

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 378**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 51/487</b>	(2006.01) <b>B01D 3/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 57/05</b>	(2006.01) <b>B01D 3/14</b>	(2006.01)
<b>C07C 57/07</b>	(2006.01) <b>B01D 3/22</b>	(2006.01)
<b>C07C 51/25</b>	(2006.01) <b>B01D 3/24</b>	(2006.01)
<b>C07C 67/60</b>	(2006.01) <b>B01D 3/32</b>	(2006.01)
<b>C07C 69/54</b>	(2006.01)	
<b>B01J 8/22</b>	(2006.01)	
<b>B01J 14/00</b>	(2006.01)	
<b>B01J 19/00</b>	(2006.01)	
<b>B01J 19/18</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2002 E 10190824 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2311789**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos**

30 Prioridad:

**04.12.2001 JP 2001369636**  
**05.12.2001 JP 2001371608**  
**18.12.2001 JP 2001385168**  
**25.12.2001 JP 2001392058**  
**16.05.2002 JP 2002141162**  
**16.05.2002 JP 2002141194**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.11.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 552 378 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 de producción de ácidos (met)acrílicos

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento industrialmente ventajoso para la producción de ácidos (met)acrílicos con una tasa de recuperación alta, a la vez que se reduce la cantidad de residuos industriales, mediante descomposición de subproductos, tales como productos de adición de Michael de ácido (met)acrílico o ésteres (met)acrílicos, producidos secundariamente en una etapa de producción de ácidos (met)acrílicos y a la recuperación de compuestos variables tales como ácido (met)acrílico, ésteres (met)acrílicos y alcoholes.

10 En la presente memoria descriptiva "ácido (met)acrílico" es un término general para ácido acrílico y ácido metacrílico, y puede ser uno o los dos. Además, "ácidos (met)acrílicos" es un término general para estos ácidos y ésteres (met)acrílicos que pueden obtenerse a partir de tales ácidos y alcoholes y el término se entiende para uno que comprende al menos uno de ellos.

**Técnica anterior**

15 a. Como procedimiento para la descomposición de productos de adición de Michael producidos secundariamente durante la producción de ácido acrílico o ésteres acrílicos, es común usar un procedimiento de descomposición térmica que no usa catalizador en el caso de un procedimiento para la producción de ácido acrílico (documento JP-A-11-12222), mientras que en el caso de un procedimiento para la producción de un éster acrílico, se conoce un procedimiento para llevar a cabo la descomposición mediante calentamiento en presencia de un ácido de Lewis o una base de Lewis (documentos JP-A-49-55614, JP-B-7-68168, JP-A-9-110791, JP-A-9-124552, JP-A-10-45670). Adicionalmente, como sistema reactivo de descomposición para productos de adición de Michael es común usar un sistema de destilación con reacción en el que el producto de reacción descompuesto deseado se destila mediante destilación mientras se lleva a cabo la reacción de descomposición. Adicionalmente se conoce también un procedimiento en el que los productos de adición de Michael producidos secundariamente en una etapa para la producción de un ácido acrílico y los productos de adición de Michael producidos secundariamente en una etapa para la producción de un éster acrílico se disponen conjuntamente, seguido por descomposición térmica. Existe un procedimiento para la descomposición térmica mediante un sistema de destilación reactivo en ausencia de catalizador alguno (documento JP-A-8-225486) y un procedimiento para la descomposición por medio de un catalizador de ácido de alta concentración (documento JP-A-9-183753).

20 Con el fin de aumentar la tasa de recuperación de ácido acrílico, un éster acrílico o un alcohol útiles como un producto o como un material de partida para una reacción, en la parte superior de una columna de reacción por descomposición, es necesario aumentar la temperatura de reacción de descomposición y suprimir la cantidad de descarga del fondo, por lo que ha habido hasta ahora un problema tal que el líquido del fondo tiende a ser un líquido muy viscoso; cuando la temperatura de descomposición es alta, probablemente se forme un oligómero o polímero de ácido acrílico o un éster acrílico que es una sustancia fácilmente polimerizable; y alguna de las sustancias contenidas en el material de partida para la reacción tienden a precipitar, por lo que se depositará un sólido en el fondo de la columna de reacción por descomposición, se forma un polímero debido a un líquido contenido en el depósito, y tal depósito fluirá por una línea de descarga de líquido en el momento de un cambio operacional, con lo que provoca la obstrucción repentina de la tubería de descarga de líquido; y por tanto no habrá procedimiento apropiado con el que se pueda operar la columna de reacción de descomposición de forma constante durante un tiempo prolongado. Especialmente cuando un sólido se ha depositado en el fondo de una columna de reacción de descomposición, un líquido fácilmente polimerizable ocluido en el sólido depositado tiende a ser extremadamente polimerizable ya que no puede fluir, y la temperatura de reacción de descomposición es relativamente alta, provocando así a un fenómeno en el que la cantidad del depósito se verá aumentada adicionalmente por tal polimerización. Por tanto, se ha deseado solventar este problema.

30 b. Como ejemplo para resolver este problema se puede concebir un procedimiento en el que se reduce el diámetro de una tubería para transferir el líquido del fondo para transferir el líquido a un caudal elevado, pero ha sido imposible adoptar un procedimiento de este tipo, ya que se requiere que la bomba para tal transferencia sea de un tipo de presión elevada, de modo que es económicamente desventajoso como procedimiento de producción industrial. Adicionalmente, se puede concebir un procedimiento en el que con el fin de reducir la viscosidad del líquido del fondo se pueda añadir líquido residual desde la etapa de producción o se pueda añadir agua fresca, pero esto produciría una reducción de la temperatura del líquido, con lo que la obstrucción tiende a ser bastante acelerada, o tiende a requerirse añadir dicha agua en una gran cantidad. De acuerdo con lo anterior, ha sido prácticamente imposible adoptar un procedimiento de este tipo. c. Por otra parte, como es bien conocido, hay un procedimiento de oxidación en fase vapor de propileno como una reacción para formar ácido acrílico. Para un procedimiento de este tipo de obtención de ácido acrílico mediante oxidación de propileno hay un procedimiento de oxidación en dos etapas en el que la oxidación a acroleína y una siguiente etapa de oxidación a ácido acrílico se llevan a cabo en reactores separados, respectivamente, ya que las condiciones de oxidación son diferentes, y un procedimiento en el que la oxidación a ácido acrílico se lleva a cabo directamente en una oxidación de una etapa.

La figura 9 muestra un ejemplo de un diagrama de flujo para formar ácido acrílico mediante oxidación en dos etapas, seguido de una reacción con un alcohol para formar un éster acrílico. A saber, se someten propileno, vapor y aire a oxidación en dos etapas mediante el primer y segundo reactores empaquetados, por ejemplo, con un catalizador de tipo molibdeno, para formar un gas que contiene ácido acrílico. Este gas que contiene ácido acrílico se pone en contacto con agua en una columna de recogida para obtener una solución de ácido acrílico acuoso, que se extrae en una columna de extracción añadiendo un disolvente de extracción adecuado, separándose el disolvente de extracción en una columna de separación del disolvente. Luego se separa ácido acético en una columna de separación de ácido acético para obtener ácido acrílico bruto, y en una columna de fraccionamiento se separa un subproducto de este ácido acrílico bruto, obteniendo un producto purificado de ácido acrílico. Adicionalmente, este ácido acrílico (producto purificado) se esterifica en una columna de reacción por esterificación, y luego, se obtiene un éster acrílico bruto mediante una columna de extracción y una columna de separación de componentes ligeros. De este éster acrílico bruto se separa un subproducto (producto de alto punto de ebullición) en una columna de fraccionamiento para obtener un producto purificado de un éster acrílico.

Aquí, en función del tipo de éster acrílico puede haber un caso donde el diagrama de flujo sea como se muestra en la figura 10. En tal caso se obtiene el subproducto obtenido como fondos en una columna de separación de ácido acrílico.

En el procedimiento para la producción de un éster acrílico de la figura 10, el ácido acrílico, un alcohol, ácido acrílico recuperado y un alcohol recuperado se suministran respectivamente a un reactor de esterificación. Este reactor de esterificación está empaquetado con un catalizador tal como una resina de intercambio iónico fuertemente ácida. Una mezcla de reacción de esterificación que comprende un éster formado, ácido acrílico sin reaccionar, un alcohol sin reaccionar, agua formada, etc. extraídos de este reactor se suministrará a una columna de separación de ácido acrílico.

Del fondo de esta columna de separación de ácido acrílico, el líquido del fondo que contiene ácido acrílico sin reaccionar se extrae y se recicla a un reactor de esterificación. Una parte de este líquido del fondo se suministra a una columna de separación de componentes de alto punto de ebullición, por lo que se separa un componente de alto punto de ebullición del fondo, y este se suministra a, y se descompone en, un reactor de descomposición de componentes de alto punto de ebullición (no mostrado). El producto de descomposición que contiene una sustancia de valor formada mediante la descomposición se reciclará al proceso. Un lugar en el procedimiento en el que se recicla el producto de descomposición varía en función de las condiciones del proceso. Se descargarán las impurezas de alto punto de ebullición tales como polímeros desde el reactor de descomposición de alto punto de ebullición al exterior del sistema.

Desde la parte superior de esta columna de separación de ácido acrílico se destilan un éster acrílico, un alcohol sin reaccionar y agua formada. Una parte del destilado se recicla como un líquido de reflujo a la columna de separación de ácido acrílico, y el resto se suministra a una columna de extracción.

A esta columna de extracción se suministra agua para extracción de un alcohol. Se suministrará agua que contiene un alcohol, que fluye desde el fondo, a una columna de recuperación de alcohol. El alcohol destilado se reciclará al reactor de esterificación.

Se suministrará un éster acrílico bruto descargado desde la parte superior de la columna de extracción a una columna de separación de componentes de alto punto de ebullición, y se extrae un material de alto punto de ebullición desde la parte superior y se recicla dentro de un proceso. Una zona en el proceso en el que se recicla varía en función de las condiciones del proceso. El éster acrílico bruto que presenta el material de bajo punto de ebullición recuperado se suministrará a una columna de purificación para un producto de éster acrílico, con el que se obtendrá por la parte superior un éster acrílico de alta pureza. El líquido del fondo contiene una gran cantidad de ácido acrílico y por tanto se recicla al proceso. El punto en el proceso en el que se reciclará varía en función de las condiciones del proceso.

Adicionalmente en años recientes, en lugar de un procedimiento de extracción con disolvente en el que se lleva a cabo la recuperación de ácido acrílico desde la anterior solución de ácido acrílico acuosa por medio de un disolvente de extracción, se lleva a cabo un procedimiento de separación azeotrópico en el que se lleva a cabo la destilación por medio de agua y un disolvente azeotrópico, de modo que de la parte superior de la columna de separación azeotrópica se destila una mezcla azeotrópica que comprende agua y el disolvente azeotrópico, y del fondo se recupera ácido acrílico.

Adicionalmente se usa en la práctica un procedimiento en el que se obtiene ácido acrílico usando propano en lugar de propileno y se usa un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V-Te o un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V-Sb. En el caso de ácido metacrílico y un éster metacrílico, se usa isobutileno o alcohol t-butílico en lugar de propileno, y se obtienen un producto purificado de ácido metacrílico y un producto purificado de un éster metacrílico mediante un procedimiento de oxidación similar y el procedimiento de esterificación subsiguiente.

Además como un procedimiento para la formación de un éster (met)acrílico (un éster acrílico o un éster metacrílico) se usa en la práctica un procedimiento en el que se someten un éster (met)acrílico de un alcohol inferior y un alcohol superior a una reacción de transesterificación usando, por ejemplo, un ácido como un catalizador, para producir un éster (met)acrílico del alcohol superior. El éster (met)acrílico bruto obtenido por esta reacción de transesterificación se somete a etapas tales como separación de catalizador, concentración y fraccionamiento para obtener un éster (met)acrílico purificado.

Un subproducto útil tal como un producto de adición de Michael está contenido en la fracción separada por destilación y purificación del ácido acrílico bruto anteriormente citado, el ácido metacrílico bruto, el éster acrílico bruto o el éster metacrílico bruto. De acuerdo con lo anterior este subproducto se descompone para recuperar ácido (met)acrílico o su éster, o el alcohol de material de partida.

- 5 Hasta ahora, los procedimientos como se describieron en el punto a anterior se han conocido como procedimientos para la descomposición de un producto de adición de Michael producido secundariamente durante la producción de ácido acrílico o un éster acrílico. Por tanto, hasta ahora ha sido común descomponer un producto de adición de Michael producido secundariamente durante la producción de un éster acrílico con lo que cual se recupera una sustancia de valor tal como ácido acrílico, un éster acrílico o un alcohol. Como tal procedimiento de descomposición y recuperación ha sido común usar
- 10 un sistema de destilación reactiva en el que se lleva a cabo la destilación mientras se lleva a cabo una reacción de descomposición.

Para llevar a cabo el sistema de destilación reactiva se usa un reactor provisto en su parte superior de una columna de destilación. Como tal columna de destilación es común usar una columna de platos provista internamente de diversas bandejas o una columna empaquetada que presenta diversos materiales empaquetados con el fin de llevar a cabo efectos

15 de fraccionamiento. Los platos pueden ser, por ejemplo, bandejas de campanas de borboteo, bandejas uniflujo, bandejas flexibles, bandejas de lastre, bandejas perforadas (bandejas tamiz), bandejas de chimenea, bandejas onduladas, bandejas de flujo dual o bandejas con deflector. El material de empaquetamiento puede ser, por ejemplo, un material de empaquetamiento de tipo anillo tal como anillos de Raschig, anillos en espiral o anillos pall, o un material de empaquetamiento de tipo arenoso tal como montura de Berl o montura de enclavamiento, u otros tales como

20 empaquetamiento de Goodloe, anillo de Dixon, empaquetamiento de MacMahon o un material de empaquetamiento regulado de tipo plato verticalmente plano.

Sin embargo, en ambos procedimientos de producción para ácido acrílico y un éster acrílico, el material de partida que se puede suministrar a la etapa de descomposición del subproducto es una fracción obtenida por concentración de un componente de alto punto de ebullición formado en el sistema de reacción o sistema de purificación. Adicionalmente, el

25 ácido acrílico y los ésteres acrílicos son materiales muy fácilmente polimerizables, y en consecuencia, el material de partida para la reacción de descomposición contiene polímeros formados. Adicionalmente, la reacción de descomposición se lleva a cabo a una temperatura elevada, y por tanto será un polímero formado durante la reacción de descomposición. De acuerdo con lo anterior, es probable que una sustancia sólida ya presente en el material de partida se someta a descomposición, e incluso cuando no se encuentre presente sustancia sólida en el material de partida, puede precipitar una

30 nueva, o puede haber una sustancia sólida a formar durante la operación de separación por destilación o en la etapa de descomposición donde se lleva a cabo una reacción química simultáneamente. Y tiene lugar la adhesión, deposición o acumulación de una sustancia sólida en las bandejas o en espacios huecos del material de empaquetamiento en la columna de destilación, con lo que puede tener lugar, por ejemplo, un aumento de la presión diferencia, deterioro del estado de contacto gas/líquido y obstrucción adicional. En consecuencia habrá un problema tal que tienda a impedir obtener una

35 velocidad de recuperación alta de una sustancia de valor o que tienda a impedir una operación continua constante.

De acuerdo con lo anterior, en ambos procedimientos para la producción de ácido acrílico y el éster, se desea solventar los problemas anteriores y desarrollar un procedimiento para la descomposición de un producto de adición de Michael con el que se pueda obtener de forma constante una alta tasa de recuperación.

- d. Adicionalmente, en un procedimiento para la recuperación de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico llevando a cabo
- 40 la reacción de descomposición de un producto de reacción de adición de Michael producido secundariamente durante el procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico, si la temperatura de reacción de descomposición es alta con el fin de obtener una tasa de recuperación alta de tal ácido (met)acrílico, se formará un éster (met)acrílico o un alcohol, un oligómero o polímero de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico que es una sustancia fácilmente polimerizable. Para evitar tal polimerización se sugiere añadir oxígeno molecular en adición a un inhibidor de
- 45 polimerización tal como hidroquinona, metoxihidroquinona, fenotiazina o hidroxilamina, al reactor de descomposición (por ejemplo, el documento JP-A-10-45670 anteriormente citado, párrafos 0012 y 0019).

Sin embargo si se usa tal procedimiento puede a veces darse el caso en el que no solo no se pueda obtener un efecto adecuado para la prevención de la polimerización de ácido (met)acrílico o éster (met)acrílico en el producto de descomposición mediante oxígeno, sino que tampoco se pueda acelerar la polimerización y, por lo tanto, puede haber un

50 caso en el que la anterior reacción de descomposición puede no continuarse constantemente durante un tiempo prolongado.

- e. Adicionalmente, un gas que contiene ácido acrílico obtenido por oxidación catalítica en fase vapor con oxígeno molecular de propileno y/o acroleína contiene normalmente ácido maleico, como uno de los subproductos, en una cantidad de aproximadamente el 0,2 al 1,6 % en peso, en base al ácido acrílico. El ácido maleico es un ácido dicarboxílico representado
- 55 por  $\text{HOCO-CH=CH-CO}_2\text{H}$  y está en un estado de equilibrio con un anhídrido de ácido carboxílico que presenta una molécula de agua deshidratada en su molécula en su solución. Después de esto, a menos que se especifique de otra forma, el ácido

maleico y el anhídrido maleico se representarán conjuntamente con ácido maleico. Cuando se recoja un gas que contiene ácido acrílico con un disolvente en forma de una solución que contiene ácido acrílico, se recogerá ácido maleico al mismo tiempo. El punto de ebullición de ácido maleico es alto en comparación con ácido acrílico, y en la etapa de purificación por destilación se concentrará ácido maleico en el fondo.

- 5 Cuando dos moléculas de ácido acrílico sufren adición de Michael se formará un dímero de ácido acrílico. No hay medios para evitar la formación de un dímero de ácido acrílico de este tipo en la solución de ácido acrílico, y la velocidad de formación aumenta cuando la temperatura comienza a ser alta. Adicionalmente, se formará secuencialmente un oligómero superior tal como un trímero de ácido acrílico mediante ácido acrílico y un dímero de ácido acrílico. En la etapa de purificación de ácido acrílico se formará un dímero (u oligómero) de ácido acrílico en su mayor parte en la columna de destilación en la que se lleva a cabo el calentamiento, de forma particular en la parte del fondo en la que la temperatura es elevada, y el tiempo de reacción es largo.

Con el fin de mejorar la tasa de recuperación de ácido acrílico en la etapa de purificación es habitual recuperar ácido acrílico del oligómero de ácido acrílico formado.

- 15 Como procedimiento de recuperación de un oligómero de ácido acrílico puede haber, por ejemplo, un procedimiento en el que se lleva a cabo la descomposición térmica a presión reducida en presencia o ausencia de un catalizador, y se recupera ácido acrílico como un gas destilado o un líquido destilado, como se describe en el documento JP-B-45-19281. En tal caso el gas destilado y el líquido destilado de ácido acrílico contiene una gran cantidad de compuestos de alto punto de ebullición distintos del ácido acrílico a recuperar, tal como ácido maleico. En un caso en el que se eleve la temperatura de operación con el fin de aumentar la tasa de recuperación del ácido acrílico, la concentración de ácido maleico en el ácido acrílico recuperado también aumentará.

- 20 Como procedimiento para reducir tal ácido maleico, en un procedimiento como se describe en el documento JP-A-11-1222, se introduce un ácido acrílico bruto que contiene del 3 al 10 % en peso de ácido maleico y otros oligómeros de ácido acrílico, en una columna de recuperación de ácido acrílico, y se destila ácido acrílico desde la parte superior y se descompone térmicamente el líquido del fondo, y tal líquido del fondo se recicla a la columna de recuperación, con lo que se puede reducir el ácido maleico hasta un nivel del 0 al 3 % en peso.

- 30 En un procedimiento de recuperación por descomposición térmica de este tipo de un oligómero de ácido acrílico se dispone ácido maleico como impureza como fondos del aparato de reacción por descomposición térmica o el aparato de destilación. En ese momento, si la cantidad de ácido maleico contenida en el ácido acrílico recuperado es alta, la cantidad de ácido maleico reciclada en el sistema aumentará, con lo que aumentarán los instrumentos y la carga térmica en la etapa de purificación. El procedimiento más simple para evitar esto es reducir la cantidad de recuperación por descomposición térmica del oligómero de ácido acrílico, pero la tasa de recuperación de ácido acrílico en la etapa de purificación se verá reducida y se perjudicará la eficacia económica.

- 35 Con el fin de llevar a cabo la mejora de la tasa de recuperación de ácido acrílico y la reducción de la cantidad reciclada de ácido maleico, hay un procedimiento de incorporación de una columna de destilación como en el procedimiento descrito en el documento JP-A-11-1222. Sin embargo, debido a que el ácido acrílico es un compuesto fácilmente polimerizable es común llevar a cabo la destilación a presión reducida para evitar la polimerización reduciendo la temperatura operacional, pero debido a que el punto de ebullición de ácido maleico es mayor que el del ácido acrílico, incluso si la presión de operación se reduce, no se puede evitar un aumento de la temperatura operacional. Esto no solo facilitará la obstrucción del aparato de destilación por polimerización, sino que también tiende a acelerar la formación de un oligómero de ácido acrílico en el ácido acrílico recuperado por descomposición térmica. Adicionalmente, con el fin de aumentar el grado de vacío de la instalación de destilación se aumenta el diámetro de la columna de destilación, con lo que aumentará también la carga durante la construcción y operación.

- 45 Adicionalmente, se descarga ácido maleico concentrado del fondo. Sin embargo, el ácido maleico es sólido a temperatura ambiente y por tanto presenta problemas tales como que la viscosidad del líquido tiende a ser mayor que la porción inferior del fondo de la columna de destilación, y se produce un deterioro en la capacidad de separación debido a que probablemente tenga lugar incrustación, o deposición de un polímero u obstrucción.

Tales problemas darían lugar a que el ácido maleico se separe como una impureza como una sustancia de alto punto de ebullición por destilación.

- 50 Con el fin de no incluir una etapa de concentración de ácido maleico mediante destilación y mejorar la eficacia de recuperación de descomposición térmica de ácido acrílico es necesario llevar a cabo sin aportar una gran cantidad de calor como destilación bien (1) reducción de la concentración de ácido maleico en la solución de ácido acrílico a suministrar al aparato de reacción por descomposición térmica o bien (2) reducción del ácido maleico en la solución de ácido acrílico recuperado del aparato de reacción por descomposición térmica.

f. Adicionalmente, hasta ahora, en una instalación para la producción de ácido acrílico o similares, ha sido común llevar a

5 cabo una medida de presión instalando una porción de detección lateral de alta presión de un medidor del nivel de líquido en conexión directa con el cuerpo principal del instrumento. Sin embargo mediante un procedimiento convencional para la instalación de un medidor del nivel de líquido se suministra un inhibidor de polimerización a usar para la preparación de un compuesto fácilmente polimerizable o un polímero formado a la porción de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido, y probablemente se acumule una sustancia sólida, con lo que se observará una operación de error del medidor del nivel de líquido usado.

De acuerdo con esto normalmente es difícil de llevar a cabo la medida exacta de forma continua con un medidor del nivel de líquido con lo que ha sido difícil llevar a cabo una operación constante de la instalación durante un periodo de tiempo prolongado.

10 El documento EP 1 208 910 A2, que forma parte del estado de la técnica a tenor del artículo 54(3) del EPC, describe un procedimiento y un aparato para producir un producto de reacción de deshidratación usando un separador de agua que se proporciona con una tubería de alimentación conectada con un recipiente de reacción, tiene una sección de fase gaseosa y una sección de fase líquida en el mismo y está provisto de un medidor del nivel como dispositivo de detección de una interfase entre el agente deshidratante y el subproducto agua, así como otro medidor del nivel como dispositivo de  
15 detección de una interfase gas/líquido entre la sección de fase gaseosa y la sección de fase líquida.

### Divulgación de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para instalar un medidor del nivel de líquido en una instalación para producir un compuesto fácilmente polimerizable, con el que pueda llevarse a cabo en continuo la medición  
20 precisa evitando la formación y la acumulación de una sustancia sólida del líquido a medir en una porción de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido.

Los presentes inventores han llevado a cabo diversos estudios para conseguir los objetos anteriores, y como consecuencia, han llegado a la presente invención presentando las siguientes líneas principales.

25 (1) Un procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial en una instalación de producción de un compuesto fácilmente polimerizable en un sitio en el que se almacene un líquido que contenga el compuesto fácilmente polimerizable, caracterizado porque se conecta una línea de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial a una línea de descarga para el líquido almacenado y porque la relación dimensional  $D2/D1$  es de 1 a 20, siendo  $D1$  el diámetro de la tubería de la línea de detección lateral de alta presión y  $D2$  el diámetro de la tubería de la línea de descarga del líquido.

30 (2) El procedimiento según el punto (1) anterior, en el que el ángulo de conexión  $\alpha$  entre la línea de detección lateral de alta presión y la línea de descarga de líquido es de  $50^\circ$  a  $90^\circ$ .

(3) El procedimiento según el punto (1) anterior, en el que la línea de descarga de líquido está conectada a una columna de destilación, un tanque de reflujo de la columna de destilación, una columna de reacción de descomposición, un evaporador de película fina, un tanque de líquido condensado de gas de la parte superior de la columna, un tanque de almacenamiento vertical, un tanque de almacenamiento horizontal o un tanque.

35 (4) El procedimiento según uno cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, en el que la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial se calienta.

40 (5) El procedimiento según uno cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, en el que la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial está conectado con una entrada para un gas y/o un líquido.

45 (6) El procedimiento según una cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores, en el que el compuesto fácilmente polimerizable es ácido (met)acrílico o su éster, y el líquido a medir por medio del medidor del nivel de líquido contiene al menos un elemento seleccionado de un dímero de ácido acrílico, ésteres de ácido  $\beta$ -(met)acriloxipropiónico, ésteres de ácido  $\beta$ -alcoxiopropiónico, ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico y ésteres de ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico, formados como subproductos cuando se produce ácido (met)acrílico o su éster.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un ejemplo de la línea de producción mediante la reacción de descomposición térmica (el flujo en espiral se forma con un líquido de retorno al reactor de descomposición).

50 La figura 2 muestra un ejemplo de la línea de producción mediante la reacción de descomposición térmica (el flujo en espiral se forma con el líquido material de partida suministrado al reactor de descomposición).

La figura 3 muestra un ejemplo de la línea de producción mediante la reacción de descomposición térmica (el flujo en espiral se forma mediante palas de agitación).

La figura 4 es una vista que muestra la sección transversal en una dirección horizontal del reactor A de descomposición y la relación posicional para la conexión con las tuberías que forman el flujo en espiral.

5 La figura 5 es una vista esquemática que muestra una sustancia sólida acumulada en el fondo del reactor de descomposición A (una vista en sección transversal en la dirección longitudinal de la columna).

La figura 6 muestra un ejemplo de la línea de producción mediante la reacción de descomposición térmica.

10 La figura 7(a) es una vista esquemática en sección transversal que muestra una columna provista de discos de plato planos y cuerpos toroidales, adecuada para llevar a cabo el procedimiento de descomposición de un subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos.

La figura 7(b) es una vista en perspectiva alargada de las porciones esenciales de la figura 7(a).

La figura 8(a) es una vista esquemática en sección transversal que muestra una columna provista de discos de plato y cuerpos toroidales inclinados, adecuada para llevar a cabo el procedimiento de descomposición de un subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos.

15 La figura 8(b) es una vista en perspectiva alargada de las porciones esenciales de la figura 8(a).

La figura 9 es un ejemplo de un diagrama de flujo para la producción de ácido acrílico y un éster acrílico.

La figura 10 es otro ejemplo de un diagrama de flujo para la producción de un éster acrílico.

La figura 11 es un diagrama de flujo para la descomposición de un líquido de alto punto de ebullición.

20 La figura 12 es una vista que muestra la totalidad de la instalación en la que se aplica el procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido de la presente invención a una columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) y un tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior en la producción de ácido acrílico.

La figura 13 es una vista parcialmente alargada que muestra un medidor del nivel de líquido instalado en la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) de la figura 11.

25 La figura 14 es una vista parcialmente alargada que muestra un medidor del nivel de líquido instalado en el tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la figura 11.

#### Explicación de símbolos de referencia

A: Reactor de descomposición B: Bomba del fondo

C: Intercambiador de calor para calentamiento D: Medios de agitación

E: Deposición F: Válvula de control de descarga intermitente

30 1: Línea de suministro de material de alto punto de ebullición

2: Línea de descarga del líquido del fondo

2-1, 2-2: Líneas de descarga de líquido residual

3: Línea de suministro para intercambiador de calor para calentamiento

3-2: Línea de retorno para calentamiento

35 4: Línea de descarga de residuo de reacción

5: Línea de retorno que forma el flujo en espiral

6: Línea de recuperación de sustancia de valor

7: Línea de suministro de medio de calentamiento

8: Línea de descarga de medio de calentamiento

40 31, 33: Columnas de destilación

- 31D, 33D: Puertos de descarga de los fondos
- 32A, 34A: Bandejas de disco 32B, 34B: Bandejas toroidales
- 35: Distribuidor
- 41: Columna de reacción de descomposición 42, 46: Bombas
- 5 43: Intercambiador de calor para calentamiento
- 44a: Línea de gas de la parte superior de la columna
- 44, 47: Intercambiadores de calor 45: Tanque de líquido enfriado
- 6A: Columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición)
- 6E: Tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna
- 10 H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>: Medidores de nivel de líquido
- 62: Línea de descarga de líquido del fondo
- 62a: Tubería corta de descarga de líquido del fondo
- 62b: Conducto de descarga de líquido del fondo
- 65: Línea de descarga de líquido del fondo
- 15 65a: Tubería corta de descarga de líquido del fondo
- 65b: Conducto de descarga de líquido del fondo
- 11, 13: Línea de detección lateral de alta presión
- 11a, 13a: Tuberías cortas de detección lateral de alta presión
- 11b, 13b: Conductos de detección laterales de alta presión
- 20 12, 14: Línea de detección lateral de baja presión
- 12a, 14a: Tubería corta de detección lateral de baja presión
- 12b, 14b: Conductos de detección laterales de baja presión

$\alpha$ : Ángulo de conexión entre la línea de detección lateral de alta presión y la línea de descarga de líquido.

**Mejor modo para llevar a cabo la invención**

- 25 Realización a (no de acuerdo con la invención)

Esta realización a se ha llevado a cabo en base al descubrimiento de que en una reacción de descomposición de un producto de adición de Michael de ácido acrílico o un éster acrílico, es muy eficaz hacer que el líquido fluya al fondo de la columna en la dirección circunferencial con el fin de evitar la acumulación de una sustancia sólida en el fondo de la columna de reacción de descomposición y, con ello, evitar la polimerización debida a tal acumulación.

- 30 1. Ácido (met)acrílico y éster (met)acrílico

- La realización a se puede aplicar al tratamiento de descomposición de una mezcla de alto punto de ebullición (material de alto punto de ebullición) obtenida durante la producción de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico. Por ejemplo, se puede aplicar a un procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico mediante oxidación catalítica en fase vapor de propileno o isobutileno en presencia de un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-Bi para formar acroleína o metacroleína, seguido por la oxidación catalítica en fase vapor en presencia de un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V. En tal caso la reacción preliminar para formar principalmente acroleína o metacroleína oxidando propileno o similares y la última reacción para formar principalmente ácido (met)acrílico oxidando acroleína o metacroleína, puede llevarse a cabo en reactores separados, respectivamente, o tales reacciones se pueden llevar a cabo en un reactor empaquetado tanto con el catalizador para la reacción preliminar como con el catalizador para la reacción posterior. Adicionalmente, la
- 35 realización se puede aplicar también a un procedimiento para la producción de ácido acrílico mediante oxidación en fase vapor de propano por medio de un catalizador de óxido compuesto de tipo Mo-V-Te o un catalizador de óxido compuesto de
- 40

tipo Mo-V-Sb. Adicionalmente, también se puede aplicar a un procedimiento para la producción de un éster acrílico haciendo reaccionar un alcohol con ácido (met)acrílico.

- 5 Una mezcla de alto punto de ebullición (material de alto punto de ebullición) obtenida tras la separación del producto deseado en estos procedimientos es el objeto a descomponer mediante la realización a. Como el éster acrílico se puede citar un éster de alquilo C<sub>1-8</sub> o cicloalquilo. Por ejemplo, se pueden citar acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo o acrilato de metoxietilo. También, en lo que respecta a un éster metacrílico, se pueden citar ésteres similares a los anteriores.

#### Producto de adición de Michael

- 10 El producto de adición de Michael contenido en el material de alto punto de ebullición como el objeto a descomponer mediante la realización a es uno que presenta un compuesto de hidrógeno activo tal como agua, un alcohol o ion de ácido (met)acrílico añadido a un enlace doble de carbono-carbono de ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico. De forma específica, el producto de adición de Michael en el caso de producción de ácido acrílico puede, por ejemplo, ser un dímero de ácido acrílico (en lo sucesivo el dímero), un trímero de ácido acrílico (en lo sucesivo el trímero), un tetrámero de ácido acrílico (en lo sucesivo el tetrámero) o ácido β-hidroxipropiónico, como se ilustra a continuación.

Dímero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

Trímero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

Tetrámero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

Ácido β-hidroxipropiónico:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

- 20 Por otra parte, el producto de adición de Michael en el caso de producción de un éster acrílico puede ser, por ejemplo, un producto de adición de Michael de ácido acrílico al éster acrílico anterior, de forma específica un éster de ácido β-acriloxipropiónico (un éster del dímero); un producto de adición de Michael de un alcohol, específicamente un éster del dímero, el trímero o el tetrámero, ácido β-hidroxipropiónico, un éster β-hidroxipropiónico o un éster β-alcoxipropiónico.

- 25 Éster de ácido β-acriloxipropiónico:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$

Éster de ácido β-alcoxipropiónico:  $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$

Éster del trímero:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$

Éster de ácido β-hidroxipropiónico:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$

Ácido β-hidroxipropiónico:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

- 30 Por lo tanto, en lo que respecta a ácido metacrílico y un éster metacrílico, se aplicará sustancialmente lo mismo que anteriormente. Únicamente la diferencia es que como consecuencia de la sustitución de hidrógeno en la posición α por un grupo metilo el (éster de) ácido propiónico se convierte en (éster de) ácido isobutírico.

- 35 El material de alto punto de ebullición a suministrar al reactor de descomposición es una mezcla de alto punto de ebullición que contiene el producto de adición de Michael anterior. El contenido del producto de adición de Michael puede variar en una gran medida con el procedimiento de producción. Sin embargo es común usar un material de alto punto de ebullición que contiene un producto de adición de Michael en una cantidad de 1 a 90 % en peso, preferentemente de 2 a 70 % en peso. El material de alto punto de ebullición también contiene un compuesto producido secundariamente en la etapa de producción de ácidos (met)acrílicos o un material a usar como un agente coadyuvante en el proceso. Se pueden citar, por ejemplo, de forma específica, ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, ácido maleico, ésteres de ácido maleico, furfural, benzaldehído, polímeros, oligómeros, alcoholes n a usar como materiales para la producción de ésteres o inhibidores de polimerización, específicamente acrilatos de cobre, ditiocarbamatos de cobre, un compuesto fenólico o un compuesto de fenotiazina.

- 45 El ditiocarbamato de cobre puede ser, por ejemplo, un dialquilditiocarbamato de cobre tal como dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dipropilditiocarbamato de cobre o dibutilditiocarbamato de cobre, un cicloalquilditiocarbamato de cobre tal como etilenditiocarbamato de cobre, tetrametilenditiocarbamato de cobre, pentametilenditiocarbamato de cobre o hexametilenditiocarbamato de cobre, o un ciclooxidialquilditiocarbamato de cobre tal como oxidietilenditiocarbamato de cobre.

El compuesto de fenol puede ser, por ejemplo, hidroquinona, metoxihidroquinona (metoquinona), pirogalol, resorcinol, fenol o cresol. El compuesto de fenotiazina puede ser, por ejemplo, fenotiazina, bis(α-metilbencil)fenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina

o bis( $\alpha$ -dimetilbencil)fenotiazina. En algunos casos pueden estar contenidos materiales distintos de los anteriormente citados en función del proceso, sin que afecte de forma adversa a la realización a.

#### Procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos

5 El material de alto punto de ebullición citado anteriormente puede obtenerse, por ejemplo, mediante una etapa de purificación tal como extracción o destilación tras poner en contacto un gas que contiene ácido (met)acrílico obtenido por oxidación catalítica en fase vapor de propileno o acroleína con agua o un disolvente orgánico para recoger ácido (met)acrílico en forma de una solución. El procedimiento para la producción de un éster (met)acrílico, por ejemplo, comprende una etapa de reacción de esterificación en la que se hace reaccionar ácido (met)acrílico con un alcohol en presencia de un ácido orgánico o una resina de intercambio de iones catiónica o similar, como catalizador, y una etapa de purificación para llevar a cabo la extracción, evaporación o destilación como una operación unitaria para concentrar la solución de éster (met)acrílico bruto obtenida mediante la reacción. Cada operación unitaria se selecciona de forma adecuada en función de la relación de material de partida de ácido (met)acrílico al alcohol en la reacción de esterificación, el tipo de catalizador a usar para la reacción de esterificación o las propiedades físicas de los materiales de partida, subproductos de reacción, etc.

#### 15 Diagrama de flujo para la reacción de descomposición térmica de material de alto punto de ebullición

La descripción se hará en referencia a los dibujos. La figura 1 es un ejemplo de la línea de producción mediante la reacción de descomposición térmica. El material de alto punto de ebullición se suministra mediante una línea 1 a un reactor de descomposición A. El suministro al reactor de descomposición A se puede llevar a cabo de forma continua o intermitentemente (semicontinua), pero es preferente el suministro en continuo. Se extrae de forma continua una sustancia de valor formada en el reactor de descomposición y una parte de materiales que constituyen el material de alto punto de ebullición en un estado gaseoso de la línea de recuperación 6 y se hará retornar al proceso de producción, ya que está en estado gaseoso, o enfriado en un estado líquido. En un caso en el que el reactor de descomposición A sea un reactor de tipo columna, se puede hacer retornar una parte del líquido enfriado como líquido de reflujo a la parte superior del reactor de descomposición.

25 El líquido residual se extraerá mediante una línea de descarga 2 de líquido residual y la bomba del fondo B, y una parte del mismo se suministra a un intercambiador de calor C para el calentamiento mediante una línea 3 y se devuelve al reactor de descomposición A. El resto se descargará del sistema por una línea 4. La relación entre la cantidad de líquido de retorno y la cantidad de descarga se puede ajustar de forma adecuada en función de diversos factores tales como el balance térmico en el intercambiador de calor para el calentamiento y el tiempo de retención en el reactor de descomposición. El flujo en la dirección circunferencial (en lo sucesivo a veces denominado como flujo en espiral) en el reactor de descomposición de la presente invención se forma con el líquido de retorno de la línea 5 en la figura 1. La línea 5 está dispuesta en la dirección tangente del cuerpo principal del reactor de descomposición, y se formará el flujo en espiral en el reactor con el flujo del líquido suministrado desde la línea 5. La cantidad de líquido de retorno de la línea 5 se selecciona normalmente dentro de un intervalo de 0,2 a 5 veces en peso, en base a la cantidad del material de partida suministrado por la línea 1. Si la cantidad de líquido de retorno es menor que el intervalo anterior tiende a formarse básicamente un flujo en espiral adecuado. El líquido de retorno para calentamiento que fluye a través de la línea 3-2 no está relacionado con la formación del flujo en espiral y su velocidad de flujo se determina en función, por ejemplo, de un balance térmico.

40 La figura 2 es una en la que el flujo en la dirección circunferencial se realiza mediante el líquido de material de partida suministrado al reactor de descomposición, y se lleva a cabo por la línea 1. La línea 1 se dispone en una dirección tangente al cuerpo principal del reactor de descomposición, y el flujo en espiral se formará en el reactor mediante el líquido de material de partida suministrado desde la línea 1. En este caso, se requiere controlar la línea 1 de modo que la superficie del líquido esté por debajo de la superficie del líquido de reacción retenido en el reactor de descomposición.

La figura 3 es un ejemplo de un aparato para formar el flujo en espiral en el reactor de descomposición por medio de palas de agitación.

45 El material de alto punto de ebullición se suministra desde la línea 1 al reactor de descomposición A. Se extraerá una sustancia valiosa y una parte de los materiales que constituyen el material de alto punto de ebullición, descompuestos en el reactor de descomposición A, desde una línea de recuperación 6 y se hará retornar al procedimiento de producción en un estado gaseoso o si se enfría en un estado líquido. En un caso en el que el reactor de descomposición A sea un reactor de tipo columna, la parte del líquido refrigerado se puede hacer retornar como líquido de reflujo a la parte superior del reactor de descomposición. El líquido residual se descargará desde la línea 4 al exterior del sistema. La línea de suministro del medio de calentamiento 7 y la línea de descarga del medio de calentamiento 8 son ejemplos, y en función del tipo del medio de calentamiento, se pueden cambiar las posiciones de la línea de suministro y de la línea de descarga.

55 El flujo en la dirección circunferencial (el flujo en espiral) en el reactor de descomposición se lleva a cabo con los medios de agitación de líquido residual D de la figura 3. Los medios de agitación D comprenden palas de agitación, un eje de agitación y un motor para agitación, con lo que el líquido interno del reactor de descomposición es capaz de formar un flujo de líquido

en la dirección circunferencial. La velocidad rotacional de las palas de agitación se selecciona habitualmente de forma adecuada en función de la forma o del diámetro de las palas, de tal modo que la velocidad final de avance de las palas será habitualmente de 0,2 a 5 m/s. El líquido residual que forma el flujo en espiral se retirará desde la línea de descarga de líquido residual 2-1 o 2-2. La línea de descarga de líquido residual 2-1 representa un ejemplo en el que esta se dispone en una dirección tangente al cuerpo principal del reactor de descomposición, y la línea de descarga de líquido residual 2-2 representa un ejemplo en el que esta se dispone en la parte central del reactor de descomposición. En el caso de la línea de descarga 2-1, junto con el efecto de agitación de las palas se puede mantener un buen flujo en espiral.

La figura 4 es una vista que muestra la sección transversal del reactor de descomposición A y la relación posicional de conexión con las líneas que forman el flujo en espiral. La línea 5 (línea de retorno que forma el flujo en espiral 5) en la figura 1 o la línea 1 (línea de suministro de material de alto punto de ebullición 1) en la figura 2, se dispone en una dirección tangente al cuerpo principal del reactor de descomposición, con lo que se puede formar un flujo en la dirección circunferencial (un flujo en espiral) dentro del reactor de descomposición. Además, la línea de descarga de líquido residual 2-1 de la figura 3 está dispuesta en una dirección tangente al cuerpo principal del reactor de descomposición, con lo que junto con el efecto de agitación de las palas se puede mantener un buen flujo en espiral.

La figura 5 es una vista (vista en sección transversal longitudinal de la columna) que muestra esquemáticamente una sustancia sólida acumulada en el fondo del reactor de descomposición A. Si se juntan los productos acumulados por la izquierda y la derecha, el puerto de descarga estará en un estado obstruido, con lo que la extracción del líquido del fondo será imposible y la bomba del fondo B puede sufrir cavitación.

#### Reacción de descomposición del material de alto punto de ebullición

El producto de adición de Michael contenido en el material de alto punto de ebullición se puede descomponer en un monómero que contiene ácido (met)acrílico como el componente principal. En un caso en el que esté contenido éster de ácido (met)acrílico en el material de alto punto de ebullición, este puede hidrolizarse en ácido (met)acrílico y un alcohol, o se puede recuperar cuando esté en forma de un éster sin descomposición, en función de las condiciones.

La temperatura de la reacción de descomposición se ajusta a de 110 a 250 °C, preferentemente de 120 a 230 °C. En la figura 1 el material de alto punto de ebullición se calienta en el intercambiador de calor C para calentamiento, y se controla la temperatura. En otro distinto al que se instala un calentador fuera del reactor de descomposición A, como se muestra en la figura 1, está disponible, por ejemplo, un calentador de tipo serpentín interno instalado en el reactor de descomposición o un calentador de tipo camisa instalado en torno al reactor de descomposición, y se puede usar un dispositivo de calentamiento de cualquier tipo.

El tiempo de retención para la reacción de descomposición varía en función de la composición del material de alto punto de ebullición, de la presencia o ausencia del catalizador y de la temperatura de reacción de descomposición. En un caso en el que la temperatura de reacción de descomposición sea baja, este es un tiempo relativamente prolongado, tal como de 10 a 50 horas, y en caso que la temperatura de reacción de descomposición sea alta, este es de 30 a 10 horas. La presión de reacción puede ser cualquiera en un estado de presión reducida o en condiciones de presión atmosférica.

La reacción de descomposición se puede llevar a cabo usando solo el material de alto punto de ebullición como el objeto. Sin embargo, con el fin de acelerar la reacción de descomposición, esta puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de ácido o en presencia de agua. Como catalizador para la reacción de descomposición se usa principalmente un ácido o un ácido de Lewis, tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido paratoluenosulfónico o cloruro de aluminio. El catalizador y/o el agua se pueden mezclar preliminarmente con el material de alto punto de ebullición, o se pueden suministrar al reactor de descomposición A de forma separada del material de alto punto de ebullición. En un caso en el que un polímero, un inhibidor de polimerización, un catalizador, etc. estén contenidos en el material de alto punto de ebullición, estos permanecen normalmente y se concentran en el residuo de descomposición sin ser descompuestos.

#### Estructura del reactor de descomposición

La estructura del reactor de descomposición A puede ser cualquier estructura tal como una de tipo columna o de tipo tanque. En el caso de un reactor de tipo columna se pueden instalar bandejas o materiales de empaquetamiento que se usan habitualmente en una columna de destilación como contenido, con lo que no solo se puede llevar a cabo la reacción de descomposición sino también una operación de destilación, lo que es preferente. Como material de empaquetamiento se puede usar un material de empaquetamiento regular tal como SULZER PACKING, fabricado por SULZER BROTHERS LTD., SUMITOMO SULZER PACKING o MELLAPACK, fabricado por SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD., GEMPAK, fabricado por GLITSCH, MONTZ PACK, fabricado por MONTZ, GOODROLL PACING, fabricado por TOKYO TOKUSHU KANAAMI K.K., HONEYCOMB PACKING, fabricado por NGK INSULATORS, LTD., o IMPULSE PACKING, fabricado por NAGAOKA INTERNATIONAL CORPORATION.

Como material de empaquetamiento irregular se puede citar, por ejemplo, INTALOX SADDLE, fabricado por NORTON,

TELLERETTE, fabricado por Nittetu Chemical Engineering Ltd., PALL RING, fabricado por BASF, CASCADE MINI-RING, fabricado por MASS TRANSFER, o FLEXIRING, fabricado por JGC CORPORATION. Se pueden usar cualquiera de estos materiales de empaquetamiento o se pueden usar más de uno de los mismos en combinación.

5 Las bandejas pueden, por ejemplo, ser bandejas de campana de borboteo, bandejas de platos perforados, bandejas de borboteo, bandejas de superflujo o bandejas de flujo máximo que presentan un tubo vertical de bajada o bandejas duales o bandejas de tipo disco y toroidales que no presentan tubo vertical de bajada. Las bandejas o los materiales de empaquetamiento se pueden usar en combinación o puedan no estar presentes tales contenidos en el reactor de descomposición.

10 En la presente invención el flujo de líquido en la dirección circunferencial (el flujo en espiral) es uno que se genera de forma forzada, y de modo tal que se pueda llevar a cabo suministrando el material de alto punto de ebullición o el líquido de retorno de fondos (el líquido del fondo) desde una dirección tangente del reactor. En un caso en el que no está presente una entrada de suministro desde la dirección tangente, el flujo en espiral se forma mediante palas de agitación provistas en el reactor. En algunos casos, pueden usarse ambos medios en combinación.

15 En el caso de un reactor de tipo tanque provisto de palas de agitación se puede proporcionar un deflector, según lo requiera el caso. Las palas de agitación pueden ser de cualquier tipo siempre que sean capaces de generar un flujo circunferencial. De forma específica, se pueden citar palas de anclaje (al menos una etapa), paletas de varias etapas (al menos una etapa), paletas inclinadas de varias etapas, palas de retícula, palas MAXBLEND (nombre comercial, fabricadas por SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.), palas FULLZONE VANES (nombre comercial, fabricadas por SHINKO PANTEC CO., LTD. etc, y se puede usar al menos un tipo en al menos una etapa. Las palas FULLZONE VANES son aquellas en las que  
20 las palas de tipo de flujo radial están unidas en dos etapas en una dirección del eje de rotación sobre un eje rotacional instalado verticalmente en el centro del reactor, y las palas adyacentes en la dirección del eje rotacional se encuentran en una posición en relación a la dirección del eje rotacional tal que sus fases están desplazadas una de otra en no más de 90°, y la parte más inferior de la etapa superior de una de las palas adyacentes a la dirección del eje rotacional está localizada por debajo de la parte más alta de la etapa inferior (véase el documento JP-A-7-33804). Son particularmente preferentes  
25 como palas de agitación, palas de ancla, palas de retícula o palas FULLZONE VANES.

En lo que respecta a platos con deflectores (en lo sucesivo deflectores) instalados junto con palas de agitación, no existe ninguna restricción. Se puede usar cualquier tipo o no tienen porqué instalarse deflectores. De forma específica, se puede citar un tipo de varilla, un tipo de plato, un tipo de peine, por ejemplo, y se puede instalar al menos uno de los mismos. Es particularmente preferido instalar un tipo de varilla o un tipo de plato.

### 30 Descarga del residuo del reactor de descomposición

El residuo de descomposición se puede descargar del reactor de descomposición mediante un procedimiento adecuado. La posición de descarga del fondo del reactor de descomposición puede ser al menos cualquier lugar mientras sea la parte final del fondo de la columna. Es preferente dentro de un intervalo de 1/2 del diámetro de la columna desde la parte inferior del fondo. Si se localiza por encima de la parte final se acumulará una sustancia sólida en la parte final. El residuo se  
35 conserva, por ejemplo, en un tanque y luego se recicla para el tratamiento por incineración o a un proceso de producción. Por otra parte se descargarán de forma continua ácido acrílico, ácido metacrílico, un alcohol, etc. como productos de descomposición del producto de adición de Michael o el éster desde la parte superior (la parte superior de la columna) del reactor de descomposición. Estos se conducen a un sistema de purificación o se reciclan hasta una posición adecuada en el proceso de producción.

### 40 Realización b (no de acuerdo con la invención)

Esta realización b se ha llevado a cabo en base a un descubrimiento de que la reacción de descomposición del producto de adición de Michael de ácidos (met)acrílicos se pueden llevar a cabo sin obstrucción durante un largo periodo de tiempo mediante descarga por pulsos, es decir, descarga intermitente del líquido del fondo en lugar de descarga continua desde el fondo del reactor. La razón por la que se puede evitar de forma efectiva la obstrucción no está clara. Sin embargo, a partir  
45 de los hechos experimentales los inventores consideran que la obstrucción en una tubería bajo un flujo constante se alterará por el flujo de líquido por flujo intermitente y debido al efecto de alteración del flujo de líquido la obstrucción se puede suprimir de forma eficaz a pesar del hecho de que el flujo se detenga temporalmente.

“Ácido (met)acrílico y éster (met)acrílico”, “Producto de adición de Michael” y “Procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos” son los mismos que en el caso de la realización a.

### 50 Diagrama de flujo para la línea de producción mediante reacción de descomposición térmica del material de alto punto de ebullición

La figura 6 es un ejemplo de la línea de producción por reacción de descomposición térmica de la presente invención, que es la misma que en el caso de la realización a excepto en que C representa un intercambiador de calor para calentamiento,

F una válvula de control de descarga intermitente y 3 una línea de suministro para el intercambiador de calor para calentamiento.

El material de alto punto de ebullición se suministra a un reactor de descomposición A desde una línea 1. El suministro al reactor de descomposición A se puede llevar a cabo de forma continua o intermitente (semicontinua), pero es preferente el suministro en continuo. Se extrae de forma continua una sustancia de valor y una parte de los materiales que constituyen el material de alto punto de ebullición formado en el reactor de descomposición en una forma de estado gaseoso desde una línea de recuperación 6 y se devuelve al proceso de producción, ya que está en un estado gaseoso o enfriado en un estado de líquido. En el caso de que el reactor de descomposición A sea un reactor de tipo columna, se puede devolver una parte del líquido enfriado como líquido de reflujo a la parte superior de la columna de reacción de descomposición. El líquido del fondo se extrae de la línea 2 y se suministra una parte mediante una bomba B hasta un intercambiador de calor C para el calentamiento y se devuelve al reactor de descomposición A. El resto se descargará al exterior del sistema desde la línea 4 mediante una válvula de control de descarga intermitente D como la línea principal de la presente invención. El numeral de referencia 5 representa una tubería de transporte hasta un tanque de almacenamiento.

“Reacción de descomposición del material de alto punto de ebullición” y “Estructura del reactor de descomposición” son los mismos que en el caso de la realización a.

#### Descarga intermitente

En la realización b, la característica más significativa es que el residuo de descomposición se descarga intermitentemente desde el reactor de descomposición. La descarga intermitente se lleva a cabo mediante una válvula de control de descarga intermitente D. El tiempo de cierre de la válvula D es normalmente de 5 segundos a 5 minutos, preferentemente de 10 segundos a 2 minutos, y el tiempo de apertura de la válvula D es normalmente de 2 segundos a 5 minutos, preferentemente de 3 segundos a 2 minutos. La relación de apertura de la válvula de control D (porcentaje de tiempo de apertura / (tiempo de apertura / tiempo de cierre)) está preferentemente dentro de un intervalo del 2 al 50 %, más preferentemente del 5 al 30 %. Si el tiempo de cierre es más corto y el tiempo de apertura es más prolongado que el intervalo anterior, puede que no se obtenga suficiente efecto de supresión de la obstrucción debido a una inercia del flujo del residuo de descomposición. Si el tiempo de cierre es prolongado y el tiempo de apertura es corto, probablemente tenga lugar la obstrucción de la tubería debido a una influencia del estado estático del líquido en la tubería, lo que no es deseable. En la descarga continua (tasa de apertura: 100 %), tendrá lugar la obstrucción de la tubería como será evidente también a partir de un ejemplo comparativo más adelante.

Por otra parte, se descargarán de forma continua ácido acrílico, ácido metacrílico, un alcohol, etc. como productos de descomposición del producto de adición de Michael o el éster desde la parte superior del reactor de descomposición (parte superior de la columna). Estos se conducirán a un sistema de purificación o se pueden reciclar a una posición apropiada del proceso de producción.

#### Realización c (no de acuerdo con la invención)

En la realización c, como bandejas para la columna de destilación se usan bandejas de tipo disco o toroide, con lo que se solucionan problemas de adhesión, deposición y acumulación de la sustancia sólida. A saber, las bandejas de tipo disco o toroide están de tal modo que las bandejas de disco y las bandejas toroidales estén instaladas de forma alterna con una distancia adecuada, y tal como se muestra en las figuras 7 y 8, la estructura es muy sencilla, y la abertura es extremadamente grande, con lo que es difícil que una sustancia sólida precipite o se acumule, por lo que es posible solucionar los problemas de adhesión, deposición y acumulación de la sustancia sólida.

En consecuencia, usando una columna de destilación equipada con bandejas de tipo disco o toroide, la descomposición del subproducto y la recuperación de una sustancia de valor durante la producción de ácidos (met)acrílicos pueden llevarse a cabo de forma constante.

Las bandejas de tipo disco y toroide tienen una estructura que es extremadamente sencilla. En consecuencia, en comparación con una columna de destilación que usa bandejas convencionales o material de empaquetamiento, existe el beneficio de que el coste de producción de la columna de destilación, y los costes de construcción tales como los costes de instalación pueden ser muy reducidos.

Ahora se describirá en detalle una realización práctica del procedimiento de descomposición del subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos según la realización c. En primer lugar, con referencia a las figuras 7 y 8, se describirá la construcción de una columna de destilación equipada con bandejas de tipo disco y toroide para la realización c. La figura 7(a) es una vista esquemática en sección transversal que muestra una columna de destilación equipada con discos y toroides de tipo plato plano y la figura 7(b) es una vista en perspectiva alargada de las porciones esenciales de la figura 7(a). Además, la figura 8(a) es una vista esquemática en sección transversal que muestra una columna de destilación equipada con bandejas de disco y toroidales de tipo plato inclinado y la figura 8(b) es una vista alargada de las porciones esenciales de la figura 8(a).

5 Las bandejas de tipo disco y toroide están de tal modo que esté dispuesta de forma alterna una pluralidad de bandejas con forma de disco y bandejas con forma de toroide con una distancia adecuada en la columna de destilación, y en la columna de destilación 31 de la figura 7 están dispuestas de forma alterna en la columna bandejas con forma de disco 32A y bandejas con forma de toroide 32B. Mientras tanto, en la columna de destilación 3 de la figura 8 están dispuestas de forma alterna bandejas con forma de disco 34A y bandejas con forma toroidal 34B de tipo de plato inclinado inclinadas en la dirección del flujo de líquido. En las columnas de destilación 31 y 33 de las figuras 7 y 8, 31A y 33A son entradas de líquido y 31B y 33B son entradas de vapor. Además, 31C y 33C son salidas de vapor y 31D y 33D son salidas de líquido del fondo. 35, en la figura 8, es un distribuidor (dispositivo dispersante).

10 La distancia entre las bandejas con forma de disco 32A y 34A y las bandejas con forma toroidal 32B y 34B (L en las figuras 7 y 8) es preferentemente de al menos 250 mm para evitar arrastres. Si la distancia L es excesivamente grande, la altura de la columna de destilación deberá aumentarse y, por lo tanto, es preferentemente como máximo de 500 mm.

15 La forma de vista plana de la bandeja con forma de disco 32A o 34A es preferentemente un círculo perfecto y su centro está preferentemente ubicado en el centro de la columna de destilación. Asimismo, la forma de vista plana de la bandeja con forma toroidal 32B o 34B es preferentemente un anillo circular perfecto y el perímetro exterior de la bandeja con forma toroidal 32B o 34B está preferentemente estrechamente en contacto con la pared interior de la columna de destilación 31 o 33.

20 El diámetro de la bandeja con forma de disco 32A o 34A ( $D_1$  en las figuras 7 y 8) y el diámetro de la abertura de la bandeja con forma toroidal 32B o 34B ( $D_2$  en las figuras 7 y 8) (en adelante se denomina algunas veces diámetro interior) se selecciona de forma adecuada dentro de un intervalo del 55 al 74 % del diámetro interior de la columna de destilación 31 o 33. Este tamaño corresponde a un intervalo del 30 al 55 % representado por la relación de área abierta en la columna de destilación 31 o 33.

Con el fin de evitar un recorrido corto (circuito corto) del flujo descendente del líquido en la columna de destilación 31 o 33, el diámetro  $D_1$  de la bandeja con forma de disco 32A o 34A es preferentemente ligeramente más grande que el diámetro interior  $D_2$  de la bandeja con forma toroidal 32B o 34B.

25 Con respecto a la forma de las bandejas, son preferentes bandejas de tipo de plato plano 32A y 32B sencillas como se muestra en la figura 7. No obstante, como se muestra en la figura 8, con bandejas 34A y 34B ligeramente inclinadas en la dirección de flujo del líquido, es posible suprimir adicionalmente la acumulación de una sustancia sólida. El ángulo de inclinación en dicho caso no está particularmente limitado, pero se establece habitualmente, preferentemente, en un intervalo de 5 a 45° frente a la dirección horizontal.

30 El procedimiento de instalación de bandejas con forma de disco 32A y 34A y bandejas con forma de toroide 32B y 34B en las columnas de destilación 31 y 33 puede ser cualquier procedimiento. Puede, por ejemplo, ser un procedimiento de fijación de las mismas por medio de soportes que se extienden desde las paredes de las columnas de destilación, un procedimiento de soldadura de las mismas a las paredes de la columna de destilación o un procedimiento en el que las bandejas con forma de disco y las bandejas con forma de toroide respectivas se fijan totalmente a un soporte vertical y se montan en las columnas de destilación en forma de una estructura integral.

40 El número de platos de las bandejas con forma de disco y las bandejas con forma de toroide a instalar en la columna de destilación no está particularmente limitado y se selecciona de forma adecuada de modo que pueda obtenerse la realización de la separación requerida para el procedimiento particular. Si el número de platos es muy pequeño, la cantidad de destilación del componente de alto punto de ebullición tiende a ser grande y la cantidad de reciclaje aumentará, y la capacidad de tratamiento del reactor de descomposición se reducirá, lo que no es deseable. Por otra parte, si el número de platos se aumenta más de lo necesario, no solo aumentan los costes de construcción, sino que también disminuye la concentración de destilación, en la parte superior, del inhibidor de polimerización contenido en el líquido de material de partida, con lo que es probable que tenga lugar una reacción de polimerización no deseable del destilado, lo que no es deseable. En consecuencia, las bandejas con forma de disco y las bandejas con forma de toroide n a instalar se seleccionan preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 20 platos (para este número de platos, una bandeja con forma de disco o una bandeja con forma de toroide se tomarán como un plato).

50 El ácido (met)acrílico en la realización c es preferentemente uno obtenido mediante una reacción catalítica de oxidación en fase vapor de propano, propileno, acroleína, isobutileno, alcohol t-butílico o similar, y el producto gaseoso de reacción de oxidación se enfría rápidamente y se inactiva con agua. Después, la separación de agua y ácido (met)acrílico se lleva a cabo mediante un procedimiento de destilación azeotrópica usando un disolvente azeotrópico o mediante un procedimiento de extracción usando un disolvente. Además, se separan compuestos de bajo punto de ebullición tales como ácido acético y después se separa un componente pesado tal como el producto de adición de Michael para obtener ácido (met)acrílico de gran pureza. De otro modo, puede separarse agua y ácido acético simultáneamente por medio de un agente azeotrópico. El producto de adición de Michael mencionado anteriormente se concentrará en la fracción de alto punto de ebullición y es preferente que esta fracción, es decir habitualmente el líquido del fondo de la columna de fraccionamiento, se mezcle con el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico, de tal modo que se tratan todos conjuntamente.

El éster (met)acrílico en la realización c no está particularmente limitado y puede ser, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de i-nonilo o (met)acrilato de i-decilo.

5 El producto de adición de Michael es un subproducto a formar en una etapa de reacción o una etapa de purificación en la producción de ácido (met)acrílico y un éster (met)acrílico, y es un compuesto que tiene ácido (met)acrílico, ácido acético, un alcohol o añadida por Michael en la posición  $\alpha$  o  $\beta$  de un compuesto que tiene un grupo (met)acrilóilo presente en dicho procedimiento de producción. El compuesto que tiene un grupo (met)acrilóilo presente en el procedimiento de producción puede ser, por ejemplo, (met)acroleína, un ácido (met)acrílico, un ácido carboxílico que tiene un grupo (met)acrilóilo, tal como un ácido  $\beta$ -acriloxipropiónico o un ácido  $\beta$ -metacriloxiisobutírico (en adelante ambos pueden denominarse, en general, el dímero) que tiene ácido (met)acrílico añadido por Michael a dicho ácido (met)acrílico, un trímero de ácido (met)acrílico (en adelante el trímero) que tiene ácido (met)acrílico añadido por Michael a dicho dímero, o un tetrámero de ácido (met)acrílico (en adelante el tetrámero) que tiene ácido (met)acrílico añadido por Michael a dicho trímero, o el éster (met)acrílico correspondiente que tiene dicho ácido carboxílico que tiene un grupo (met)acrilóilo esterificado con un alcohol. Además, asimismo, también puede estar contenido uno que tiene ácido (met)acrílico añadido por Michael a (met)acroleína.

10 Específicamente, el producto de adición de Michael incluye ácido  $\beta$ -acriloxipropiónico o ácido  $\beta$ -metacriloxiisobutírico y su éster y compuesto de aldehído ( $\beta$ -acriloxipropanal o  $\beta$ -metacriloxiisobutanal), un ácido  $\beta$ -alcoxipropiónico y su éster, ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico o ácido  $\beta$ -hidroxisobutírico y sus ésteres y compuestos de aldehído, así como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., y sus compuestos de  $\beta$ -acriloxi, compuestos de  $\beta$ -acetoxi, compuestos de  $\beta$ -alcoxi y compuestos de  $\beta$ -hidroxil. Además, un compuesto que tiene ácido acético añadido por Michael a un grupo (met)acrilóilo está presente aunque puede estar en una cantidad muy pequeña.

15

20

En la realización c, como procedimiento de producción de un éster (met)acrílico, es común usar un procedimiento de reacción de un alcohol con ácido (met)acrílico por esterificación, o un procedimiento de producción de un éster acrílico de un alcohol superior, haciendo reaccionar un éster acrílico de un alcohol inferior con un alcohol superior por transesterificación. Además, el procedimiento de producción puede ser bien un sistema por lotes o bien un sistema en continuo. Como catalizador para dicha esterificación o transesterificación, se usa habitualmente un catalizador ácido.

25

El procedimiento de producción de un éster (met)acrílico comprende la etapa de reacción y una etapa de purificación para llevar a cabo el lavado, la extracción, la evaporación, la destilación o similares como una operación unitaria para llevar a cabo la separación del catalizador, la concentración, la purificación, etc., del éster (met)acrílico bruto obtenido en dicha etapa de reacción. La relación molar del material de partida del ácido (met)acrílico o el éster (met)acrílico con respecto al alcohol en la etapa de reacción puede seleccionarse de forma adecuada en función del tipo y la cantidad del catalizador a usar para la reacción, el sistema de reacción, las condiciones de reacción o el tipo del alcohol usado como material de partida.

30

El producto de adición de Michael producido de forma secundaria principalmente mediante la reacción se concentrará en el fondo de la columna de destilación (la columna de fraccionamiento) para separar una fracción de alto punto de ebullición. En consecuencia, en la presente invención, este líquido del fondo, como el objeto a tratar, se somete a descomposición térmica junto con el subproducto de la etapa de producción de ácido (met)acrílico previa, y el componente útil obtenido se recuperará para la etapa de reacción para el éster (met)acrílico o una etapa de purificación.

35

En este caso, la columna de destilación para separar la fracción de alto punto de ebullición puede variar en función del tipo del éster (met)acrílico a producir o el procedimiento a usar, pero habitualmente es uno para separar ácido (met)acrílico y la fracción de alto punto de ebullición, o uno para separar un éster (met)acrílico y la fracción de alto punto de ebullición, o uno para separar ácido (met)acrílico, un alcohol y un éster (met)acrílico y la fracción de alto punto de ebullición. La realización c puede aplicarse a todos ellos.

40

En el líquido del fondo de la columna de separación de la fracción de alto punto de ebullición, el producto de adición de Michael mencionado anteriormente se concentra, pero además están contenidas cantidades sustanciales de ácido (met)acrílico y/o un éster (met)acrílico, y además están contenidos componentes de alto punto de ebullición tales como inhibidor de la polimerización usado en el procedimiento, un oligómero o polímero formado en el procedimiento, impurezas de alto punto de ebullición en el material de partida o sus productos de reacción. Además, en algunos casos, puede estar contenido el catalizador usado para la etapa de esterificación o transesterificación.

45

Como se ha mencionado anteriormente, el producto de adición de Michael producido de forma secundaria durante la etapa de producción de ácido (met)acrílico se concentrará habitualmente en el fondo de una columna de destilación (columna de fraccionamiento) para separar el producto de ácido (met)acrílico a partir de la fracción pesada. En este líquido del fondo, también está contenida una cantidad sustancial de ácido (met)acrílico y, además, también están contenidos el inhibidor de polimerización usado en el procedimiento, el oligómero formado en el procedimiento o compuestos de alto punto de ebullición.

50

55 En la realización c, como sistema de destilación reactivo en el que se lleva a cabo simultáneamente la reacción de

descomposición del producto de adición de Michael y la destilación y la recuperación de la sustancia de valor, puede usarse cualquier sistema tal como un sistema en continuo, un sistema por lotes, un sistema semicontinuo o un sistema de descarga intermitente, pero es preferente un sistema en continuo. Además, el tipo del reactor puede ser cualquiera de un reactor de tanque con agitación de tipo de mezclado completo, un reactor de tanque de mezclado completo de tipo circulación o un reactor hueco sencillo, sin que esté restringido a ningún tipo en particular.

Como catalizador puede usarse un catalizador de ácido de Lewis o de base de Lewis conocido, pero puede usarse una descomposición térmica sencilla que no usa catalizador. Como condiciones para la reacción de descomposición, la temperatura es habitualmente de 120 a 280 °C, preferentemente de 140 a 240 °C, y el tiempo de retención del líquido en base al líquido de descarga es de 0,5 a 50 horas, preferentemente de 1 a 20 horas. Con respecto a la presión de reacción, una condición se selecciona preferentemente de modo que la mayor parte del ácido (met)acrílico, el éster (met)acrílico, el alcohol, etc, que se van a recuperar, se destilen a la temperatura de reacción.

En la realización c, una columna de destilación provista de bandejas de tipo disco y toroide tal como se muestra en la figura 7 u 8 se instala en el reactor para llevar a cabo la destilación reactiva. Esta porción de columna de destilación puede ser una columna conectada directamente al reactor, o una columna independiente de un sistema que está conectado a una conducción de vapor desde el reactor y una conducción de suministro de líquido desde una columna de destilación y, así, el sistema no está particularmente limitado. Además, el sistema de calentamiento para la destilación reactiva no está particularmente limitado y puede ser uno de tipo serpentin en el reactor, uno de tipo intercambiador de calor de varios tubos interno, uno de tipo camisa exterior o uno de tipo intercambiador de calor exterior.

En el caso en el que la destilación reactiva se lleve a cabo en un sistema en continuo, el material de partida puede suministrarse a la porción de la columna de destilación o a la porción del reactor en el fondo, pero es preferentemente suministrarla a la porción de la columna de destilación.

Además, en la realización c, el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico, que contiene el producto de adición de Michael, y el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico pueden someterse por separado al tratamiento de descomposición térmica o pueden mezclarse y someterse al tratamiento de descomposición térmica.

#### Realización d (no de acuerdo con la invención)

La realización d es una en la que se suministra directamente oxígeno o un gas que contiene oxígeno al destilado que contiene el producto de descomposición formado por la reacción de descomposición del subproducto anterior y una para suprimir la polimerización de un compuesto fácilmente polimerizable presente en el producto de descomposición mediante la acción de dicho oxígeno. Como resultado de diversos estudios, se ha hallado que la polimerización del compuesto fácilmente polimerizable presente en el producto de descomposición puede suprimirse de forma suficiente mediante la adición de dicho oxígeno o un gas que contiene oxígeno. Esto se considera que puede atribuirse al hecho de que el oxígeno añadido aumentará el efecto supresor de la polimerización del inhibidor de la polimerización contenido habitualmente en el material de partida para la reacción de descomposición.

En la realización d el éster (met)acrílico no está particularmente limitado, pero pueden mencionarse unos límites similares a los divulgados en la realización c. Además, con respecto al producto de adición de Michael, pueden mencionarse unos límites similares a los divulgados en la realización c.

El líquido de alimentación (en adelante algunas veces denominado líquido de alto punto de ebullición) a suministrar a la columna de descomposición de reacción también contiene sustancias usadas o generadas en el procedimiento de producción de ácido acrílico o ésteres acrílicos. Específicamente, son ácido acrílico, ésteres acrílicos, ácido maleico, ésteres de ácido maleico, furfural, benzaldehído, polímeros, oligómeros, alcoholes que se van a usar como materiales para la producción de ésteres y un inhibidor de la polimerización (acrilato de cobre, ditiocarbamato de cobre, un compuesto fenólico, un compuesto de fenotiazina, etc.).

El ditiocarbamato de cobre anterior puede ser uno similar a los divulgados en la realización a. Además, el compuesto fenólico anterior puede ser uno similar a los divulgados en la realización a.

Pueden estar contenidas, a veces, sustancias diferentes a las anteriores, en función del procedimiento.

El ácido (met)acrílico de la realización d es el mismo que se divulga en la realización c. Además, el procedimiento de producción de un éster (met)acrílico en la realización d, por ejemplo, comprende una etapa de reacción en la que se hace reaccionar un alcohol con ácido (met)acrílico por esterificación usando una resina de intercambio de iones catiónica como catalizador y una etapa de purificación en la que se lleva a cabo el lavado, la extracción, la evaporación, la destilación o similares, para llevar a cabo la separación del catalizador, la concentración, la purificación, etc. de la solución de éster acrílico bruto obtenida en la etapa de reacción. La relación molar del material de partida del ácido (met)acrílico o el éster (met)acrílico con respecto al alcohol en la etapa de reacción, el tipo y la cantidad del catalizador a usar para la reacción, el

sistema de reacción, las condiciones de reacción, etc. se seleccionan de forma adecuada en función del tipo del material de partida de alcohol. El producto de adición de Michael producido de forma secundaria principalmente en la etapa de reacción por esterificación, se concentrará como una fracción pesada en el fondo de una columna de reacción para recuperar un componente de valor.

- 5 El subproducto formado durante la producción de ácido acrílico y el subproducto formado durante la producción de un éster acrílico pueden descomponerse conjuntamente.

En la realización d puede usarse cualquier sistema de un sistema en continuo, un sistema por lotes, un sistema semicontinuo o un sistema de descarga intermitente para el procedimiento de reacción para llevar a cabo la reacción de descomposición del producto de adición de Michael, pero es preferente un sistema en continuo. Tampoco el tipo del reactor está particularmente limitado y puede usarse cualquier tipo tal como un reactor de tipo tubular de flujo, un reactor de tipo de flujo descendente de película fina, un reactor de tanque con agitación de tipo tanque de mezclado completo o un reactor de tipo tanque de mezclado completo de tipo circulación. Para obtener componentes útiles contenidos en el producto de reacción de descomposición puede usarse también un procedimiento para obtenerlos mediante evaporación o destilación durante la reacción o un procedimiento para obtenerlos mediante evaporación o destilación después de la reacción de descomposición. No obstante, con el fin de obtener una tasa de recuperación elevada, es preferente el sistema de destilación reactiva anterior.

10

15

En el caso en el que se usa el sistema de destilación reactiva, la presión de reacción depende sustancialmente de la temperatura de reacción que se menciona más adelante, y se usa una presión tal que la mayor parte de los componentes útiles tales como ácido acrílico, un éster acrílico, un alcohol, etc., producidos en la reacción de descomposición y contenidos en el material de partida para la reacción de descomposición se evaporen.

20

El catalizador puede seleccionarse de un ácido de Lewis, una base de Lewis, un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico y un ácido orgánico tal como ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico. Puede suministrarse agua a la columna de reacción de descomposición de modo que la descomposición puede llevarse a cabo en coexistencia de la fracción de alto punto de ebullición y agua.

- 25 La concentración del catalizador ácido es preferentemente del 0,1 al 1,0 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,2 al 0,8 % en peso, en base al líquido cargado.

La temperatura de la reacción de descomposición es preferentemente de 110 a 250 °C, de modo particularmente preferente de 120 a 230 °C. El tiempo de retención de líquido en base al líquido descargado es preferentemente de 0,5 a 50 horas. Además, en el caso en el que la temperatura de reacción de descomposición sea inferior, es preferentemente de 1,0 a 50 horas, y en el caso en el que la temperatura de reacción de descomposición sea superior, es preferentemente de 0,5 a 10 horas. Además, en el caso en el que la reacción de descomposición se lleve a cabo mediante una reacción en continuo, con respecto al tiempo de reacción, el tiempo de retención de líquido, calculado mediante la descarga de líquido, puede considerarse como el tiempo de reacción. Por ejemplo, en el caso en el que la capacidad de líquido del reactor sea de 500 l y la cantidad de descarga de líquido sea de 100 l/h, el tiempo de retención será de 5 horas.

30

Al destilado procedente de la columna de reacción de descomposición, se añade oxígeno o un gas que contiene oxígeno (en adelante denominado a veces oxígeno o similar) para evitar su polimerización. Como oxígeno o similar, puede usarse, por ejemplo, oxígeno puro, un gas que tenga oxígeno diluido con un gas inerte, aire, o un gas que tenga aire diluido con un gas inerte. El gas inerte puede ser, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, argón o neón. La adición del gas inerte es para evitar la formación de un gas explosivo. El gas inerte está presente preferentemente en una cantidad de 3,76 a 18,05 veces en volumen de oxígeno, y en el caso de aire, el gas inerte está presente preferentemente en una cantidad de 0,3 a 3 veces en volumen de aire. Desde el punto de vista de costes, es evidente que el aire es más barato que el oxígeno. El oxígeno o similar se añade preferentemente en una proporción de 0,0001 a 0,01 de relación en volumen, particularmente de 0,0005 a 0,005 de relación en volumen calculada como oxígeno con respecto al gas destilado.

35

40

Además, en la presente invención, la adición del oxígeno o similar al gas destilado de la columna de reacción de descomposición puede llevarse a cabo a la línea después de la descarga de la columna de reacción de descomposición, o el oxígeno o similar puede añadirse a la parte superior de la columna de reacción de descomposición en la que el gas destilado está sustancialmente formado.

45

La figura 11 es un diagrama de flujo que muestra el procedimiento de reacción de descomposición. El líquido de alto punto de ebullición se suministra a una columna de reacción de descomposición 41 y se descompone térmicamente. En este caso, esta columna de reacción de descomposición 41 puede proveerse de un agitador para agitar el líquido presente en la columna. Además, la columna de reacción de descomposición 41 puede proveerse de una camisa para calentamiento usando vapor o un medio de calentamiento orgánico como fuente de calor.

50

El líquido del fondo de la columna de reacción de descomposición 41 se extrae mediante una bomba 42, y una parte del mismo se calienta en la línea de reciclaje 43a mediante un intercambiador de calor 43 para el calentamiento y se recicla y el

resto se descarga al exterior del sistema.

El destilado formado por medio de la reacción de descomposición se destila desde la parte superior de la columna de reacción de descomposición 41, y después de la adición de oxígeno o similar, por medio de una línea de gas de la parte superior de la columna 44a, se enfría y se licua mediante un intercambiador de calor 44 y se introduce en un tanque de líquido enfriado 5. Aquí, en un caso en el que se proporciona una línea de reflujo, el tanque de líquido enfriado 45 puede omitirse. En la figura 11, el componente gaseoso presente en el tanque de líquido enfriado 45 se conduce desde el tanque de líquido enfriado 45 a un intercambiador de calor 7 y se enfría, con lo que se licua la sustancia de valor. El gas no condensado se suministrará a una instalación de recuperación de sustancia de valor o una instalación de vacío (no mostrada). El líquido del tanque de líquido enfriado 45 se extrae por medio de una bomba 46, y una parte del mismo se reciclará, después de añadir inhibidor de polimerización, por medio del intercambiador de calor 44 al tanque de líquido enfriado 45, y el resto se extraerá como el producto de descomposición. El producto de descomposición se reciclará al procedimiento de producción de ácido acrílico o un éster acrílico, tal como se ha mencionado anteriormente.

En el reactor de descomposición 41 pueden proporcionarse bandejas o un material de empaquetamiento que se use habitualmente en una columna de destilación. En tal caso, se operará como columna de destilación reactiva de descomposición. Como material de empaquetamiento, puede mencionarse un material de empaquetamiento regular tal como SULZER PACKING, fabricado por SULZER BROTHERS LTD., SUMITOMO SULZER PACKING, fabricado por SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD., MELLAPACK, fabricado por SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD., GEMPAK, fabricado por GLITSCH, MONTZ PACK, fabricado por MONTZ, GOODROLL PACKING, fabricado por TOKYO TOKUSHU KANAAMI K.K., HONEYCOMB PACKING, fabricado por NGK INSULATORS, LTD., o IMPULSE PACKING, fabricado por NAGAOKA INTERNATIONAL CORPORATION, o un material de empaquetamiento irregular tal como INTALOX SADDLE, fabricado por NORTON, TELLERETTE, fabricado por Nittetu Chemical Engineering Ltd., PALL RING, fabricado por BASF, CASCADE MINI-RING, fabricado por MASS TRANSFER, o FLEXIRING, fabricado por JGC CORPORATION, may be mentioned. Puede usarse uno cualquiera de estos materiales de empaquetamiento, o puede usarse más de un tipo en combinación.

Las bandejas pueden ser, por ejemplo, bandejas de tapa de borboteo, bandejas de platos perforados, bandejas de borboteo, bandejas de superflujo, bandejas de flujo máximo, etc., que presenten un tubo vertical de bajada, o bandejas duales, etc. que no presenten un tubo vertical de bajada. Las bandejas de los materiales de empaquetamiento pueden usarse en combinación.

Además, a la columna de reacción de descomposición puede no proporcionarse dicho contenido. En dicho caso, puede instalarse una columna de destilación o similar, según requiera el caso.

En un caso en el que se proporciona medios de agitación en la columna de reacción de descomposición 41, las palas de agitación pueden ser de cualquier tipo y, por ejemplo, pueden ser palas de ancla, paletas de varias etapas (al menos una etapa), paletas inclinadas de varias etapas (al menos una etapa), como unas especiales, palas MAXBLEND (fabricadas por SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.) o palas FULLZONE VANES (fabricadas por SHINKO PANTEC CO., LTD.). Puede usarse más de un tipo en más de una etapa, es decir, en varias etapas. Son particularmente preferentes palas de ancha o palas de retícula.

Los platos con deflector (deflectores) que se van a instalar junto con las palas de agitación pueden ser de cualquier tipo. Específicamente, pueden ser de un tipo de varilla, un tipo de plato o un tipo de peine, y puede instalarse más de un tipo, y más de un deflector. Es particularmente preferente instalar uno de tipo de varilla o uno de tipo plato. No obstante, puede no proporcionarse ningún deflector.

La fracción rica en ácido (met)acrílico, un éster (met)acrílico y un alcohol, obtenida mediante la reacción de descomposición, se recupera en su cantidad total durante la etapa de producción de un éster acrílico. El sitio en el que la fracción recuperada debe reciclarse no está particularmente limitado. No obstante, contiene una pequeña cantidad de una fracción ligera y, en consecuencia, es preferente reciclarla a un sitio antes de la etapa de separación de la fracción ligera.

#### 45 Realización e (no de acuerdo con la invención)

La realización e se refiere a un procedimiento de recuperación de ácido acrílico. En particular, en un procedimiento que comprende poner en contacto ácido acrílico que contiene ácido maleico, particularmente un gas que contiene ácido acrílico obtenido mediante una oxidación catalítica en fase vapor de propileno, con un disolvente, para recoger ácido acrílico en forma de una solución que contiene ácido acrílico, eliminar por destilación un componente de bajo punto de ebullición de la solución que contiene ácido acrílico mediante destilación azeotrópica o destilación directa, obtener después ácido acrílico mediante fraccionamiento, descomponer térmicamente mientras un oligómero de ácido acrílico contenido en los fondos de la columna de destilación y recuperar ácido acrílico y reciclarlo a una etapa de purificación, se refiere a un procedimiento para eliminar eficazmente ácido maleico como impureza del líquido a suministrar al reactor de descomposición térmica o del destilado.

La realización e se ha realizado en base al descubrimiento del hecho siguiente por parte de los presente inventores.

- 5 - El ácido maleico formado junto con ácido acrílico por medio del reactor de oxidación está presente en forma de un ácido dicarboxílico que tiene dos grupos carboxilo, en una solución acuosa, pero en ácido acrílico puede tener forma de anhídrido acrílico que tenga una molécula de agua deshidratada de su molécula. El ácido maleico y el anhídrido maleico están en estado de equilibrio y en la solución de ácido acrílico a suministrar al aparato de recuperación de la reacción de descomposición térmica de un oligómero de ácido acrílico, la concentración de agua como componente de punto de ebullición bajo es reducida, con lo que el equilibrio está sustancialmente desplazado hacia el anhídrido maleico.
- Cuando se añade agua a dicho líquido, una parte del anhídrido maleico se convierte en ácido maleico en correspondencia con la cantidad de agua añadida.
- 10 - En el líquido (o gas) de la parte superior de la columna del reactor de descomposición térmica, el agua formada por la descomposición térmica de ácido β-hidroxipropiónico, etc. está presente y una parte del anhídrido maleico se hará reaccionar con esta agua para formar ácido maleico.
- Para la reacción de equilibrio, se necesita algún tiempo, y el equilibrio se acelerará por calentamiento.
- La solubilidad de ácido maleico en ácido acrílico es baja en comparación con el anhídrido maleico, y el ácido maleico es probable que experimente una precipitación.
- 15 - El grado de precipitación depende de la concentración de ácido maleico o de agua en el líquido y la temperatura de operación, y mediante la adición de un disolvente insoluble en agua, la precipitación se acelerará.
- Es posible facilitar la precipitación y la separación reduciendo la solubilidad convirtiendo anhídrido maleico en ácido maleico en el líquido a suministrar al reactor de descomposición térmica para ácido acrílico o en el líquido recuperado desde el reactor de descomposición térmica.
- 20

Y, por medio de dicho procedimiento, la circulación en el sistema de purificación de ácido maleico implicado en la descomposición térmica y la recuperación de un oligómero de ácido acrílico formado en la etapa de destilación y la purificación del líquido que contiene ácido acrílico pueden reducirse fácilmente mediante precipitación y separación sólido-líquido usando el equilibrio químico del ácido y el anhídrido de ácido, con lo que se posibilita recuperar ácido acrílico sin un problema de obstrucción por polimerización. Ahora, la realización e se describirá con detalle con respecto a cada uno de los artículos "Reactor de descomposición térmica", "Preparación de solución de ácido acrílico", "Reacción de ácido maleico", "Operación de precipitación" y "Separación del precipitado".

#### Reactor de descomposición térmica

El líquido del fondo de la columna de purificación (producto) para ácido acrílico o el líquido obtenido concentrando y calentando el líquido del fondo mediante un evaporador de película fina o similar se usa como el líquido a suministrar, y la descomposición térmica de un oligómero de ácido acrílico se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 120 a 220 °C. La etapa de la reacción de descomposición térmica y la etapa de separación de los productos descompuestos pueden llevarse a cabo en el mismo aparato tal como una columna de destilación reactiva, o en aparatos diferentes, tales como una combinación de un tanque de calentamiento y un evaporador. Puede usarse un catalizador para la reacción de descomposición térmica. Como un tipo de catalizador, puede mencionarse un compuesto que presente un grupo amino secundario o terciario, o una fosfina terciaria, por ejemplo. No obstante, el catalizador no está limitado a los mismos. Por el contrario, la reacción de descomposición puede llevarse a cabo en ausencia de cualquier catalizador.

#### Preparación de solución de ácido acrílico

El líquido a suministrar al reactor de descomposición térmica o el líquido recuperado desde el reactor de descomposición térmica (el destilado) deben tratarse.

La concentración de ácido maleico y/o anhídrido maleico en el líquido recuperado se encuentra dentro de un intervalo del 1,6 al 28 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso. Si la concentración de ácido maleico es baja, la precipitación tiende a ser difícil, y si la concentración es demasiado alta, la pérdida de ácido acrílico aumenta en el momento de separación del ácido maleico precipitado. La concentración de agua es la siguiente en una relación molar:

$$\frac{\text{Agua}}{\text{Acido maleico + anhídrido maleico x 2}} \leq 1,0$$

De modo particularmente preferente, se encuentra dentro de un intervalo de [anhídrido maleico] x 0,8 ≤ [agua] ≤ [ácido

maleico] x 0,5+[anhídrido maleico]. Si la concentración de agua es demasiado elevada, la cantidad de precipitación de ácido maleico disminuye, y el tiempo requerido para la precipitación será largo.

La concentración de ácido acrílico es al menos el 70 % en peso. Si es inferior a la misma, la naturaleza del líquido será diferente y existirá un caso en el que el efecto de la presente invención no puede obtenerse.

#### 5 Reacción de ácido maleico

En la solución están presentes ácido maleico y anhídrido maleico. En comparación con el anhídrido maleico, el ácido maleico tiene una solubilidad baja en ácido acrílico. En consecuencia, cuanto mayor sea la relación de ácido maleico/anhídrido maleico en la solución, más eficaz será la retirada por precipitación.

- 10 Para acelerar la formación de ácido maleico mediante la reacción de anhídrido maleico con agua, la temperatura del líquido puede elevarse a de 50 a 70 °C. Si la temperatura se aumenta por encima de este intervalo, la velocidad de la formación de un oligómero de ácido acrílico se acelerará, con lo que no solo se reducirá la eficacia del calentamiento, la descomposición y la recuperación del oligómero, sino que también es probable que tenga lugar la polimerización de ácido acrílico, lo que no es deseable.

- 15 El tanque de reacción a usar no está particularmente limitado. No obstante, está provisto preferentemente de un sistema para agitar la solución, tal como palas de agitación o una circulación exterior mediante una bomba, con el fin de evitar la polimerización en el tanque.

En el caso en el que la cantidad de ácido maleico (no incluido el anhídrido) en la solución exceda el 2 % en peso, la operación anterior puede omitirse.

#### Operación de precipitación

- 20 A partir de la solución mencionada anteriormente, se hace precipitar el ácido maleico. El tanque a usar para dicha precipitación puede ser uno usado para la operación anterior o puede ser un tanque separado. El tiempo requerido para la precipitación se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 5 horas, incluida la operación anterior. Si el tiempo es demasiado corto, la eficacia de la precipitación tiende a empeorar. Desde el punto de vista de la eficacia, cuando mayor sea el tiempo requerido, mejor. No obstante, se requiere que el instrumento a usar sea grande, lo que no es económico.

- 25 La temperatura de operación es de 20 a 70 °C, preferentemente de 20 a 40 °C. Si la temperatura de operación es demasiado baja, la carga de refrigeración aumentará, lo que no es económico. Además, el punto de fusión del ácido acrílico es de 13 °C y puede tener lugar la congelación del ácido acrílico. Cuanto mayor sea la temperatura, más polimerizable será el ácido acrílico y la solubilidad de ácido maleico aumentará, lo que no es deseable.

- 30 Puede añadirse un disolvente capaz de formar capas de líquido dobles con agua, con lo que puede aumentarse la cantidad de precipitación y la velocidad de precipitación del ácido maleico. El disolvente que puede usarse para este fin puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo alifático tal como hepteno u octeno, un hidrocarburo aromático tal como tolueno, xileno o etilbenceno, un éster tal como acetato de isopropilo o una cetona tal como metil-isobutil-cetona, pero no está limitado a los mismos. Es más preferente un disolvente de polaridad baja tal como un hidrocarburo aromático o alifático. La cantidad es preferentemente de 0,5 a 4 veces en volumen con respecto a la solución de ácido acrílico recuperada.

- 35 Si la cantidad es demasiado pequeña, se tiende a no obtener ningún efecto adecuado para la cantidad de precipitación. Por otra parte, una cantidad excesiva de adición aumenta una carga al procedimiento tal como el tamaño y la capacidad del instrumento, lo que no es económico. Puede usarse como agente azeotrópico el mismo agente a usar para la etapa de destilación por deshidratación, y en tal caso, la carga térmica para retirar el disolvente añadido no aumentará sustancialmente.

- 40 La agitación puede llevarse a cabo para evitar la deposición en la pared del tanque de cristales precipitados en el tanque. Además, los cristales que tienen un tamaño de partícula uniforme se harán precipitar por agitación, lo que facilita la etapa de separación subsiguiente.

#### Separación del precipitado

- 45 La separación del ácido maleico precipitado puede llevarse a cabo en el tanque usado para la precipitación. No obstante, es conveniente llevar a cabo la separación frente al líquido extraído del tanque de precipitación, de modo que la operación pueda llevarse a cabo en continuo.

- 50 Como medio para retirar ácido maleico precipitado en el líquido descargado, puede ser conveniente, por ejemplo, un filtro de transición. No obstante, dicho medio no está limitado al mismo, y puede usarse un separador sólido-líquido habitual. Puede usarse un tanque de sedimentación, un tanque de precipitación, un ciclón, un separador por centrifugación o similar. El sólido separado puede extraerse abriendo el instrumento. No obstante, puede estar disuelta una cantidad pequeña de

agua caliente y puede eliminarse como agua de desecho. En función del instrumento, el sólido separado puede descargarse en continuo. La solución de ácido acrílico que tiene el precipitado retirado contiene agua o un disolvente orgánico añadido para la operación de precipitación y, por lo tanto, se recicla preferentemente a una etapa de purificación antes de la columna de purificación para ácido acrílico.

- 5 Como resultado de la operación anterior, la concentración de ácido maleico en el ácido acrílico recuperado se reducirá a un nivel del 1,4 al 3 % en peso. El contenido de este nivel no afectará negativamente a la pureza del producto, incluso si se recicla a la etapa de purificación.

Realización f ( de acuerdo con la invención)

- 10 La invención de la realización f se refiere a un procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido a usar para el equipo de producción de un compuesto fácilmente polimerizable. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de instalación de una porción de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido y se refiere a un procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido, con lo que se posibilita una operación en continuo del equipo sin obstruir la porción de detección del medidor del nivel de líquido.

- 15 La figura 12 es una vista que muestra la totalidad de la instalación en la que se aplica el procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido de la invención de la realización f a la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) y al tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior en la producción de ácido acrílico, la figura 13 es una vista parcialmente alargada que muestra un medidor del nivel del líquido instalado en la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) de la figura 12 y la figura 14 es una vista parcialmente alargada que muestra un medidor del nivel de líquido instalado en el tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la figura 12.

- 20 En primer lugar, con referencia a la figura 12, la instalación de producción de ácido acrílico se describirá en general. 6A es una columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) y está conectada una línea de suministro 61 a la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) 6A. 6B<sub>1</sub> es una bomba del fondo, y el lado de entrada de flujo de la bomba del fondo 6B<sub>1</sub> está conectado a una línea de descarga de líquido del fondo 62 unida al fondo de la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) 6A y su lado de salida de flujo está conectado a la línea de descarga 64 de residuo de descomposición.

- 30 6C es un intercambiador de calor para calentamiento, y el lado de entrada de flujo del intercambiador de calor para calentamiento está conectado con la línea de suministro 63 para el intercambiador de calor para calentamiento, ramificada desde la línea de descarga de residuo de descomposición 64, y su lado de salida de flujo está conectado con una pared lateral inferior de la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) 6A por medio de una línea.

- 35 6D es un intercambiador de calor para enfriar el gas de la parte superior de la columna y el lado de entrada de flujo del intercambiador de calor 6D para enfriar el gas de la parte superior de la columna está conectado a una línea de recuperación de gas de descomposición 66 unida a la parte superior de la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) 6A, y su lado de salida de flujo está conectado al lado de entrada de flujo de un tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna 6E por medio de una línea.

- 40 Además, el lado de salida de flujo del tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna 6E está conectado a una línea de descarga de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna 68 por medio de una línea de descarga 65 de líquido del fondo del tanque y una bomba 6B<sub>2</sub>, y el líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna se transfiere por medio de esta línea 68 a la instalación siguiente.

Una línea de retorno de líquido enfriado 69 ramificada desde la línea de descarga 68 de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna está conectada al lado de entrada de flujo del intercambiador de calor 6D para enfriar el gas de la parte superior de la columna.

- 45 6F es un intercambiador de calor para enfriar gas de ventilación y el lado de entrada de flujo del intercambiador de calor 6F para enfriar un gas de ventilación está conectado al tanque 6E de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna. El gas de ventilación que fluye al intercambiador de calor 6F para enfriar un gas de ventilación se enfriará y, después de recuperar una sustancia de valor presente en el gas, se conducirá a una línea de descarga de gas de ventilación 67.

- 50 H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub> son medidores del nivel de líquido de tipo de presión diferencial, y el procedimiento de instalación de dichos medidores del nivel de líquido H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub> es la característica esencial de la presente invención.

A saber, el lado de alta presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial H<sub>1</sub> está conectado a la línea de descarga de líquido del fondo 62 por medio de una línea de detección lateral de alta presión 11, y el lado de baja presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial H<sub>1</sub> está conectado a la pared lateral inferior de la columna de

reacción de descomposición (de material de alto punto de fusión) 6A por medio de una línea de detección lateral de baja presión 12.

5 El lado de alta presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial  $H_2$  está conectado a la línea de descarga de líquido del fondo del tanque 65 por medio de una línea de detección lateral de alta presión 13, y el lado de baja presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial  $H_2$  está conectado a la pared superior del tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna 6E por medio de una línea de detección lateral de baja presión 14.

Ahora, se describirán ejemplos específicos del procedimiento de instalación de los medidores del nivel de líquido de tipo de presión diferencial  $H_1$  y  $H_2$  anteriores con detalle con referencia a las figuras 13 y 14.

10 In las figuras 13(1) y (2), 6A es la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) y el líquido almacenado en el fondo de la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) 6A se extrae de la columna por medio de la línea de descarga de líquido del fondo 62 que consiste en la tubería corta de descarga de líquido del fondo 62a unida al fondo de la columna y una línea de descarga de líquido del fondo 62b.

15  $H_1$  es el medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial y el lado de alta presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial  $H_1$  está conectado a bien la tubería corta 62a o bien al conducto 62b que constituye la línea de descarga de líquido del fondo 62 por medio de una línea de detección lateral de alta presión 11 constituida por una tubería corta de detección lateral de alta presión 11a y un conducto de detección lateral de alta presión 11b.

El ángulo de conexión  $\alpha$  entre la línea de detección lateral de alta presión 11 y la línea de descarga de líquido del fondo 62 es de 5 a 90°, preferentemente de 10 a 90°.

20 Si el ángulo de conexión es inferior a 5°, la conexión es difícil en la práctica, y si el ángulo de conexión excede 90°, la sustancia sólida presente en el líquido es probable que fluya a la línea de detección lateral de alta presión 11, lo que no es deseable.

La relación dimensional  $D_2/D_1$  es de 1 a 20, preferentemente de 1,3 a 10, en la que  $D_1$  es el diámetro de la tubería de la línea de detección lateral de alta presión y  $D_2$  es el diámetro de la tubería de la línea de descarga de líquido.

25 Si la relación  $D_2/D_1$  es inferior a 1, la sustancia sólida presente en el líquido es probable que fluya a la línea de detección lateral de alta presión 11, lo que no es deseable, y si  $D_2/D_1$  excede de 20, la detección del nivel de líquido tiende a ser más difícil.

30 El lado de baja presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial  $H_1$  está conectado a la pared lateral inferior de la columna de reacción de descomposición (de material de alto punto de ebullición) 6A por medio de una línea de detección lateral de baja presión 12 constituida por un conducto de detección lateral de baja presión 12b y una tubería corta de detección lateral de baja presión 12a.

La figura 13(1) es un ejemplo en el que la línea de detección lateral de alta presión 11 está conectada a la porción vertical de la línea de descarga de líquido del fondo 62, mientras que la figura 13(2) es un ejemplo en el que la línea de detección lateral de alta presión 11 está conectada a una porción horizontal de la línea de descarga de líquido del fondo 62.

35 En las figuras 14(1) y (2), 6E es el tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna y el líquido almacenado en el fondo del tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna 6E se extrae del tanque por medio de una línea de descarga de líquido del fondo del tanque 65 constituida por una tubería corta de descarga de líquido del fondo del tanque 65a unida al fondo del tanque y a un conducto de descarga de líquido del fondo del tanque 65b.

40  $H_2$  es el medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial y el lado de alta presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial  $H_2$  está conectado a bien la tubería corta 65a o bien al conducto 65b que constituyen la línea de descarga de líquido del fondo del tanque 65 por medio de una línea de detección lateral de alta presión 13 constituida por una tubería corta de detección lateral de alta presión 13a y un conducto de detección lateral de alta presión 11b.

45 Además, el lado de baja presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial  $H_2$  está conectado a la pared lateral superior del tanque de líquido enfriado por gas de la parte superior de la columna E por medio de una línea de detección lateral de baja presión 14 constituida por un conducto de detección lateral de baja presión 14b y una tubería corta de detección lateral de baja presión 14a.

50 El ángulo de conexión  $\alpha$  entre esta línea de detección lateral de alta presión 13 y la línea de descarga de líquido del fondo del tanque 65, y la relación dimensional  $D_2/D_1$  en la que  $D_1$  es el diámetro de la tubería de la línea de detección lateral de alta presión 13 y  $D_2$  es el diámetro de la tubería de la línea de descarga de líquido del fondo del tanque 65, son aceptables si satisfacen la relación entre la línea de detección lateral de alta presión 11 y la línea de descarga del líquido 62, tal como se describe en detalle con referencia al ejemplo anterior de la figura 13.

En este caso, la figura 14(1) es un ejemplo en el que la línea de detección lateral de alta presión 13 está conectada a una porción vertical de la línea de descarga de líquido del fondo del tanque 65 y la figura 14(2) es un ejemplo en el que la línea de detección lateral de alta presión 13 está conectada a una porción horizontal de la línea de descarga de líquido del fondo 65.

- 5 La línea de descarga de líquido anterior está conectada a un sitio en el que se almacena el líquido que contiene un compuesto fácilmente polimerizable, tal como una columna de destilación, un tanque de reflujo para una columna de destilación, una columna de reacción de descomposición, un evaporador de película fina, un tanque de líquido enfriado con gas de la parte superior de la columna, un tanque de almacenamiento vertical, un tanque de almacenamiento horizontal o un tanque, y la línea de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido se conecta al mismo, de tal modo  
10 que puede medirse el nivel de líquido.

Además, el medidor del nivel de líquido a usar en la presente invención puede ser, por ejemplo, un medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial, de tipo indicador de nivel de vidrio o un medidor del nivel de líquido de tipo visión directa tubular o un indicador de nivel de tipo desplazamiento.

- 15 Es preferente que una entrada por inyección de un gas y/o un líquido esté conectada a la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión de dicho medidor del nivel de líquido.

En el caso en el que mediante algún cambio operacional una sustancia sólida presente en el líquido fluya a dicha línea de detección, es posible descargar rápidamente la sustancia sólida por medio del gas y/o el líquido. Dicho gas y/o líquido puede suministrarse en continuo o de forma intermitente.

- 20 El gas a usar para este fin es preferentemente aire, nitrógeno, dióxido de carbono o similar y como líquido es preferente el uso del mismo líquido que el líquido que fluye a la línea de descarga de líquido, tal como ácido acrílico o un éster acrílico.

Además, es preferente que dicha porción se caliente para evitar la deposición de una sustancia sólida en el líquido en la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión del medidor del nivel de líquido.

El compuesto fácilmente polimerizable a medir por medio del procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido de la presente invención es eficaz cuando se va a producir ácido (met)acrílico o su éster.

- 25 Además, como el líquido a medir por medio del medidor del nivel de líquido, es particularmente eficaz uno que contiene al menos un tipo seleccionado de un dímero de ácido acrílico, ésteres de ácido  $\beta$ -(met)acriloxipropiónico, ésteres de ácido  $\beta$ -alcoxipropiónico, ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico y ésteres de ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico, formados como subproductos durante la producción de ácido (met)acrílico o su éster.

### Ejemplos

- 30 Ahora, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se restringe en modo alguno a tales ejemplos. Aquí, el análisis de la composición del material de alto punto de ebullición se llevó a cabo según un procedimiento habitual mediante cromatografía de gases provista con un detector de ionización por llama (FID).

### Ejemplo de referencia a1

- 35 Se llevó a cabo una reacción de descomposición de un material de alto punto de ebullición mediante la instalación mostrada en la figura 1. Como el reactor de descomposición se usó un reactor de tipo columna hecho de Hastelloy C y que presenta un diámetro exterior de 600 mm y una longitud de 1800 mm. Como material de partida se suministró de forma continua un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición desde la línea 1 a un caudal de 580 kg/h.

#### Composición del material de alto punto de ebullición (material de partida)

Acrilato de butilo	22 % en peso
$\beta$ -butoxipropionato de butilo	67 % en peso
Acriloxipropionato de butilo	4 % en peso
$\beta$ -hidroxipropionato de butilo	2 % en peso
Hidroquinona	3 % en peso
Metoxiquinona	2 % en peso

Adicionalmente, como un catalizador de reacción de descomposición, se suministró una solución acuosa de ácido sulfúrico al 1 % a un caudal de 58 kg/h (10 % en peso del líquido de alimentación material de partida), y se llevó a cabo una reacción de descomposición a una presión de reacción de 100 kPa a una temperatura de descomposición de 190 °C durante un tiempo de retención de 1 hora.

- 5 De la línea 6, en la parte superior, se recuperó una sustancia de valor compuesta principalmente por ácido acrílico y butanol, a un caudal de 438 kg/h, mientras que se descargaba un residuo de reacción que presentaba la siguiente composición fuera del sistema por la línea 4 a un caudal de 200 kg/h.

Composición de residuo de reacción

Acrilato de butilo	11,0 % en peso
β-butoxiopropionato de butilo	68,5 % en peso
Acriloxipropionato de butilo	2,0 % en peso
β-hidroxipropionato de butilo	0,3 % en peso
Hidroquinona	8,7 % en peso
Metoxiquinona	5,8 % en peso
Butanol	0,8 % en peso
Ácido sulfúrico	2,9 % en peso

- 10 Desde la línea 2 del reactor A, se extrajo el líquido del fondo a un caudal de 35.350 kg/h y desde la línea 5 (véase la figura 4) instalada en una dirección tangente al reactor A, se hicieron retornar 350 kg/h del líquido del fondo al reactor A por una válvula de control de caudal (no mostrada en la figura 1) instalada en la línea 5. El resto de 34.800 kg/h se hizo retornar al reactor A por medio del intercambiador de calor C para calentamiento y la línea de retorno 3-2 para calentamiento. En ese momento se formó un flujo en espiral en el fondo del reactor A mediante el líquido de retorno de la línea 5. Además la tubería para la línea 3 era 4B y la tubería para la línea 5 era 1 1/2 (1,5) B.
- 15

Después de llevar a cabo una operación continua durante 6 meses se detuvo la operación y se inspeccionó el interior de la columna para reacción de descomposición. No se observó acumulación en el fondo de la columna de reacción de descomposición. Además, durante la operación no hubo obstrucción en la tubería de transporte para el residuo de reacción

**Ejemplo comparativo a1**

- 20 Se llevó a cabo mediante el mismo aparato (figura 1) una operación como en el ejemplo a1 excepto en que con respecto a la conexión de la línea 5 con el reactor de descomposición, esta se instaló en la dirección del centro de la columna, es decir, no en la dirección tangente. Después de la operación durante 2 meses tuvo lugar la cavitación de forma súbita en la bomba B. Se terminó la operación de la columna de reacción de descomposición y se inspeccionó el interior, observándose la acumulación de una sustancia sólida en el fondo de la columna de reacción por descomposición. El estado de la sustancia sólida acumulada en el fondo de la columna de reacción de descomposición se muestra en la figura 5.
- 25

**Ejemplo de referencia a2**

Usando el mismo equipo (figura 1) que en el ejemplo a1 se suministró de forma continua un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición desde la línea 1 a un caudal de 580 kg/h.

Composición de alto punto de ebullición (material de partida)

30

Ácido acrílico:	45,3 % en peso
Ácido maleico:	10,0 % en peso
Ácido acrílico dímero (ácido acriloxipropiónico):	42,4 % en peso
Hidroquinona:	1,3 % en peso
Fenotiazina:	1,0 % en peso

- 5 Se llevó a cabo una reacción de descomposición a una presión de reacción de 72 kPa a una temperatura de descomposición de 190 °C durante un tiempo de retención de 1 hora. Se recuperó de la línea 6 en la parte superior, se transformó una sustancia de valor constituida principalmente por ácido acrílico a un caudal de 449 kg/h, mientras que se extraía del sistema por medio de la línea 4 a un caudal de 131 kg/h un residuo de reacción que presenta la siguiente composición.

Composición del residuo de reacción

Ácido acrílico:	8,0 % en peso
Ácido maleico:	14,0 % en peso
Ácido acrílico dímero (ácido acriloxipropiónico):	67,2 % en peso
Hidroquinona:	5,8 % en peso
Fenotiazina:	4,4 % en peso
Oligómero y polímero:	0,6 % en peso

- 10 El líquido del fondo de la columna de reacción de descomposición se extrajo de una boquilla 3/4B (línea 2) instalada en la posición más baja de la porción del fondo y se suministró a la bomba B. Mediante la bomba B se extrajo de la línea 4 a un caudal de 131 kg/h, mientras que a la línea 3 se suministró a un caudal de 32000 kg/h como un líquido de retorno a la columna de reacción de descomposición mediante el intercambiador de calor C para calentamiento por medio de una tubería que tenía un diámetro de 4B.
- 15 Por otra parte, el líquido del fondo de la columna de reacción de descomposición se suministró como un líquido de retorno con la bomba B desde la línea 5 formando el flujo en una dirección circunferencial en la columna de reacción de descomposición. El diámetro de la tubería de la línea 5 era 1 1/2(1,5)B, y el caudal era de 400 kg/h, y se llevó a cabo tal control mediante una válvula de control de caudal (no mostrada en la figura) instalada en la línea 5.
- 20 Después de llevar a cabo una operación continua durante 6 meses se detuvo la operación, y se inspeccionó el interior de la columna de reacción de descomposición. No se observó acumulación en el fondo de la columna de reacción de descomposición. Además durante la operación no se observó obstrucción en la tubería de transporte del residuo de reacción.

**Ejemplo comparativo a2**

- 25 Se llevó a cabo una operación con la misma instalación que en el Ejemplo a2 excepto que en el Ejemplo a2 se hizo la conexión de la línea 5 con la columna de reacción de descomposición en la dirección del centro en lugar de en la dirección tangente.

- 30 Después de la operación durante 70 días tuvo lugar la cavitación de forma repentina en la bomba B. Se detuvo la operación de la columna de reacción de descomposición y se inspeccionó el interior, observándose acumulación de una sustancia sólida en el fondo de la columna de reacción de descomposición. El estado de la sustancia sólida acumulada en el fondo de la columna de reacción de descomposición era como se muestra en la figura 5.

**Ejemplo de referencia a3**

- 35 Se llevó a cabo una reacción de descomposición del mismo material de alto punto de ebullición que en el ejemplo a2 usando una columna de reacción de descomposición (sin un deflector) como se muestra en la figura 3 que presenta palas de ancla instaladas como palas de agitación. La columna de reacción de descomposición tiene una camisa y presenta un diámetro de 600 mm y un altura de 1000 mm, y el diámetro de pala de las palas de ancla era de 540 mm. Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones de operación que en el ejemplo a2 ajustando la velocidad rotacional de las palas de ancla a 20 rpm. Seis meses después se detuvo la operación y se inspeccionó el interior, sin observarse acumulación de una sustancia sólida en la columna. Adicionalmente no se observaba obstrucción en la línea de descarga instalada en la parte más inferior del fondo de la columna durante el mismo periodo.

40 **Ejemplo de referencia b1**

Se llevó a cabo una reacción de descomposición de un material de alto punto de ebullición mediante la instalación mostrada en la figura 6. Como el reactor de descomposición se usó un reactor de tipo columna de Hastelloy C y que presenta un diámetro exterior de 600 mm y una longitud de 1800 mm. Como el material de partida se suministró de forma continua desde la línea 1 a un caudal de 580 kg/h un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición.

5 Composición de material de alto punto de ebullición (material de partida)

Acrilato de butilo:	22 % en peso
$\beta$ -butoxipropionato de butilo:	69 % en peso
Acriloxipropionato de butilo:	4 % en peso
$\beta$ -hidroxipropionato de butilo	2 % en peso
Hidroquinona:	2 % en peso
Metoxiquinona	1 % en peso

10 Adicionalmente como un catalizador de reacción de descomposición se suministró una solución acuosa de ácido sulfúrico al 1 % en peso a un caudal de 58 kg/h (10 % respecto al líquido de suministro de material de partida), y se llevó a cabo una reacción de descomposición a una presión de reacción de 100 kPa a una temperatura de descomposición de 190 °C durante un tiempo de retención de 1 hora.

15 Desde la parte superior de la columna se recuperó una sustancia de valor constituida principalmente por ácido acrílico y butanol a un caudal de 449,5 kg/h, y por otra parte desde el fondo de la columna se extrajo de forma intermitente el residuo de reacción de la siguiente composición a un caudal de 188,5 kg/h. A saber, la válvula de control D de descarga intermitente mostrada en la figura 6 se hizo funcionar durante un tiempo breve de 75 segundos y un tiempo de apertura de 5 segundos (la relación de apertura: 6,3 %).

20 Se envió el líquido descargado al tanque de almacenamiento de residuo de reacción instalado a una distancia de 800 m por medio de un conducto que presenta un diámetro de 3/4B (diámetro interior: 22,2 mm). Se llevó a cabo una operación continua durante 3 meses pero no se observó obstrucción en la tubería de transporte para el residuo de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Composición del residuo de reacción

Acrilato de butilo:	11,7 % en peso
$\beta$ -butoxipropionato de butilo:	72,7 % en peso
Acriloxipropionato de butilo:	2,1 % en peso
$\beta$ -hidroxipropionato de butilo	0,4 % en peso
Hidroquinona:	6,2 % en peso
Metoxiquinona	3,1 % en peso
Butanol:	0,8 % en peso
Ácido sulfúrico:	3,1 % en peso

25 Adicionalmente las tasas de descomposición de los componentes respectivos en el material de alto punto de ebullición son como siguen:

$\beta$ -butoxipropionato de butilo:	Aprox. 67 % en peso
--------------------------------------	---------------------

Acriloxipropionato de butilo:	Aprox. 83 % en peso
$\beta$ -hidroxipropionato de butilo	Aprox. 74 % en peso

Aquí en lo que respecta a cada componente en el material de alto punto de ebullición se define la tasa de descomposición por  $[1-(\text{cantidad descargada del reactor de descomposición})/(\text{cantidad suministrada al reactor de descomposición})] \times 100$  (%).

#### 5 Ejemplos de referencia b2 a b4

Se envió un líquido de reacción residual obtenido mediante la misma instalación y operación que en el ejemplo de referencia b1 al tanque de almacenamiento de residuo de reacción de la misma forma que en el ejemplo b1 excepto que se cambió el tiempo de descarga intermitente (relación de apertura) a las condiciones que se muestran en la tabla 1. No se observó obstrucción en condición alguna en la tubería de transporte como consecuencia de la operación continua durante 3 meses.

10 Además la relación de descomposición del material de alto punto de ebullición era sustancialmente la misma que en el ejemplo b1 respecto a cada componente. Se muestran los resultados en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo b1

Se envió de forma continua un líquido residual de reacción obtenido con la misma instalación y operación que en el ejemplo de referencia b1, al mismo tanque de almacenamiento de residuo de reacción que en el ejemplo b1. Desde aproximadamente el quinto día tras el inicio de la operación se observó reducción gradual en la cantidad de transporte del líquido residual de reacción. Se aportó a la tubería un choque mecánico desde el exterior, se resolvió la obstrucción parcialmente y temporalmente, pero fue imposible la recuperación completa de la cantidad de transporte. Después de esto se redujo de forma continua la cantidad de descarga y de acuerdo con esto aumentó gradualmente el tiempo de retención en el reactor de descomposición. Como consecuencia, el estado líquido del residuo de reacción comenzó ser muy viscoso y en el día 25 la operación del reactor de descomposición se tuvo que detener. Adicionalmente la relación de descomposición del material de alto punto de ebullición durante la operación en estado estacionario antes de parar era sustancialmente la mismo que en el ejemplo b1 respecto a cada componente. Se muestran los resultados en la tabla 1.

#### Ejemplos de referencia b5 a b8

Usando el mismo equipo que en el ejemplo de referencia b1 se llevó a cabo una reacción de descomposición suministrando un material de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición como el material de partida a un caudal de 580 kg/h.

#### Composición de material de alto punto de ebullición (material de partida)

Ácido acrílico:	46,0 % en peso
Ácido maleico:	10,0 % en peso
Dímero de ácido acrílico (ácido acriloxipropiónico):	42,4 % en peso
Hidroquinona:	0,9 % en peso
Fenotiazina:	0,7 % en peso

30 Las condiciones de la reacción de descomposición fueron una presión de reacción de 72 kPa, una temperatura de descomposición de 190 °C y un tiempo de retención de 1 hora, y no se suministró catalizador de descomposición.

De la parte superior de la columna se recuperó una sustancia de valor constituida principalmente por ácido acrílico a un caudal de 449,5 kg/h, mientras que del fondo se descargó intermitentemente un residuo de reacción que presenta la composición siguiente a un caudal de 130,5 kg/h. A saber, el tiempo de cierre y el tiempo de apertura de la válvula de control D de descarga intermitente como se muestra en la figura 6 se fijaron como se muestra en la tabla 2, y se llevó a cabo la operación.

35

Se envió el líquido descargado al tanque de almacenamiento de residuo de reacción instalado a una distancia de 800 m por medio de una tubería que presentaba un diámetro de 3/4B (diámetro interior: 22,2 mm). Se llevó a cabo una operación continua durante 3 meses, no observándose ninguna obstrucción en la tubería de transporte para el residuo de reacción.

Además la relación de descomposición del dímero de ácido acrílico era de aproximadamente 72 %. Se muestran los resultados en la tabla 2.

Composición del residuo de reacción

Ácido acrílico:	9,0 % en peso
Ácido maleico:	14,0 % en peso
Dímero de ácido acrílico (ácido acriloxipropiónico):	69,5 % en peso
Hidroquinona:	4,0 % en peso
Fenotiazina:	3,1 % en peso
Oligómero y polímero:	0,4 % en peso

5

**Ejemplo comparativo 2b**

Se envió de forma continua un líquido residual de reacción obtenido con la misma instalación y operación que en los ejemplos b5 a b8, al mismo tanque de almacenamiento de residuo de reacción que en los ejemplos b5 a b8. Desde aproximadamente el quinto día desde el inicio de la operación se observó reducción gradual en la cantidad de transporte del líquido residual de reacción al tanque de almacenamiento. Se aportó a al tubería un choque mecánico desde el exterior, con lo que se resolvió la obstrucción parcial y temporalmente, pero fue imposible la recuperación completa de la cantidad de transporte. Después de esto se redujo de forma continua la cantidad de descarga y aumentó gradualmente el tiempo de retención en el reactor de descomposición. Como consecuencia el estado líquido del residuo de reacción comenzó ser muy viscoso y la operación del reactor de descomposición se tuvo que detener el día 18. Se muestran los resultados en la tabla 2.

10

15

Tabla 1

		Ejemplos de referencia				Ejemplo comparativo
		b1	b2	b3	b4	b1
Válvula control de descarga intermitente	Tiempo de apertura (s)	5	3	10	20	Abierto continuamente
	Tiempo de cierre (s)	75	60	120	180	0
	Relación de apertura (%)	6,3	4,8	7,7	10	100
Estado de la tubería de transporte para el líquido residual de reacción		Sin obstrucción durante 3 meses	La cantidad de transporte se reduce gradualmente, y en el día 25, el reactor de descomposición tuvo que detenerse			

Tabla 2

		Ejemplos de referencia				Ejemplo comparativo
		b5	b6	b7	b8	b2
Válvula control de descarga intermitente	Tiempo de apertura (seg)	5	3	10	20	Abierto continuamente
	Tiempo de cierre (seg)	60	40	90	120	0
	Relación de apertura (%)	7,7	7	10	14,3	100
Estado de la tubería de transporte para el líquido residual de reacción		Sin obstrucción durante 3 meses	La cantidad de transporte se reduce gradualmente, y en el día 18, el reactor de descomposición tuvo que detenerse			

5 **Ejemplo de referencia c1**

Una reacción de descomposición se llevó a cabo según la presente invención usando como material de partida un líquido del fondo de una columna de separación de la fracción de alto punto de ebullición en un procedimiento de producción de acrilato de metilo que tiene la composición siguiente:

Composición del líquido del fondo

10	Ácido acrílico:	20 % en peso
	Ácido β-hidroxipropiónico:	1 % en peso
	β-hidroxipropionato de metilo:	8 % en peso
	Ácido β-acriloxipropiónico:	8 % en peso
	β-acriloxipropionato de metilo:	7 % en peso
15	Ácido β-hidroxipropiónico:	41 % en peso

$\beta$ -metoxipropionato de metilo: 12 % en peso

Otros componentes de alto punto de ebullición, etc.: 3 % en peso

5 Como porción del reactor en el fondo de la columna de destilación de reacción de descomposición, un tanque con agitación hecho de Hastelloy C que tiene un diámetro interior de 1000 mm y una altura de 2000 mm, y un medio de calentamiento se suministró a una camisa exterior de control de la temperatura de reacción a 200 °C y la presión de reacción se mantuvo a 130 kPa. Además, en la porción superior de este reactor de tanque de agitación se conectaron una columna de destilación que tiene un diámetro interior de 400 mm y una altura de 4000 mm y posteriormente un condensador, con lo que se llevó a cabo una reacción de descomposición mediante un sistema de destilación reactiva.

10 En el interior de la columna de destilación, tal como se muestra en la figura 7, se instalaron bandejas con forma de disco 2A que tenían un diámetro  $D_1$  de 280 mm en cinco etapas con una distancia de 600 mm desde la parte más superior a la parte más inferior y entre las mismas se instalaron bandejas con forma de toroide 2B con una abertura que tenía un diámetro interior  $D_2$  de 260 mm en cuatro etapas con una distancia similar.

15 La posición de alimentación del líquido de material de partida se encontraba por encima del disco de la etapa más superior, y el líquido del fondo mencionado anteriormente como material de partida se suministró a un caudal de 150 kg/h. El tiempo de retención del líquido se controló por medio del nivel de líquido en el reactor de descomposición y se ajustó de modo que el tiempo de retención basado en el líquido de descarga fuera de 10 horas. La operación se continuó durante 1 mes a una temperatura de reacción de descomposición de 200 °C, no observándose ningún aumento de la presión diferencial, y fue posible llevar a cabo la operación en condiciones estabilizadas.

20 Después de la operación, el interior de la columna de destilación se observó visualmente, no observándose ninguna acumulación de sustancia sólida. La cantidad de descarga del residuo de descomposición durante este periodo fue de 76 kg/h en promedio y la composición se analizó mediante cromatografía de gases y los resultados fueron los siguientes.

Composición del residuo

	Agua:	0,2 % en peso
	Metanol:	0,2 % en peso
25	Acrilato de metilo:	0,3 % en peso
	Ácido acrílico:	39 % en peso
	Ácido $\beta$ -hidroxipropiónico:	0,3 % en peso
	$\beta$ -hidroxipropionato de metilo:	7 % en peso
	Ácido $\beta$ -acriloxipropiónico:	4 % en peso
30	$\beta$ -acriloxipropionato de metilo:	4 % en peso
	Ácido $\beta$ -hidroxipropiónico:	31 % en peso
	$\beta$ -metoxipropionato de metilo:	8 % en peso
	Otros componentes de alto punto de ebullición, etc.:	6 % en peso

**Ejemplo comparativo c1**

35 Se llevó a cabo una reacción de descomposición durante 1 mes usando el mismo aparato, el mismo material de partida y las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo de referencia c1, excepto en que como la porción de columna de destilación se usó una columna de destilación empaquetada con 2000 mm de un empaquetamiento en serpentín como material de empaquetado en vez de las bandejas de tipo disco y toroide. No hubo ninguna diferencia distintiva con el ejemplo de referencia c1 con respecto a la cantidad de descarga o la composición del residuo, pero durante este periodo, la diferencia de presión entre la parte superior y el fondo de la columna de destilación aumentó gradualmente, y al acabar el tiempo de 1 mes se observó una presión diferencial de 2,6 kPa. Además, después de 1 mes, la operación se detuvo, y el material de empaquetamiento se extrajo y se inspeccionó visualmente, encontrándose que se había depositado una cantidad sustancial de una sustancia sólida.

45 Como es evidente a partir de los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores, cuando se usa el procedimiento de la presente invención, es posible llevar a cabo una operación en continuo en condiciones estabilizadas sin un problema de, por ejemplo, obstrucción o un aumento de la presión diferencial y evitar la deposición o la acumulación de

la sustancia sólida.

#### Ejemplo de referencia d1

Una reacción de descomposición de un líquido de alto punto de ebullición se llevó a cabo por medio de la instalación tal como se muestra en la figura 11. El reactor de descomposición tenía un diámetro de columna de 1000 mm y una longitud de columna de 2800 mm y el material fue Hastefloy C. La composición del líquido de alto punto de ebullición fue el 22 % en peso de acrilato de butilo, el 67 % en peso de  $\beta$ -butoxipropionato de butilo, el 4 % en peso de acriloxipropionato de butilo, el 2 % en peso de  $\beta$ -hidroxipropionato de butilo, el 3 % en peso de hidroquinona y el 2 % en peso de metoxiquinona, y el líquido se suministró a un caudal de 580 kg/h.

Como catalizador de la reacción de descomposición, se suministró una solución acuosa de ácido sulfúrico al 1 % en peso a una relación en peso del 10 % con respecto al líquido suministrado, y la reacción de descomposición se llevó a cabo a una presión de reacción de 100 kPa a una temperatura de descomposición de 190 °C durante un tiempo de retención de 1 hora, con lo que se obtuvo un gas de descomposición que comprendía el 45,8 % en peso de acrilato de butilo, el 23 % en peso de ácido acrílico, el 16 % en peso de butanol, el 11,9 % en peso de agua, el 2,9 % en peso de  $\beta$ -butoxipropionato de butilo, el 0,003 % en peso de hidroquinona, el 0,007 % en peso de metoxiquinona y el 0,39 % en peso de otros materiales desde la parte superior de la columna de reacción de descomposición a un caudal de 437,9 kg/h. Se hizo retornar al intercambiador de calor para enfriar el gas de descomposición el líquido obtenido enfriando el gas de descomposición a un caudal de 800 kg/h.

Como oxígeno o similar, se suministró aire a un caudal de 3 Nm<sup>3</sup>/h y nitrógeno como gas inerte de dilución a un caudal de 3 Nm<sup>3</sup>/h a la línea 44a de gas de parte superior de la columna de la figura 11.

Después de llevar a cabo una operación en continuo durante 3 meses, la operación se detuvo y se inspeccionó el interior de la columna de reacción de descomposición. No se observó ningún polímero en el interior de la columna de reacción de descomposición ni en el intercambiador de calor para enfriar el gas de la parte superior de la columna.

#### Ejemplo comparativo d1

Se llevó a cabo una operación por medio de la misma instalación que en el ejemplo de referencia d1, excepto en que se suministraron aire como oxígeno o similar a un caudal de 6 Nm<sup>3</sup>/h y nitrógeno como gas inerte de dilución a un caudal de 6 Nm<sup>3</sup>/h a la línea de reciclado 43a antes del intercambiador de calor 43 para calentamiento, es decir, no a la línea 44a de gas de la parte superior de la columna.

Después de una operación en continuo durante 3 meses, la operación se detuvo y se inspeccionó el interior de la columna de reacción de descomposición. Se observó un polímero en el interior de la columna de reacción de descomposición. No se observó ningún polímero en el intercambiador de calor 44 para enfriar el gas de la parte superior de la columna.

#### Ejemplo comparativo d2

Se llevó a cabo una operación del mismo modo que en el ejemplo comparativo d1, excepto en que se suministró aire a un caudal de 3 Nm<sup>3</sup>/h y se suministró nitrógeno como gas inerte de dilución a un caudal de 3 Nm<sup>3</sup>/h.

Después de una operación en continuo durante 3 meses, la operación se detuvo y se inspeccionó el interior de la columna de reacción de descomposición. Se observó un polímero en el interior de la columna de reacción de descomposición, pero la cantidad fue de aproximadamente 1/3 de la cantidad del ejemplo comparativo d1. Además, también se observó un polímero en el intercambiador de calor para enfriar el gas de la parte superior de la columna.

#### Ejemplo de referencia d2

La descomposición de un líquido de alto punto de ebullición se llevó a cabo usando el mismo aparato que en el ejemplo de referencia d1. La composición del líquido de alto punto de ebullición fue del 5,3 % en peso de ácido acrílico, el 10 % en peso de ácido maleico, el 42,4 % en peso de un dímero de ácido acrílico (ácido acriloxipropiónico), el 1,3 % en peso de hidroquinona y el 1 % en peso de fenotiazina, y el líquido se suministró a un caudal de 580 kg/h.

La reacción de descomposición se llevó a cabo a una presión de reacción de 72 kPa a una temperatura de descomposición de 190 °C para un tiempo de retención de 1 hora, con lo que se obtuvo un gas de descomposición que comprendía el 85,1 % en peso de ácido acrílico, el 8,7 % en peso de ácido maleico, el 2,1 % en peso de un dímero de ácido acrílico (ácido acriloxipropiónico), el 0,03 % en peso de hidroquinona y el 4,07 % en peso de otros materiales desde la parte superior de la columna de reacción de descomposición a un caudal de 449,5 kg/h. Se hizo retornar al intercambiador de calor para enfriar el gas de descomposición el líquido obtenido enfriando el gas de descomposición a un caudal de 500 kg/h.

Como oxígeno o similar se suministró aire a un caudal de 2 Nm<sup>3</sup>/h a la línea de gas de la parte superior de la columna 44a tal como se muestra en la figura 11.

Después de llevar a cabo una operación en continuo durante 3 meses, la operación se detuvo y se inspeccionó el interior de la columna de reacción de descomposición. No se observó ningún polímero en el interior de la columna de reacción de descomposición ni en el intercambiador de calor para enfriar el gas de la parte superior de la columna.

**Ejemplo comparativo d3**

- 5 Se llevó a cabo una operación por medio de la misma instalación que en el Ejemplo de Referencia d1, excepto que como oxígeno o similar se suministró aire a un caudal de 3 Nm<sup>3</sup>/h a la línea de reciclado 3a.

Después de una operación en continuo durante 3 meses, la operación se detuvo y se inspeccionó el interior de la columna de reacción de descomposición. Se observó un polímero en el interior de la columna de reacción de descomposición. Además, también se observó un polímero en el intercambiador de calor para enfriar el gas de la parte superior de la columna.

**Ejemplo de referencia e1**

Líquido recuperado del reactor de descomposición térmica

	Ácido acrílico:	88 % en peso
	Dímero de ácido acrílico:	1,1 % en peso
15	Trímero de ácido acrílico:	100 ppm en peso
	Ácido maleico:	1,5 % en peso
	Anhídrido maleico:	5,7 % en peso
	Agua:	

$$\frac{\text{Agua}}{\text{Acido maleico} + \text{anhídrido maleico} \times 2} (\text{relación molar}) = 0,34$$

20 Operación

Se dispusieron 20 ml de un líquido que tenía la composición anterior en un tubo de ensayo con un tapón y se sometió a agitación horizontal en un baño de aceite a 70 °C durante 2 horas con una amplitud de 3 cm a un ciclo de 1 segundo. Después, se añadió tolueno en una cantidad de dos veces en relación de volumen y la mezcla se dejó en reposo a 35 °C durante 1 hora, después de lo cual se separó un precipitado sólido. La separación del sólido se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante filtración al vacío usando un papel de filtro de 1 µ de malla. El sólido separado contenía cristales mixtos del 96 % de ácido maleico y anhídrido maleico, y ácido acrílico y pequeñas cantidades de impurezas impregnados en el mismo. La concentración de ácido maleico incluido el anhídrido maleico después de la retirada del sólido fue del 2,6 % en peso calculada excluyendo el tolueno añadido.

**Ejemplo de referencia e2**

- 30 La separación de un sólido se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia e1, excepto en que no se llevó a cabo adición de tolueno. La concentración de ácido maleico incluido el anhídrido maleico después de retirar el sólido fue del 3,2 % en peso.

**Ejemplo de referencia e3**

- 35 Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia e1 añadiendo el 0,08 % en peso de agua en el momento del calentamiento a 70 °C. La cantidad de agua en ese momento era:

$$\frac{\text{Agua}}{\text{Acido maleico} + \text{anhídrido maleico} \times 2} (\text{relación molar}) = 0,38$$

La concentración de ácido maleico incluido el anhídrido maleico después de retirar el sólido fue del 2,4 % en peso.

**Ejemplo comparativo e1**

Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia e2, excepto en que se añadió el 3 % en peso de agua en el momento del calentamiento a 70 °C. La cantidad de agua en ese momento era:

$$\frac{\text{Agua}}{\text{Acido maleico + anhídrido maleico} \times 2} (\text{relación molar}) = 1,63$$

5 No se observó precipitación de ningún sólido y la concentración de ácido maleico incluido el anhídrido maleico permaneció invariable al 7,2 % en peso.

### Ejemplo f1

10 Se llevó a cabo una reacción de descomposición de un líquido de alto punto de ebullición en la instalación que se muestra en las figuras. 12 y 13. La composición del líquido de alto punto de ebullición fue del 22 % en peso de acrilato de butilo, el 67 % en peso de  $\beta$ -butoxipropionato de butilo, el 4 % de acriloxipropionato de butilo, el 2 % en peso de  $\beta$ -hidroxipropionato de butilo, el 3 % en peso de hidroquinona y el 2 % en peso de metoxiquinona, y el líquido se suministró a un caudal de 580 kg/h.

15 Como catalizador de la reacción de descomposición, se suministró una solución acuosa de ácido sulfúrico al 1 % en peso en una relación en peso del 10 % con respecto al líquido suministrado, y la reacción de descomposición se llevó a cabo a una presión de reacción de 100 kPa a una temperatura de descomposición de 190 °C durante un tiempo de retención de 1 hora, con lo que se obtuvo un residuo de reacción que comprendía el 11,7 % en peso de acrilato de butilo, el 68,5 % en peso de  $\beta$ -butoxipropionato de butilo, el 2 % en peso de acriloxipropionato de butilo, el 0,3 % en peso de  $\beta$ -hidroxipropionato de butilo, el 8,7 % en peso de hidroquinona, el 5,8 % en peso de metoxiquinona, el 0,8 % en peso de butanol y el 2,9 % en peso de ácido sulfúrico a un caudal de 200,1 kg/h y se descargó del fondo.

20 El líquido del fondo de la columna de reacción de descomposición se descargó desde la línea de descarga de líquido del fondo 62 unida a la posición más inferior de la parte del fondo. El medidor del nivel de líquido H<sub>1</sub> en el fondo era un medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial y se instaló tal como se muestra en la figura 13(1). El ángulo de conexión  $\alpha$  entre la línea de detección lateral de alta presión 11 y la línea de descarga de líquido del fondo se estableció que fuera de 45°.

25 Después de llevar a cabo una operación en continuo durante 6 meses la operación se detuvo y la tubería corta de detección lateral de alta presión 11a y el conducto de detección lateral de alta presión 11b de la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel del líquido H<sub>1</sub> se inspeccionaron. Como resultado de dicha inspección, no se observó ninguna deposición en ninguno de los mismos.

### Ejemplo comparativo f1

30 Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que en el ejemplo f1, excepto en que la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel del líquido de tipo de presión diferencial H<sub>1</sub> se conectó horizontalmente a la pared lateral inferior de la columna de reacción de descomposición 6A. Después de 2 meses de operación, tuvo lugar súbitamente cavitación en la bomba del fondo B<sub>1</sub>. Inmediatamente, la operación de la columna de reacción de descomposición 6A se detuvo, y el interior se inspeccionó, encontrándose que no había presencia de líquido en la parte del fondo de la columna de reacción de descomposición 6A, y la indicación del medidor del nivel de líquido H<sub>1</sub> era errónea.

35 La tubería corta de detección lateral de alta presión 11a y el conducto de detección lateral de alta presión 11b de la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel de líquido H<sub>1</sub> se inspeccionó, encontrándose que la tubería corta 11a y el conducto 11b estaban obstruidos.

### Ejemplo comparativo f2

40 Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que en el ejemplo f1, excepto en que la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel del líquido de tipo de presión diferencial H<sub>1</sub> se conectó con un ángulo de conexión  $\alpha$  a la pared lateral inferior de la columna de reacción de descomposición 6A.

45 Después de 3 meses de operación, tuvo lugar súbitamente cavitación en la bomba del fondo B<sub>1</sub>. Inmediatamente, la operación de la columna de reacción de descomposición A se detuvo, y el interior se inspeccionó, encontrándose que no había presencia de líquido en la porción del fondo de la columna de reacción de descomposición A, y la indicación del medidor del nivel de líquido H<sub>1</sub> era errónea.

La tubería corta de detección lateral de alta presión 11a y el conducto de detección lateral de alta presión 11b de la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel de líquido H<sub>1</sub> se inspeccionó, encontrándose que la tubería corta

11a y el conducto 11b estaban obstruidos.

### Ejemplo f2

Se llevó a cabo una operación de evaporación que satisfizo las condiciones siguientes usando un evaporador de película fina.

- 5 Como composición de material de partida (monómero de acrílico bruto) se suministró una mezcla que contenía el 66,6 % en peso de ácido acrílico, el 8,0 % en peso de ácido maleico, el 25,0 % en peso de un oligómero de ácido acrílico, el 0,5 % en peso de hidroquinona y el 0,5 % en peso de fenotiazina a 85 °C a un caudal de 3000 kg/h.

- 10 La operación se llevó a cabo a una presión de la parte superior de la columna de 9 kPa a una presión del fondo de 10 kPa a una temperatura de parte superior de la columna de 95 °C y una temperatura del fondo de 98 °C, extrayéndose desde la parte superior de la columna el 53 % de la cantidad suministrada y obteniéndose ácido acrílico que tenía una pureza de al menos el 88 % en peso.

Desde el fondo se descargó una mezcla que comprendía el 41,1 % en peso de ácido acrílico, el 10,9 % en peso de ácido maleico, el 46,16 % en peso de un oligómero de ácido acrílico, el 0,92 % en peso de hidroquinona y el 0,92 % en peso de fenotiazina.

- 15 El líquido del fondo del evaporador de película fina se descargó desde la línea de descarga de líquido del fondo unida a la posición más inferior de la parte del fondo. El medidor del nivel de líquido en el fondo era un medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial y se instaló tal como se muestra en la figura 13(1). El ángulo de conexión  $\alpha$  entre la línea de detección lateral de alta presión 11 y la línea de descarga de líquido del fondo se estableció que fuera de 45°.

- 20 Después de llevar a cabo una operación en continuo durante 6 meses la operación se detuvo y la tubería corta de detección lateral de alta presión 11a y el conducto de detección lateral de alta presión 11b de la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel del líquido se inspeccionaron. Como resultado de dicha inspección, no se observó ninguna deposición en ninguno de los mismos.

### Ejemplo comparativo f3

- 25 Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que en el ejemplo f2, excepto en que la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel del líquido de tipo de presión diferencial se conectó horizontalmente a la pared lateral inferior del evaporador de película fina.

Después de 1 mes de operación, tuvo lugar súbitamente cavitación en la bomba del fondo. La operación del evaporador de película fina se detuvo y se inspeccionó el interior, encontrándose que no había presencia de líquido en el evaporador de película fina y que la indicación del medidor del nivel de líquido era errónea.

- 30 La tubería corta de detección lateral de alta presión 11a y el conducto de detección lateral de alta presión 11b de la línea de detección lateral de alta presión 11 del medidor del nivel de líquido se inspeccionaron, encontrándose que la tubería corta 11a y el conducto 11b estaban obstruidos.

### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 35 Si un procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido de la presente invención se adopta en la instalación para producir un compuesto fácilmente polimerizable, es posible evitar que una sustancia sólida presente en el líquido del compuesto fácilmente polimerizable fluya a una línea de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido. En consecuencia, la porción de detección del medidor del nivel de líquido no se obstruirá por medio del líquido a medir, con lo que será posible una medición precisa en continuo con el medidor del nivel de líquido, con lo que la instalación puede operarse durante un periodo de tiempo prolongado.

40

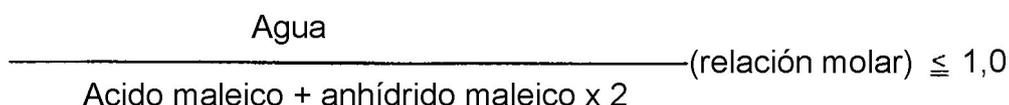
La invención se refiere en particular al objeto siguiente:

- 45 1. Un procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos que comprende un procedimiento de descomposición en un reactor de descomposición de una mezcla de alto punto de ebullición formada como subproducto durante la producción de ácidos (met)acrílicos, caracterizado porque la mezcla de alto punto de ebullición contiene un producto de adición de Michael que presenta agua, un alcohol o ácido (met)acrílico añadido a un grupo (met)acrilóilo; mientras que se imparte de forma forzada un flujo de líquido en la dirección circunferencial a una residuo de reacción líquido en el reactor de descomposición, el residuo de reacción líquido se descarga y el ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico se recupera.

2. El procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el flujo de líquido en la dirección circunferencial se imparte mediante palas de agitación instaladas en el reactor de descomposición.

3. El procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el flujo de líquido en la dirección circunferencial se imparte mediante un líquido suministrado desde el exterior del reactor de descomposición.
4. El procedimiento según el punto 3, caracterizado porque el líquido suministrado desde el exterior del reactor de descomposición es el material de alto punto de ebullición suministrado como material de partida o un líquido de retorno del residuo de reacción líquido descargado desde el reactor de descomposición.
5. El procedimiento según una cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque el residuo de reacción líquido se descarga de forma intermitente del reactor de descomposición.
6. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque en el momento de la recuperación de una sustancia de valor llevando a cabo la destilación así como la descomposición térmica de la mezcla de alto punto de ebullición, la destilación se lleva a cabo por medio de una columna de destilación que está provista internamente de bandejas de tipo disco y toroide.
7. El procedimiento según una cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque el gas que contiene oxígeno se añade a un destilado procedente del reactor de descomposición.
8. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado porque desde un líquido a suministrar al reactor de descomposición térmica o desde un líquido recuperado del reactor de descomposición térmica se precipita y se separa ácido maleico contenido en dicho líquido.
9. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado porque se instala un medidor del nivel de líquido en el reactor de descomposición térmica, y se conecta una línea de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido a una línea de descarga de líquido del reactor de descomposición.
10. Un procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos, que es un procedimiento de producción de ácido (met)acrílico o ácidos (met)acrílicos por medio de una etapa de reacción que comprende la oxidación catalítica en fase vapor de propileno, propano o isobutileno y, si es necesario, además por medio de una etapa de reacción que comprende una etapa de esterificación, caracterizado porque en el momento en el que se descompone una mezcla de alto punto de ebullición (en adelante denominada material de alto punto de ebullición) que contiene un producto de adición de Michael en un reactor de descomposición para recuperar ácidos (met)acrílicos, mientras se imparte de forma forzada un flujo de líquido en la dirección circunferencial a un residuo de reacción líquido en el reactor de descomposición, se descarga el residuo de reacción líquido.
11. El procedimiento según el punto 10, en el que el flujo de líquido en la dirección circunferencial se imparte mediante palas de agitación instaladas en el reactor de descomposición.
12. El procedimiento según el punto 10 u 11, en el que las palas de agitación son palas de ancla, paletas de varias etapas, paletas inclinadas de varias etapas o palas de retícula.
13. El procedimiento según el punto 10 u 11, en el que la estructura de las palas de agitación es tal que en un eje giratorio instalado verticalmente en la parte central del reactor, las palas de tipo de flujo radial están unidas en dos o más etapas en la dirección del eje rotacional, de modo que las palas adyacentes en la dirección del eje rotacional están en una relación posicional con respecto a la dirección del eje rotacional de modo que sus fases estén desplazadas entre sí en no más de 90°, y la parte más inferior de la etapa superior de una de las palas adyacentes en la dirección del eje rotacional está ubicada por debajo de la parte más elevada de la etapa inferior.
14. El procedimiento según el punto 10, en el que el flujo de líquido en la dirección circunferencial se imparte mediante un líquido suministrado desde el exterior del reactor de descomposición.
15. El procedimiento según el punto 10 o 14, en el que el líquido suministrado desde el exterior del reactor de descomposición es el material de alto punto de ebullición suministrado como material de partida, o un líquido de retorno del residuo de reacción líquido descargado desde el reactor de descomposición.
16. Un procedimiento de producción de ácidos (met)acrílicos, que es un procedimiento de producción de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico por medio de una etapa de reacción que comprende la oxidación catalítica en fase vapor de propileno, propano o isobutileno y, si es necesario, además por medio de una etapa de reacción que comprende una etapa de esterificación, caracterizado porque en el momento en el que se descompone una mezcla de alto punto de ebullición (en adelante denominada material de alto punto de ebullición) que contiene un producto de adición de Michael en un reactor de descomposición para recuperar ácidos (met)acrílicos, se descarga de forma intermitente un residuo de reacción líquido del reactor de descomposición.
17. El procedimiento según el punto 16, en el que el tiempo de detención de descarga es de 5 segundos a 5 minutos y el tiempo de descarga es de 2 segundos a 5 minutos.

18. El procedimiento según el punto 16 o 17, en el que el material de alto punto de ebullición líquido se suministra en continuo al reactor de descomposición y los ácidos (met)acrílicos se descargan en continuo desde la fase vapor.
19. En un procedimiento que comprende introducir un subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico y/o un subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico en un reactor provisto de una columna de destilación, con lo que se descompone térmicamente el subproducto y en el mismo se lleva a cabo la destilación para recuperar una sustancia de valor, un procedimiento de descomposición del subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos, caracterizado porque como dicha columna de destilación se usa una columna de destilación que está provista internamente de bandejas de tipo disco y toroide.
20. El procedimiento según el punto 19, en el que el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico es el líquido del fondo de una columna de fraccionamiento en la etapa final de la producción de ácido (met)acrílico y el subproducto formado durante la producción del éster (met)acrílico es el líquido del fondo de una columna de fraccionamiento para separar una fracción de alto punto de ebullición en una etapa de purificación del éster (met)acrílico.
21. El procedimiento según el punto 19 o 20, en el que el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico y/o el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico contiene un producto de adición de Michael que presenta agua, un alcohol o ácido (met)acrílico añadido a un grupo (met)acrilóilo.
22. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 19 a 21, en el que la temperatura de reacción de descomposición térmica es de 120 a 280 °C, y el tiempo de reacción de descomposición térmica es de 0,5 a 50 horas.
23. Un procedimiento de descomposición de un subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos que comprende descomponer en un reactor de descomposición un subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico y/o un subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico y destilar el producto procedente del reactor de descomposición, caracterizado porque se añade oxígeno o un gas que contiene oxígeno al destilado procedente del reactor de descomposición.
24. El procedimiento según el punto 23, en el que el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico es el líquido del fondo de una columna de fraccionamiento en la etapa final de producción de ácido (met)acrílico y el subproducto formado durante la producción del éster (met)acrílico es el líquido del fondo de una columna de fraccionamiento en la etapa final de producción del éster (met)acrílico, o los fondos de una columna de separación para ácido (met)acrílico.
25. El procedimiento según el punto 23 o 24, en el que el subproducto a descomponer contiene un producto de adición de Michael.
26. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 23 a 25, en el que el gas que contiene oxígeno es aire o oxígeno diluido con un gas inerte.
27. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 1 a 26, en el que el gas que contiene oxígeno se añade a una línea de descarga para un destilado procedente del reactor de descomposición o a la parte superior del reactor de descomposición.
28. En un procedimiento de producción de ácido acrílico que comprende poner en contacto con un disolvente un gas que contiene ácido acrílico obtenido mediante la oxidación de propano o propileno, para recoger ácido acrílico en forma de una solución que contiene ácido acrílico y purificar ácido acrílico mediante destilación de la solución que contiene ácido acrílico obtenida, un procedimiento para recuperar ácido acrílico, caracterizado porque los fondos obtenidos del fondo de una columna de fraccionamiento para ácido acrílico o un líquido obtenido calentando y concentrando dichos fondos se suministra a un reactor de descomposición térmica para descomponer un oligómero de ácido acrílico en el líquido, y el ácido acrílico obtenido se recupera en una etapa de purificación, en la que se precipita y se separa desde el líquido a suministrar al reactor de descomposición térmico o desde el líquido recuperado del reactor de descomposición térmica ácido maleico contenido en el líquido.
29. El procedimiento según el punto 28, en el que la composición del líquido a suministrar al reactor de descomposición térmica o el líquido recuperado del reactor de descomposición térmica se ajusta para que se convierta en una solución que comprende al menos el 70 % en peso de ácido acrílico, del 1,6 al 28 % en peso de ácido maleico y/o anhídrido maleico y agua que tienen una relación molar de:



y el ácido maleico se hace precipitar a de 20 °C a 70 °C dentro de un intervalo de 0,5 a 5 horas, seguido por filtración y separación.

30. El procedimiento según el punto 28 o 29, en el que en el momento de la operación de separación de ácido maleico se añade un hidrocarburo alifático o aromático en una relación en volumen de 1/2 a 4 veces.

5 31. El procedimiento según el punto 30, en el que el hidrocarburo a añadir es un disolvente a usar para recoger el gas que contiene ácido acrílico o un agente azeotrópico a usar para la deshidratación, la destilación y la purificación de ácido acrílico.

10 32. Un procedimiento de instalación de un medidor del nivel del líquido en un caso en el que se instala un medidor del nivel del líquido en un sitio en el que se almacena un líquido que contiene un compuesto fácilmente polimerizable, en una instalación para la producción de un compuesto fácilmente polimerizable, caracterizado porque se conecta una línea de detección de alta presión del medidor del nivel del líquido a una línea de descarga para el líquido almacenado.

33. El procedimiento según el punto 32 anterior, en el que el ángulo de conexión  $\alpha$  entre la línea de detección lateral de alta presión y la línea de descarga de líquido es de 5° a 90°.

15 34. El procedimiento según el punto 32, en el que la relación dimensional  $D_2/D_1$  es de 1 a 20, en la que  $D_1$  es el diámetro de la tubería de la línea de detección lateral de alta presión y  $D_2$  es el diámetro de la tubería de la línea de descarga de líquido.

20 35. El procedimiento según el punto 32, en el que la línea de descarga de líquido está conectada a una columna de destilación, un tanque de reflujo de la columna de destilación, una columna de reacción de descomposición, un evaporador de película fina, un tanque de líquido condensado de gas de la parte superior de la columna, un tanque de almacenamiento vertical, un tanque de almacenamiento horizontal o un tanque.

36. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 32 a 35, en el que la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión del medidor del nivel de líquido se calientan.

25 37. El procedimiento según uno cualquiera de los puntos 32 a 36, en el que la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión del medidor del nivel de líquido se conecta con una entrada para un gas y/o un líquido.

30 38. El procedimiento según una cualquiera de los puntos 32 a 37, en el que el compuesto fácilmente polimerizable es ácido (met)acrílico o su éster, y el líquido a medir por medio del medidor del nivel de líquido contiene al menos un elemento seleccionado de un dímero de ácido acrílico, ésteres de ácido  $\beta$ -(met)acriloxipropiónico, ésteres de ácido  $\beta$ -alcoxipropiónico, ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico y ésteres de ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico, formados como subproductos cuando se produce ácido (met)acrílico o su éster.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de instalación de un medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial en una instalación de producción de un compuesto fácilmente polimerizable en un sitio en el que se almacene un líquido que contenga el compuesto fácilmente polimerizable, **caracterizado porque** se conecta una línea de detección lateral de alta presión del medidor del nivel de líquido de tipo de presión diferencial a una línea de descarga para el líquido almacenado y **porque** la relación dimensional  $D_2/D_1$  es de 1 a 20, siendo  $D_1$  el diámetro de la tubería de la línea de detección lateral de alta presión y  $D_2$  el diámetro de la tubería de la línea de descarga del líquido.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ángulo de conexión  $\alpha$  entre la línea de detección lateral de alta presión y la línea de descarga de líquido es de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ .
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la línea de descarga de líquido está conectada a una columna de destilación, un tanque de reflujo de la columna de destilación, una columna de reacción de descomposición, un evaporador de película fina, un tanque de líquido condensado de gas de la parte superior de la columna, un tanque de almacenamiento vertical, un tanque de almacenamiento horizontal o un tanque.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión del medidor del nivel de líquido del tipo de presión diferencial se calienta o caldea.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la línea de detección lateral de alta presión y/o la línea de detección lateral de baja presión del medidor del nivel de líquido está conectada con una entrada para un gas y/o un líquido.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto fácilmente polimerizable es ácido (met)acrílico o su éster, y el líquido a medir por medio del medidor del nivel de líquido contiene al menos un elemento seleccionado de un dímero de ácido acrílico, ésteres de ácido  $\beta$ -(met)acriloxipropiónico, ésteres de ácido  $\beta$ -alcoxiopropiónico, ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico y ésteres de ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico, formados como subproductos cuando se produce ácido (met)acrílico o su éster.

25

Fig. 1

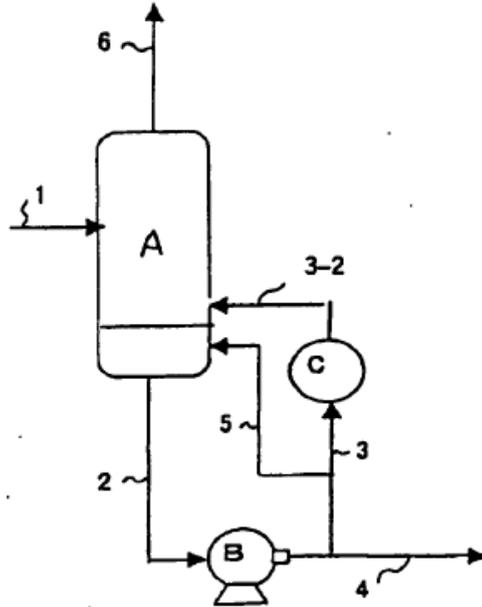


Fig. 2

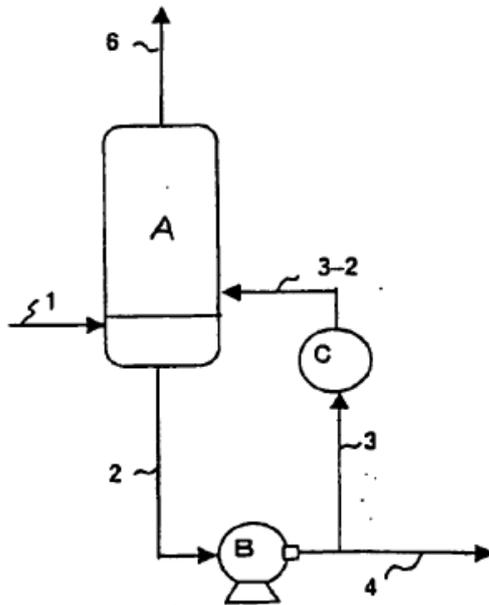


Fig. 3

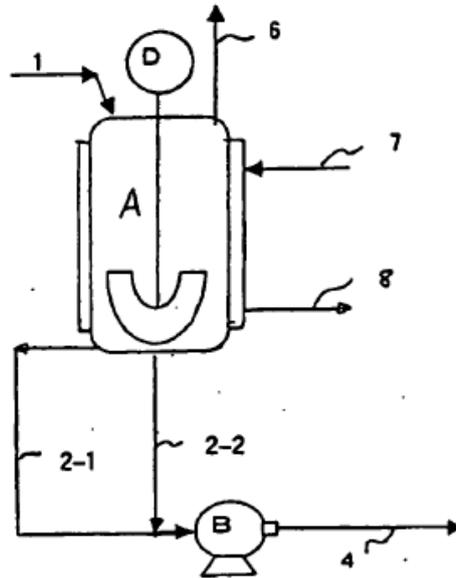


Fig. 4

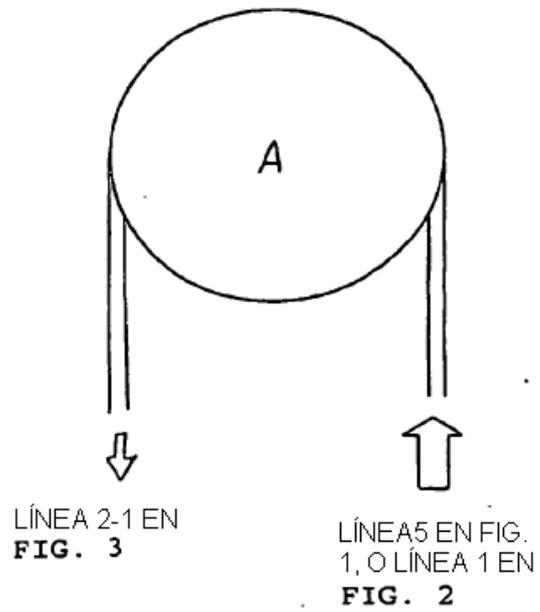


Fig. 5

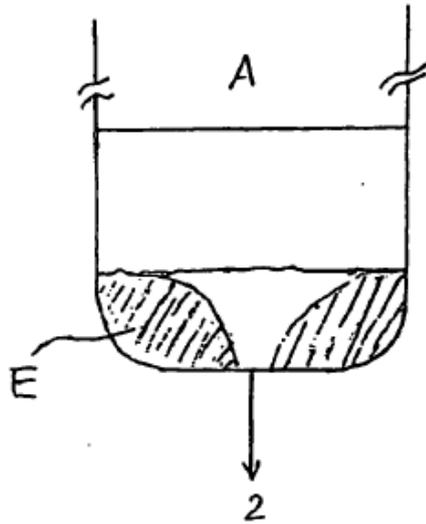


Fig. 6

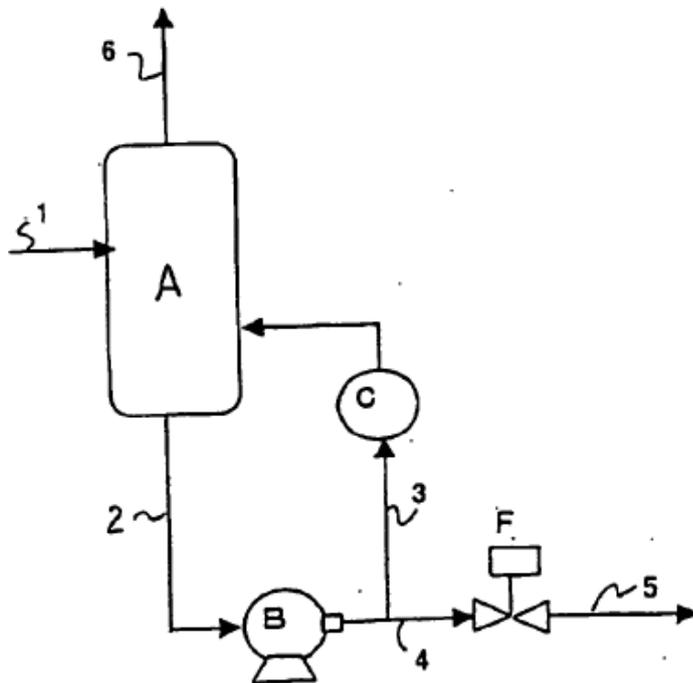


Fig. 7

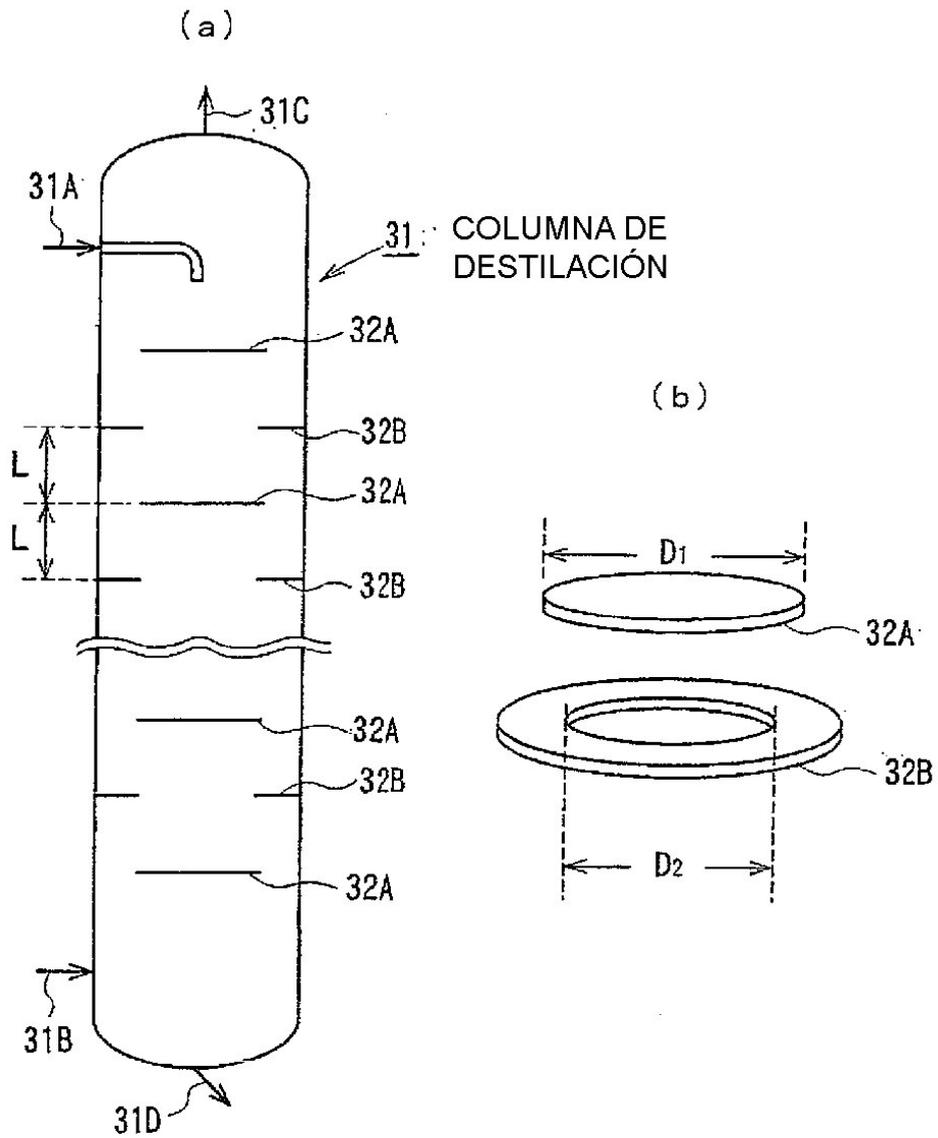


Fig. 8

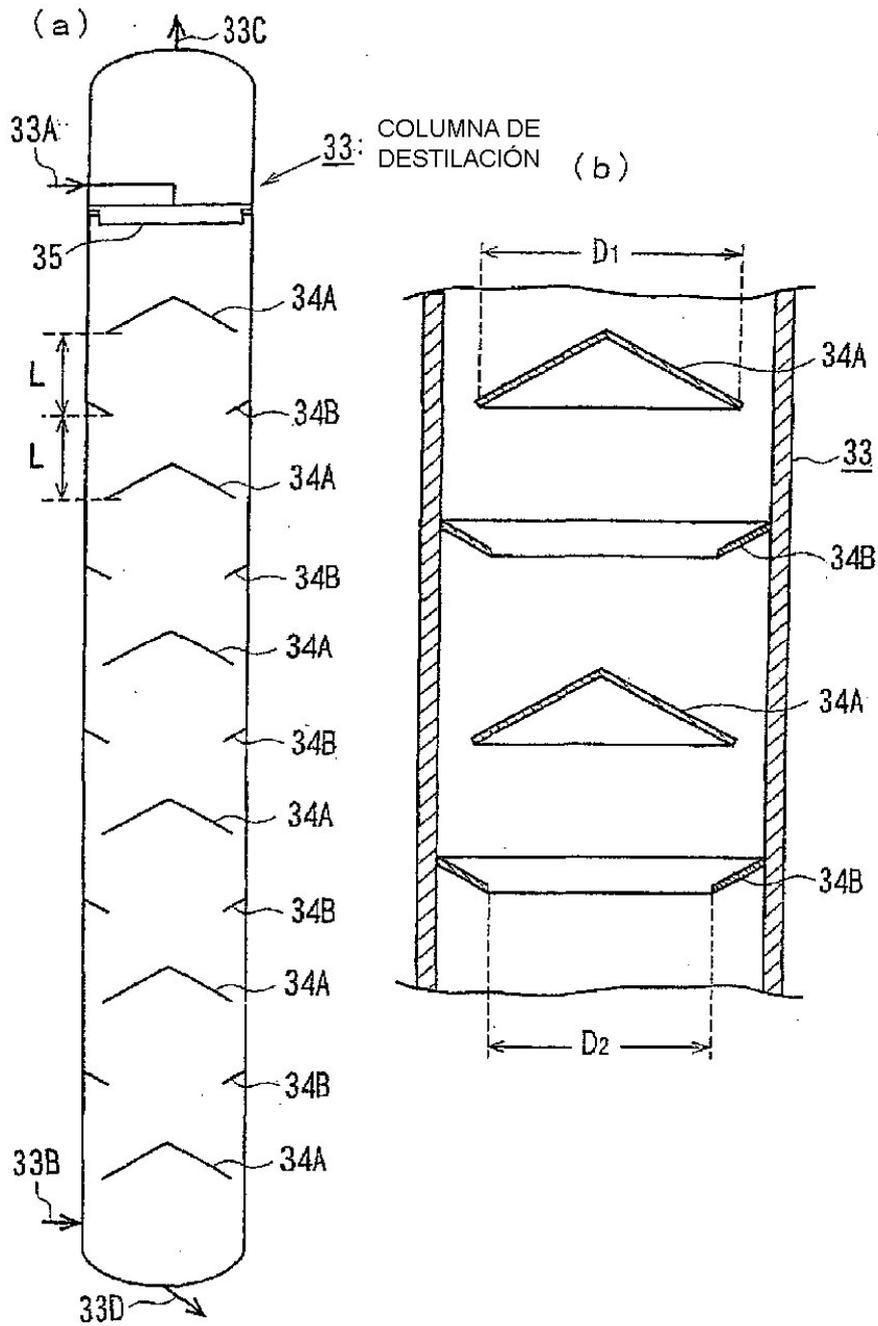
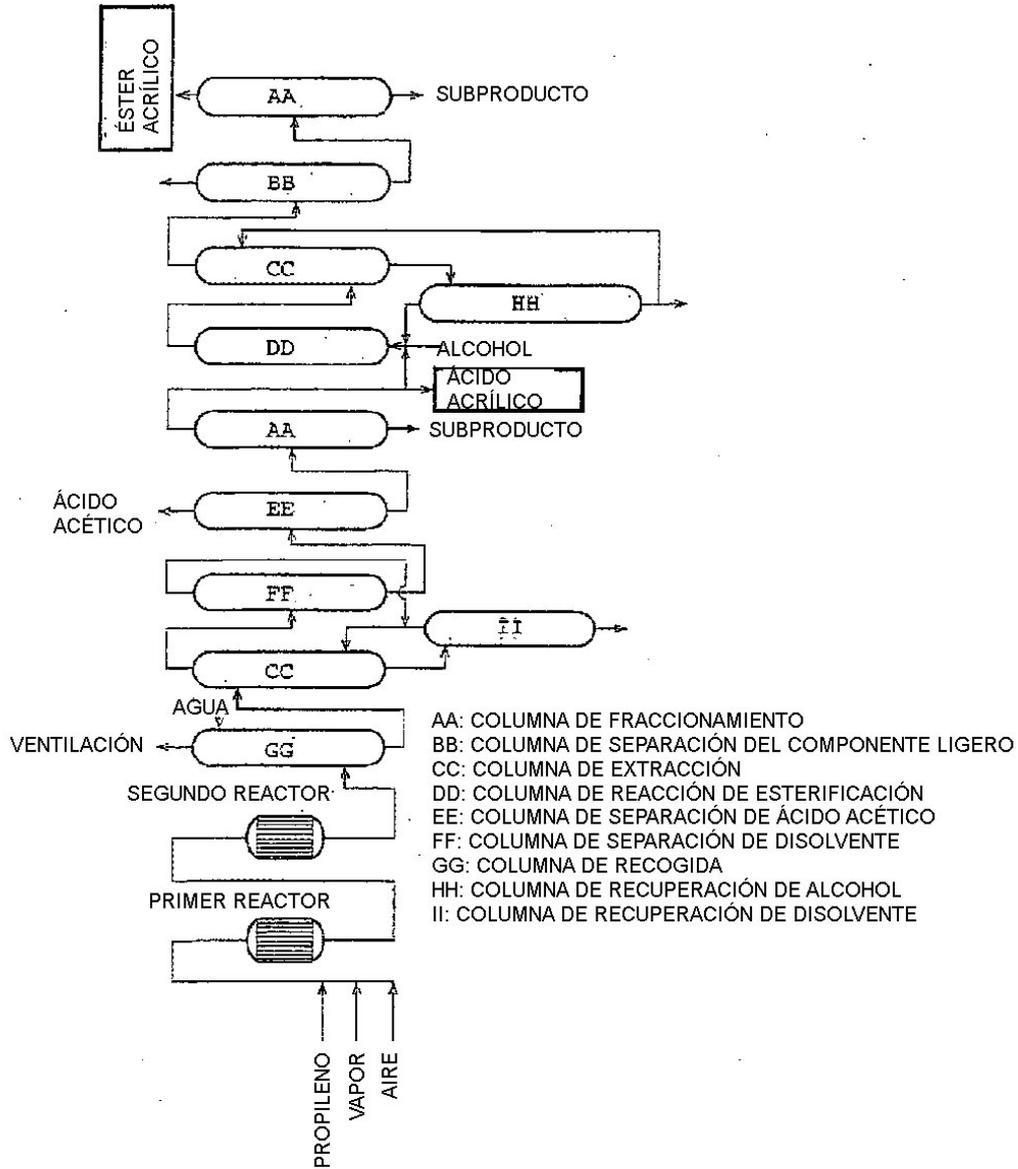


Fig. 9



PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE ESTER ACRÍLICO  
(PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN DE PROPILENO EN DOS ETAPAS)

Fig. 10

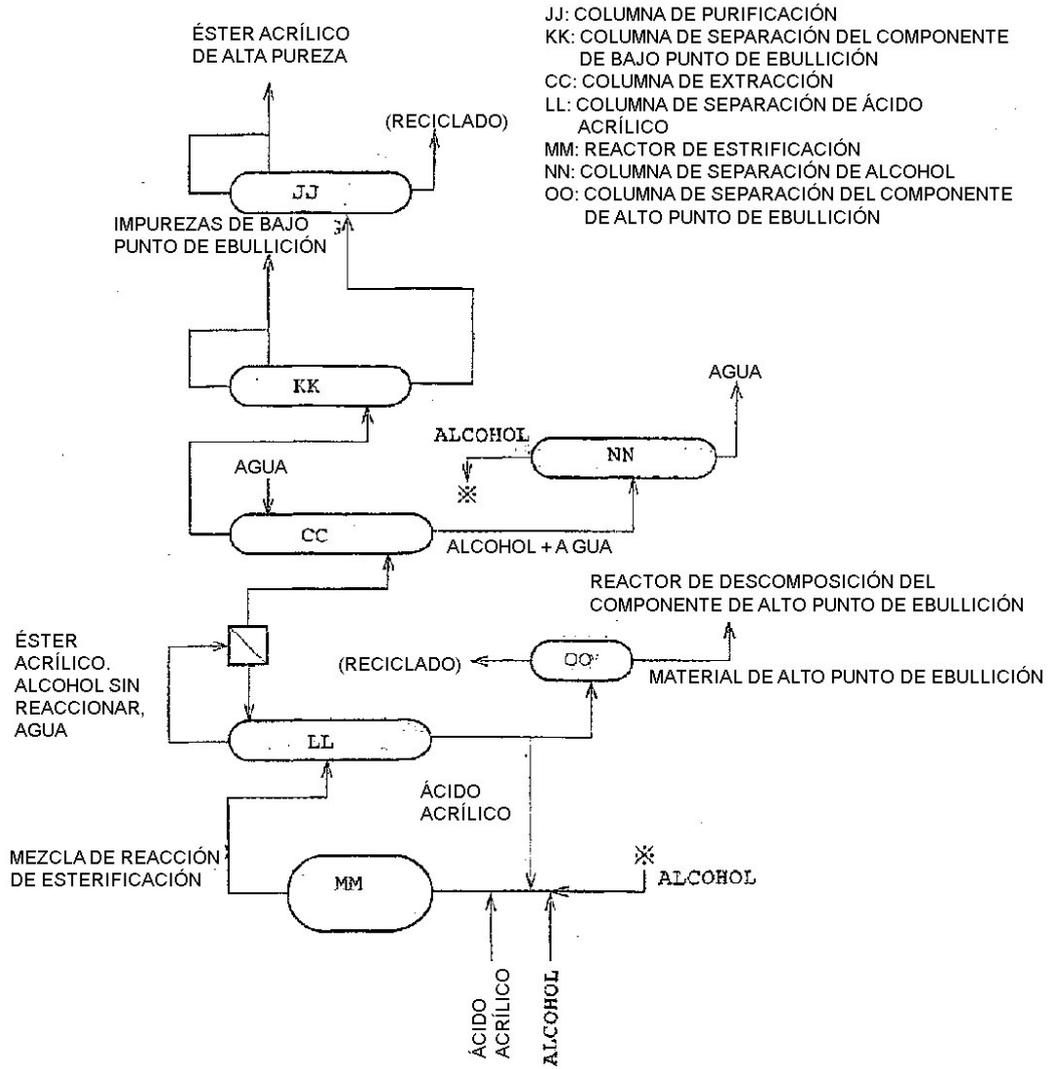


Fig. 11

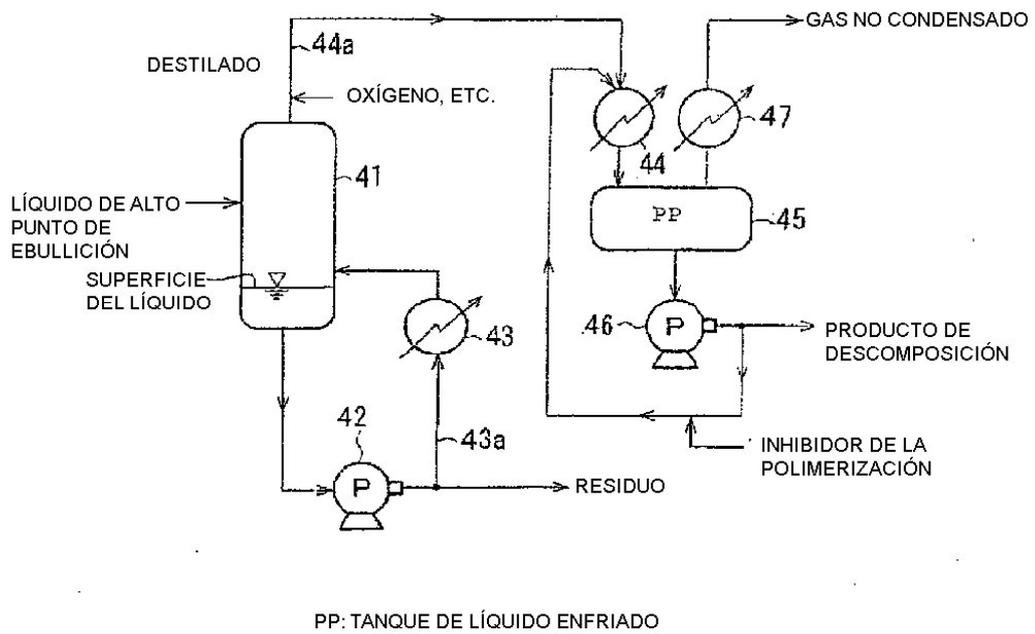


Fig. 12

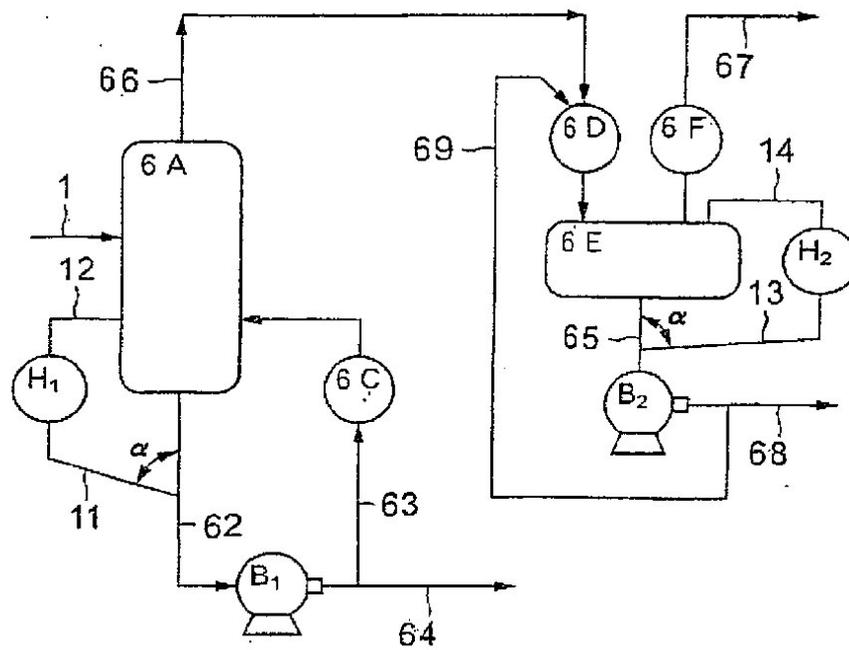
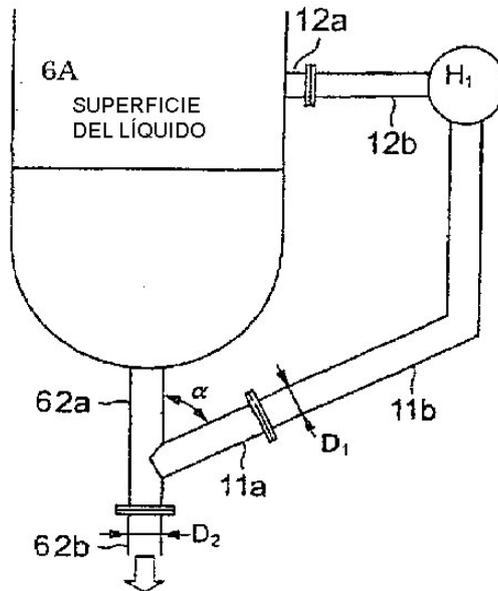


Fig. 13

(1)



(2)

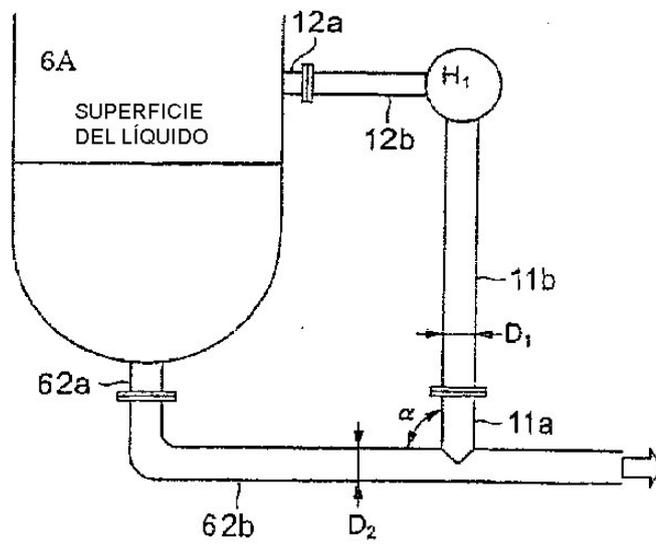


Fig. 14

