor de bucle 26 se alimenta la acetona a través de la tubería de alimentación de acetona 27 y el cianuro de hidrógeno a través de la tubería de alimentación de cianuro de hidrógeno 28, aguas abajo de la tubería de alimentación de cianuro de hidrógeno 28 se encuentra una bomba 29, de nuevo seguida por una alimentación de catalizador 210, a la que le sigue un mezclador estático 211. A ello se une un intercambiador de calor 212 que tiene una serie de resistencias de flujo 213 y al menos una tubería de enfriamiento 214. En el reactor de bucle 26, la mezcla de reacción que consiste en acetona, cianuro de hidrógeno y catalizador se conduce en una parte considerable en un circuito, que se caracteriza por líneas en negrita. Desde el intercambiador de calor 212 la mezcla de reacción se conduce sobre las resistencias de flujo a lo largo de las tuberías de refrigeración 214 y una parte de la corriente en circuito se conduce a otro intercambiador de calor 215, al que se une un recipiente de recogida 216, en el que se encuentra una boquilla 217 como parte de un circuito de refrigeración

218 con un intercambiador de calor 219, con lo que el producto de reacción se mantiene, por una parte, en movimiento y por otra fresco. A través de una tubería de salida 220, que se une al recipiente de recogida 216, está conectado un recipiente estabilizador 221, en el que desemboca una tubería alimentación de ácido sulfúrico 222 y desde el cual la cianhidrina de acetona bruta se conduce a través de la tubería de salida 223 al tratamiento de cianhidrina de acetona 30.

En la Fig. 3 desemboca, procedente de la preparación de cianhidrina 20, la tubería de salida 223 en un intercambiador de calor 31 en el que se calienta la corriente procedente de la preparación de cianhidrina 20. Al intercambiador de calor 31 se une una tubería de alimentación de vapores 32 que desemboca en la zona superior, preferiblemente la zona de cabeza de una columna 33. La columna 33 presenta una pluralidad de paquetes 34, que generalmente están configurados como platos. En la zona inferior de la columna 33 se encuentra el sumidero de la columna 35 del que una tubería de salida del sumidero 36 conduce al intercambiador de calor 31 y calienta las corrientes conducidas a través de la tubería de salida 233 en el intercambiador de calor 31. Al intercambiador de calor 31 se une una conducción de producto puro 37, a la que la sigue la amidación 40 aguas abajo. En la zona de la parte superior de la columna 33 se encuentra una tubería de salida de la parte superior 38, que desemboca en un intercambiador de calor 39, al que se une una bomba de vacío 310 que desemboca de nuevo en un intercambiador de calor 311. Tanto el intercambiador de calor 39 como el intercambiador de calor 311 están conectados a través de tuberías a un recipiente de enfriamiento 312 al que se une un retorno 313, que está unido con el reactor de bucle 26 en la preparación de cianhidrina de acetona 20.

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

La Figura 5 muestra la esterificación 50 en la que una tubería de disolvente 51 que conduce agua y disolvente orgánico, y una tubería de amida 52 unida con la amidación 40 desembocan en un caldera 53, que puede ser calentada por una calefacción de la caldera 54. En la caldera 53 desemboca, además, una tubería de alcohol 55 representada con líneas discontinuas. La tubería de alcohol 55 desemboca tanto en la zona superior como en la zona inferior de la caldera 53. A través de una tubería de vapores de éster 56 representada con punto y coma está unida la primera caldera 53 con otra caldera 53' que presenta una calefacción de caldera 54' adicional. También esta otra caldera 53' está unida tanto desde abajo como desde arriba con la tubería de alcohol 55. En la parte superior de la caldera 53' se une la tubería de vapores de éster 56, que desemboca en un sumidero 57 de una columna 58. Además, en la parte superior de la caldera 53' se encuentra una tubería para sulfúrico diluido 59. Una unidad de caldera 510 enmarcada en una elipse punteada, se forma por una caldera caldeable 53 y 54 con tubería de alcohol 55 y tubería de vapores de éster 56. Pueden seguir una, dos o más de dichas unidades de caldera a modo de cascada, estando unida cada una de estas unidades de caldera 510 a través de la tubería de vapores de éster 56 con el sumidero 57 de la columna 58. Desde el sumidero 57 de la columna 58 conduce, además, una tubería de productos de elevado punto de ebullición 511 a la caldera 53, con el fin de aportar de nuevo agua y disolventes orgánicos a la esterificación. En la zona superior, preferiblemente la cabeza, de la columna 58, se une un primer intercambiador de calor 512 a través de una tubería adecuada, seguido de otro separador de fases 513. Tanto en la parte superior de la columna 58 como en el primer intercambiador de calor 512 pueden estar previstas una primera conducción de estabilizador 414 (estabilizador caracterizado con "S") así como otra conducción de estabilizador 515, con el fin de aportar un inhibidor o bien estabilizador que impiden una polimerización no deseada. Al otro separador de fases 513 se une un lavador 516, de cuya zona inferior parte una tubería de disolvente 517, la cual desemboca a través de un intercambiador de calor 521 en la tubería de disolvente 51. Desde la zona superior del lavador 516 parte una tubería de éster bruto que desemboca en el tratamiento del éster 60. La tubería de ácido consumido 59 que parte de la zona superior de la caldera 53' o bien de la caldera de la última unidad de caldera 510 desemboca en un recipiente de flotación 519 para la separación de sólidos o bien de los componentes insolubles del ácido consumido. Desde el recipiente de flotación 519, una tubería de salida de ácido consumido 520 entra en la tubería de ácido sulfúrico 100, así como una tubería de vapores de bajo punto de ebullición 522, que conduce los componentes de bajo punto de ebullición para su posterior tratamiento y reciclaje a la esterificación.

El tratamiento del éster mostrado en la Fig. 6 se une, a través de una tubería de éster bruto 61, a la esterificación 50, desembocando la tubería de alimentación de éster bruto 61 en la zona central de una columna de destilación de vacío 62. Esta columna 62 presenta estructuras interiores de la columna 63 y una calefacción del sumidero 64

dispuesta en la zona inferior de la columna 62. Desde la zona inferior de la columna 62, que representa el sumidero de esta columna, parte una tubería de salida de éster 65, que desemboca en la purificación fina de éster 70 y aporta al éster bruto, liberado de productos de fácil ebullición, a la purificación fina. En la zona superior de la columna 62, la mayoría de la veces en la cabeza, se une, a través de una tubería de salida, un primer intercambiador de calor 66 y otro o más intercambiadores de calor 67, a lo que sigue un separador de fases 69. En el separador de fases 69, la mezcla procedente del intercambiador de calor 67 se divide en componentes orgánicos y acuosos, uniéndose en el separador de fases 69 una tubería de reciclaje 611 en la zona superior, que desemboca en la zona superior de la columna 62. En la zona inferior del separador se encuentra una tubería de salida de agua 610 que desemboca en la esterificación 50 con el fin de aportar el agua separada de nuevo a la esterificación. A los intercambiadores de calor 66 y 67 se une un generador de vacío 613 a través de una tubería de vacío 612.

En la Figura 7 desemboca la tubería de salida de éster 65, procedente del tratamiento de éster 60, en una columna de destilación 71. Ésta comprende varias estructuras interiores de la columna 71, así como en la zona inferior de la columna de destilación 71, una calefacción 73 del sumidero de la columna. Desde la parte de cabeza de la columna de destilación 71 sale una tubería de vapores de éster puros 74 a un primer intercambiador de calor 75, al que le siguen uno (o varios) intercambiadores de calor 76 adicionales, que están unidos con un generador de vacío 717. La salida del intercambiador de calor 76 adicional presenta una tubería de la que, por una parte, desemboca una tubería de reciclaje de éster 77 en la zona superior o bien en la cabeza de la columna de destilación 71. La tubería de reciclaje de éster 77 presenta una tubería de alimentación de estabilizador 79 que está dispuesta en la tubería de reciclaje de éster 77 delante de un mezclador 78. Por otra parte, desde la tubería del intercambiador de calor 76 adicional parte una tubería de salida de éster puro 710. A esta se une, en conexión en serie, un intercambiador de calor 711 adicional y otro intercambiador de calor 712. A esto le sigue un recipiente de tamiz molecular 713 que presenta paquetes de tamiz molecular 714. Purificado adicionalmente por el tamiz molecular, el éster purísimo se transfiere, a través de la tubería de salida de éster purísimo que se une al recipiente de tamiz molecular, al sistema de tratamiento adicional 80.

25 Lista de símbolos de referencia

- 1: Asociación de instalaciones
- 2: Tubería de ácido sulfúrico
- 3: Tubería de ácido sulfúrico adicional
- 4: Tubería de ácido sulfúrico consumido - éster
- 30 5: Tubería de ácido sulfúrico consumido - ácido
- 6: Tubería de ácido metacrílico
- 20: Preparación de cianhidrina de acetona
- 30: Tratamiento de cianhidrina de acetona
- 40: Amidación
- 35 50: Esterificación
- 50a: Hidrólisis
- 60: Purificación previa
- 70: Purificación final
- 80: Instalación de tratamiento ulterior
- 40 90: Confeccionamiento

ES 2 531 086 T3

- 100: Instalación de ácido sulfúrico
- 21: Recipiente de acetona
- 22: Recipiente de cianuro de hidrógeno
- 23: Torre de lavado
- 5 24: Elementos de refrigeración
- 25: Tuberías de gas de escape
- 26: Reactor de bucle
- 27: Tubería de alimentación de acetona
- 28: Tubería de alimentación de cianuro de hidrógeno
- 10 29: Bomba
- 210: Tubería de alimentación de catalizador
- 211: Mezclador
- 212: Intercambiadores de calor
- 213: Resistencia de flujo
- 15 214: Tuberías de enfriamiento
- 215: Intercambiadores de calor
- 216: Recipiente de recogida
- 217: Boquilla
- 218: Circuito de refrigeración
- 20 219: Intercambiadores de calor
- 220: Tubería de salida
- 221: Recipiente de estabilizador
- 222: Tubería alimentación de ácido sulfúrico
- 223: Tubería de salida
- 25 31: Intercambiador de calor
- 32: Tubería de alimentación de vapores
- 33: Columna

ES 2 531 086 T3

- 34: Paquetes
- 35: Sumidero de la columna con intercambiador de calor
- 36: Tubería de salida del sumidero
- 37: Conducción de producto puro
- 5 38: Tubería de salida de la parte superior
- 39: Intercambiador de calor
- 310: Bomba de vacío
- 311: Intercambiador de calor
- 312: Recipiente de enfriamiento
- 10 313: Reciclaje
- 41: Conducción de alimentación de cianhidrina de acetona
- 42: Conducción de alimentación de ácido sulfúrico
- 43: Reactor de bucle
- 44: Bomba
- 15 45: Mezclador
- 46: Intercambiador de calor
- 47: Separador de gas
- 48: Tubería de salida de gas
- 49: Tubería de alimentación
- 20 410: Reactor de bucle adicional
- 411: Tubería de alimentación
- 412: Intercambiador de calor
- 413: Separador de gas
- 414: Tubería de salida de gas
- 25 415: Tubería de amida
- 51: Tubería de disolvente
- 52: Tubería de amida

- 53: Primera caldera
- 54: Primera calefacción de caldera
- 53': Caldera adicional
- 54': Calefacción de caldera adicional
- 5 55: Tubería de alcohol
- 56: Tubería de vapores de éster
- 57: Sumidero de la columna
- 58: Columna
- 59: Tubería de ácido consumido
- 10 510: Unidad de caldera
- 511: Tubería de productos de elevado punto de ebullición
- 512: Intercambiador de calor
- 513: Separador de fases
- 514: Conducción de estabilizador
- 15 515: Conducción de estabilizador adicional
- 516: Columna de extracción
- 517: Tubería de disolvente
- 518: Tubería de éster bruto
- 519: Recipiente de flotación
- 20 520: Tubería de salida de ácido consumido
- 521: Intercambiador de calor
- 522: Tubería de vapores de bajo punto de ebullición
- 61: Tubería de alimentación de éster bruto
- 62: Columna de destilación de vacío
- 25 63: Estructuras interiores de la columna
- 64: Calefacción del sumidero
- 65: Tubería de salida de éster

- 66: Intercambiador de calor
- 67: Intercambiador de calor
- 68: Aportación de agua
- 69: Separador de fases
- 5 610: Tubería de salida de agua
- 611: Tubería de reciclaje
- 612: Tubería de vacío
- 613: Generador de vacío
- 71: Columna de destilación
- 10 72: Estructuras interiores de la columna
- 73: Calefacción del sumidero de la columna
- 74: Tubería de vapores de éster puros
- 75: Primer intercambiador de calor
- 76: Intercambiadores de calor adicionales
- 15 77: Tubería de reciclaje de éster
- 78: Mezclador
- 79: Tubería de alimentación de estabilizador
- 710: Tubería de salida de éster puro
- 711: Intercambiador de calor adicional
- 20 712: Otros intercambiadores de calor
- 713: Recipiente de tamiz molecular
- 714: Paquetes de tamiz molecular
- 715: Tubería de salida de éster purísimo
- 716: Tubería de productos de alto punto de ebullición
- 25 717: Retirada de productos de bajo punto de ebullición

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ésteres del ácido metacrílico como producto de reacción, en el que
 - a. en uno o más espacios de reacción, una mezcla de reacción que contiene una amida del ácido metacrílico, agua, ácido sulfúrico y al menos un alcohol, se somete a una reacción de esterificación,
 - 5 b. el producto de reacción bruto se somete, en al menos una columna de rectificación, a una operación de separación,
 - c. el producto de reacción sometido a una operación de separación se condensa en uno o más intercambiadores de calor,
 - 10 d. el condensado se separa en al menos un dispositivo de separación en una fase orgánica y en una fase acuosa,
 - e. la fase orgánica se lava con agua para obtener una fase orgánica lavada y agua de lavado, y eventualmente
 - f. la fase acuosa separada junto con el agua de lavado se alimenta de nuevo a al menos un espacio de reacción.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como espacio de reacción se emplea una caldera o una cascada de 2, 3, 4 o más calderas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que al espacio de reacción o al primero de dos o más espacios de reacción se aporta al menos proporcionalmente agua que contiene alcohol y ácido sulfúrico.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura en el espacio de reacción se ajusta a aproximadamente 90 hasta aproximadamente 120°C, y de la mezcla de reacción se retira, de uno o más espacios de reacción, producto de reacción en forma de vapor, el cual se somete a una operación de separación a través de una columna de rectificación, se condensa en uno o más intercambiadores de calor y después se lava con agua como condensado, separándose el agua de lavado, así obtenida, del producto de
25 reacción mediante separación de fases y devolviéndose a al menos un espacio de reacción.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - a. se retira de al menos un espacio de reacción una mezcla que contiene agua, sales de amonio, producto de reacción, sólidos y ácido sulfúrico (ácido consumido),
 - 30 b. la mezcla se aporta a al menos un recipiente de flotación en el que se libera ampliamente de sólidos por flotación,
 - c. el recipiente de flotación se presuriza con vapor de tal manera que el producto de reacción se transfiere de la mezcla a la fase de vapor,
 - 35 d. la fase de vapor que contiene al menos agua y producto de reacción se enfría en al menos un intercambiador de calor de tal manera que resulta un producto de reacción que contiene post-condensado y
 - e. el post-condensado se recicla en al menos un espacio de reacción.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el interior de al menos un intercambiador de calor se pulveriza con agua de lavado procedente del lavado del condensado de la columna de rectificación de la etapa de purificación previa.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que en el intercambiador de calor se forme una mezcla a base de post-condensado y agua de lavado, que se recicla a al menos un espacio de reacción.
- 5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el producto de reacción se somete a al menos una purificación previa y a al menos una purificación principal, en donde el producto de reacción en la purificación previa es liberado por destilación predominantemente de impurezas de bajo punto de ebullición, que tienen un punto de ebullición más bajo que el de los ésteres del ácido metacrílico preparados, así como de sus mezclas azeotrópicas con agua, y en la purificación principal es liberado predominantemente de impurezas de elevado punto de ebullición que tienen un punto de ebullición mayor que el del éster alquílico de ácido metacrílico preparado.
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que las impurezas de bajo punto de ebullición se someten a una condensación en uno o más intercambiadores de calor, el condensado es sometido a una separación de fases, y la fase acuosa del condensado se devuelve a al menos un espacio de reacción.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos un espacio de reacción es cargado con una mezcla de amida del ácido metacrílico y ácido sulfúrico concentrado.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea una cascada de 2, 3 ó 4 calderas como espacios de reacción.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agua presente en la mezcla de reacción procede, en al menos un 60% en peso, de uno o más de los siguientes elementos de procedimiento:
- 20 a. lavado del producto de reacción bruto después de una primera operación de separación con agua y subsiguiente separación de la fase acuosa por separación de fases,
- b. expulsión de producto de reacción a partir del ácido consumido con vapor de agua y condensación subsiguiente de la mezcla, así obtenida, de producto de reacción y vapor de agua,
- 25 c. separación por destilación de impurezas de bajo punto de ebullición y sus azeótropos con agua del producto de reacción bruto, condensación de las impurezas separadas, mezclado del condensado con agua y separación de la fase acuosa por separación de fases.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende uno o más de los siguientes elementos de procedimiento:
- a. preparación de cianhidrina de acetona a partir de acetona y cianuro de hidrógeno;
- 30 b. purificación de la cianhidrina de acetona en una columna de rectificación;
- c. reacción de la cianhidrina de acetona para dar amida del ácido metacrílico.
14. Dispositivo para la preparación de éster alquílico del ácido metacrílico que comprende al menos
- a. uno o más espacios de reacción en los que una mezcla de reacción que contiene una amida de ácido metacrílico, agua, ácido sulfúrico y un alcohol se puede someter a una reacción de esterificación,
- 35 b. al menos una columna de rectificación, en la que el producto de reacción se puede someter a una operación de separación,
- c. uno o más intercambiadores de calor, en los que se puede condensar el producto de reacción sometido a una operación de separación,
- 40 d. al menos un dispositivo de separación en el que el condensado se puede separar en una fase orgánica y en una fase inorgánica,

e. al menos una columna de lavado en la que la fase orgánica se puede lavar con agua, y

f. al menos una conexión conductora de fluidos entre el dispositivo de separación y al menos un espacio de reacción, a través del cual la fase acuosa separada, eventualmente junto con el agua de lavado, se puede reciclar de nuevo a al menos un espacio de reacción.

5 15. Dispositivo según la reivindicación 14, caracterizado por que comprende, además, al menos:

a. al menos una columna de destilación en la que el producto de reacción bruto puede ser liberado de impurezas con un punto de ebullición más bajo que el éster alquílico del ácido metacrílico, así como de sus azeótropos con agua;

10 b. al menos un intercambiador de calor en el que las impurezas en forma de vapor separadas, así como sus azeótropos se pueden condensar con agua para formar un condensado;

c. al menos una línea de suministro de agua, en el que el condensado se combina con agua;

d. al menos un dispositivo de separación en el que se puede separar una fase acuosa del condensado de una fase orgánica y

e. al menos una conexión conductora de fluidos entre la fase acuosa y al menos un espacio de reacción.

15 16. Dispositivo según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado por que comprende, además, al menos:

f. al menos un recipiente (recipiente de flotación) en el que el ácido consumido procedente de la reacción de esterificación puede ser liberado de los sólidos, al menos en parte;

g. al menos una conexión conductora de fluidos entre el recipiente de flotación y un espacio de reacción;

20 h. al menos un intercambiador de calor para la condensación de sustancias en forma de vapor que se desprenden del recipiente de flotación;

i. al menos una conexión conductora de fluidos entre y el dispositivo de separación y el intercambiador de calor, que posibilita un suministro de la fase acuosa obtenida en el dispositivo de separación al interior del intercambiador de calor;

j. al menos una conexión conductora de fluidos entre el intercambiador de calor y al menos un espacio de reacción.

Fig. 1

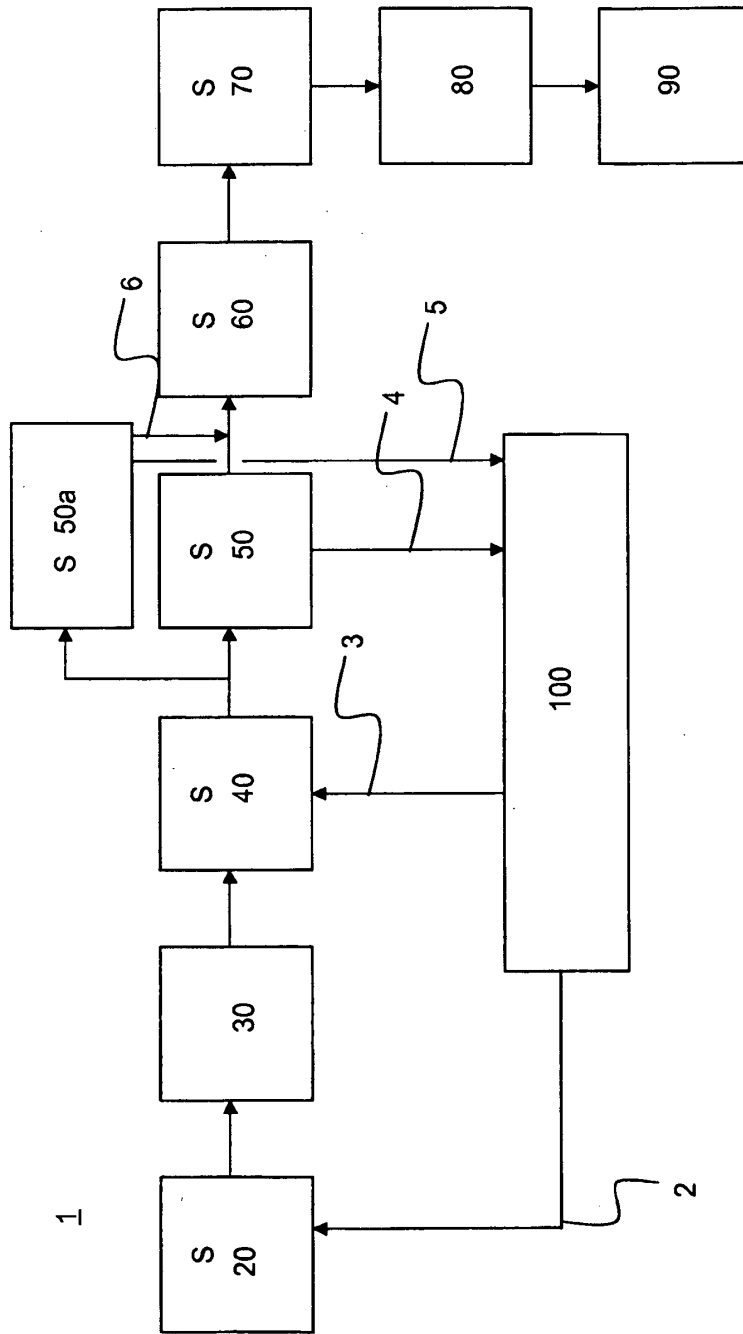


Fig. 2

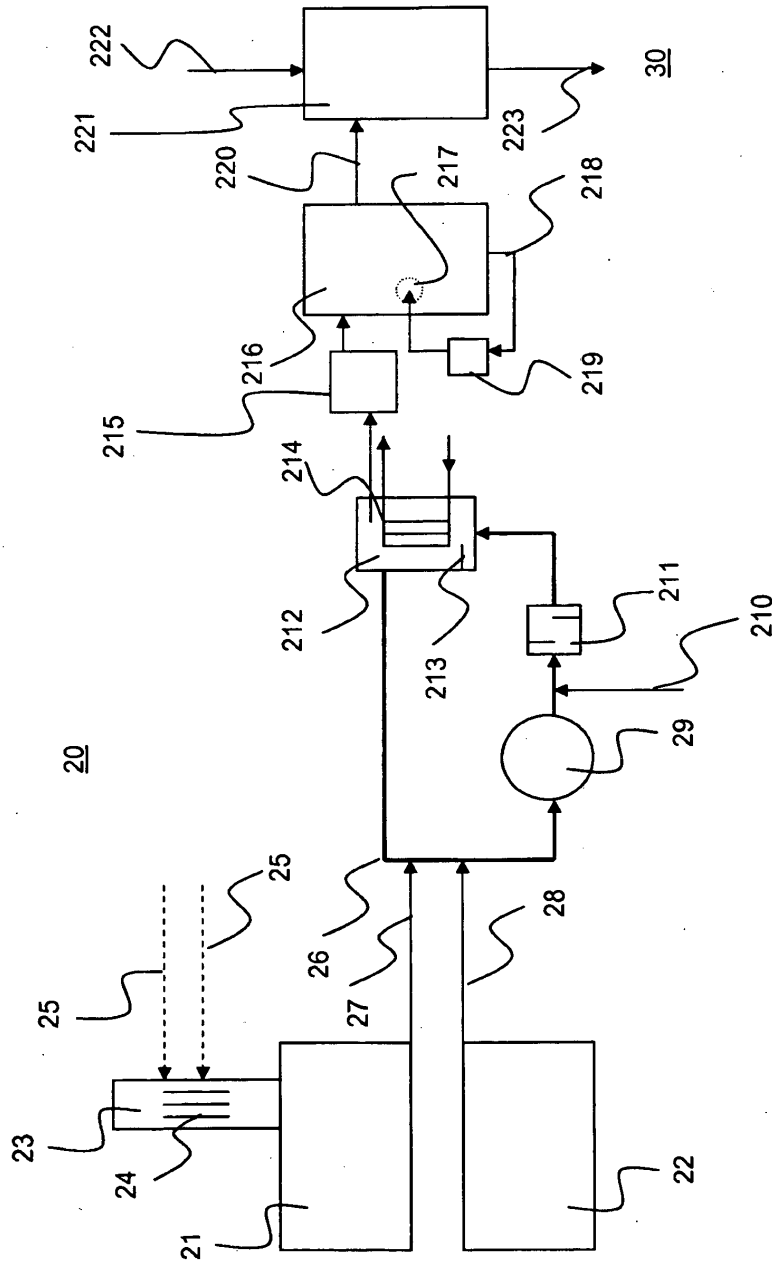


Fig. 3

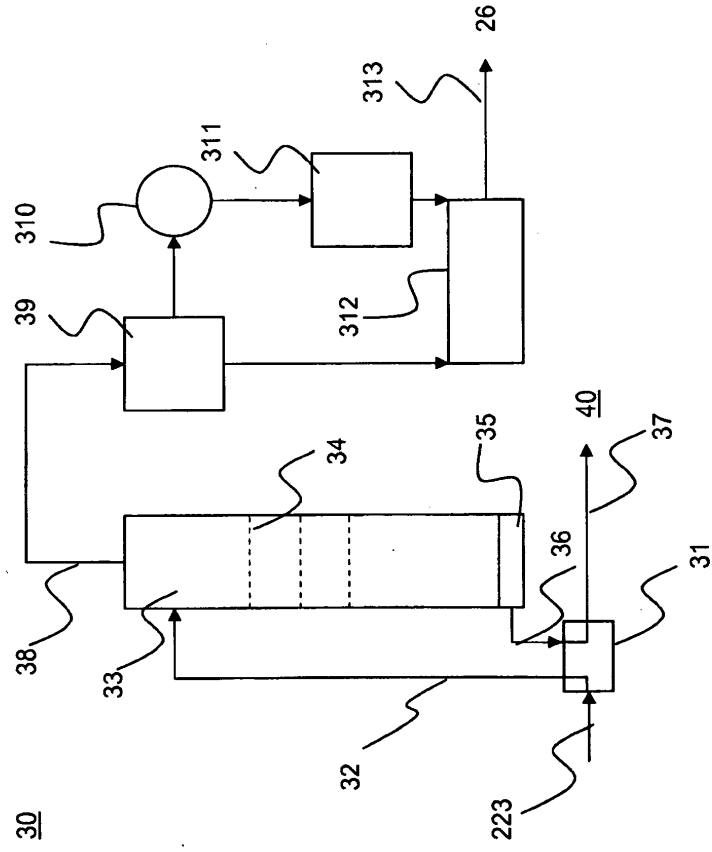


Fig. 4

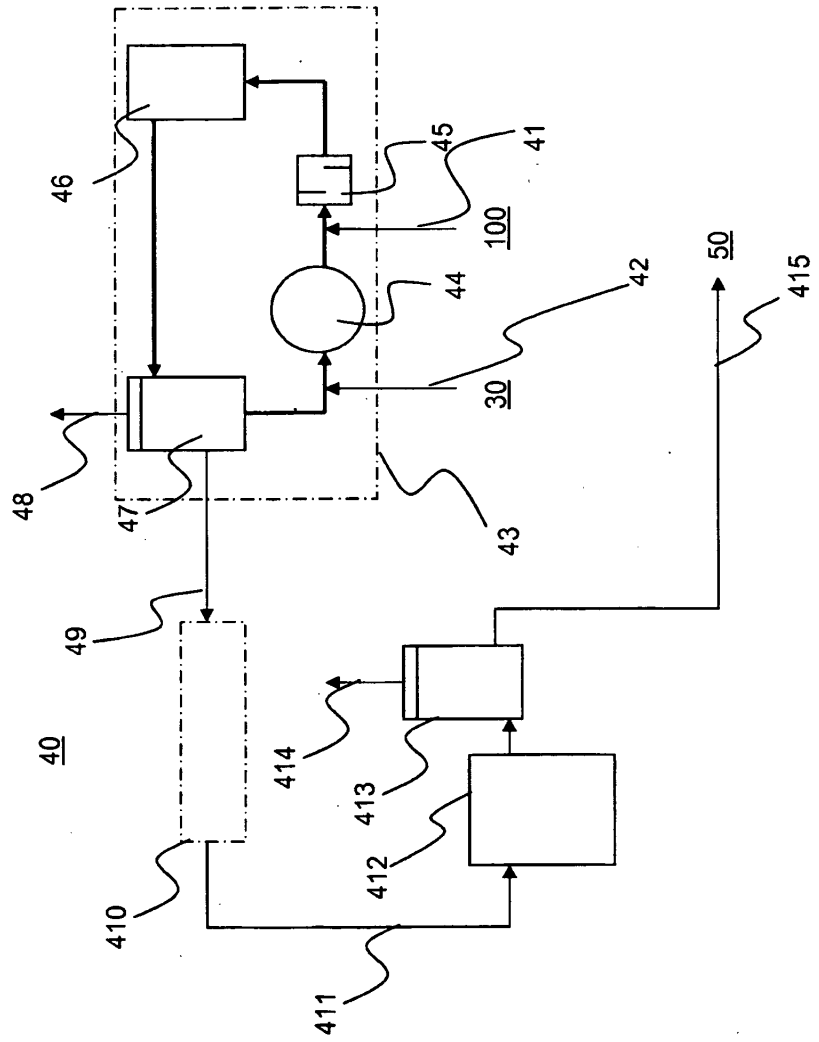


Fig. 5

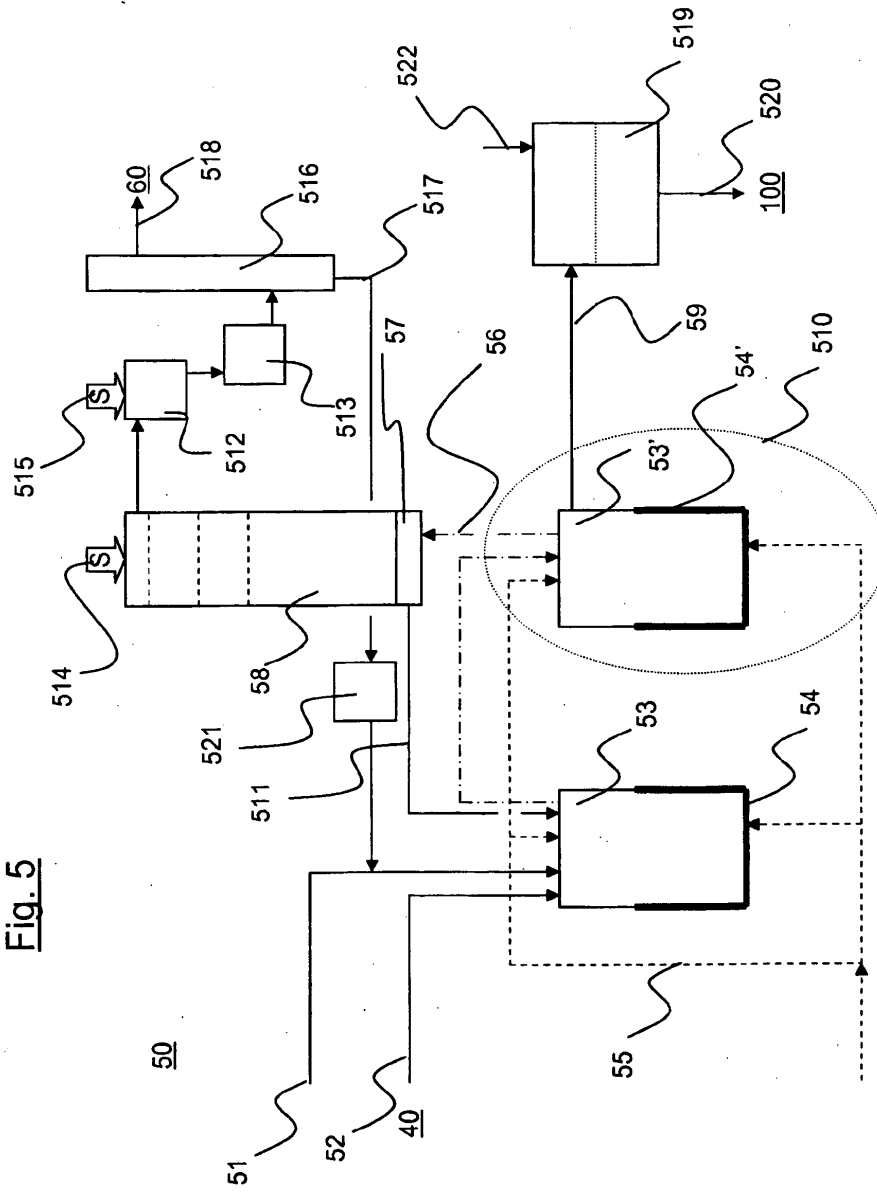


Fig. 6

