

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 114**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/44** (2006.01)

**C07C 51/50** (2006.01)

**C07C 57/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2004 PCT/JP2004/013052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2005 WO05051883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2004 E 04787735 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 1688407**

54 Título: **Método para purificar ácido (met)acrílico**

30 Prioridad:

**28.11.2003 JP 2003399124**

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

**03.07.2017**

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;  
TAKASAKI, KENJI y  
SUZUKI, YOSHIRO**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 621 114 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

## MÉTODO PARA PURIFICAR ÁCIDO (MET)ACRÍLICO

## Campo Técnico

5 La presente invención se refiere a un método para purificar ácido (met)acrílico, y más específicamente a un método para purificar mediante destilación ácido (met)acrílico obtenido mediante un proceso de oxidación catalítica en fase vapor.

## Estado de la Técnica

10 Un método para producir ácido (met)acrílico puede implicar hidrólisis de un compuesto nitrilo correspondiente, pero en la actualidad, el método implica principalmente un proceso de oxidación catalítica en fase vapor de un hidrocarburo correspondiente, es decir, propileno o isobutileno. También se ha estudiado recientemente un proceso de oxidación catalítica en fase vapor, empleando un alcano correspondiente, que es más económico como una materia prima en lugar de una olefina.

15 En la producción de ácido (met)acrílico mediante un proceso de oxidación catalítica en fase vapor, un gas producto de reacción que contiene ácido (met)acrílico producido se pone en contacto con un disolvente absorbente tal como agua, para recuperar así ácido (met)acrílico en un gas como una solución de ácido (met)acrílico. La solución contiene, adicionalmente al ácido (met)acrílico, diversas impurezas producidas durante la oxidación catalítica en fase vapor como subproductos, incluyendo: ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico, y anhídrido maleico; aldehídos tales como acroleína, furfural, y benzaldehído; y acetona, en la producción de ácido acrílico.

20 Se han propuesto numerosos métodos para recuperar ácido (met)acrílico purificado a partir de la solución de (met)acrílico, y un método mayoritariamente utilizado implica: eliminar el disolvente absorbente y parte de las impurezas de la solución de ácido (met)acrílico en una etapa de pre-purificación, para obtener ácido (met)acrílico bruto, que consiste sustancialmente en ácido (met)acrílico, un dímero del mismo, y otros componentes pesados; y purificar el ácido (met)acrílico bruto en una etapa de purificación, para obtener un producto que tiene una calidad deseada.

25 La demanda de ácido acrílico, por ejemplo, se ha incrementado recientemente como una materia prima para polímeros súper absorbentes empleados en pañales desechables y similares y para aditivos alimentarios. Se exige ácido acrílico de alta pureza en tales aplicaciones. El uso del ácido acrílico bruto como una materia prima para un polímero de ácido acrílico de los polímeros súper absorbentes y similares puede dar lugar a problemas, incluyendo una reacción de polimerización lenta, reducción en el grado de polimerización, y la coloración de un producto polimerizado.

30 Por lo tanto, el ácido (met)acrílico se purifica industrialmente mediante destilación. Un método de destilación se emplea generalmente como un método de purificación para el ácido (met)acrílico bruto, obtenido mediante oxidación catalítica en fase vapor. Sin embargo, el ácido (met)acrílico polimeriza muy fácilmente, y el manejo del mismo causa problemas.

Por ejemplo, la producción de ácido acrílico de alta pureza mediante destilación convencionalmente tenía un problema de polimerización en una columna de destilación que está con altas temperaturas. Se han realizado diversos desarrollos y mejoras en cuestiones tales como:

- 1) un tipo de inhibidor de polimerización;
- 35 2) una concentración del y un método de introducción para el inhibidor de polimerización; y
- 3) condiciones operativas de una columna de destilación.

40 Un método para producir ácido acrílico de alta pureza separando y eliminando impurezas del ácido acrílico bruto obtenido a través de oxidación catalítica en fase vapor conocido como tal técnica convencional implica la destilación en la presencia de hidrazinas, por ejemplo (véase JP 49-030312 A y JP 58-037290 B, por ejemplo). Además, otro método implica destilación en la presencia de hidrazina y amoníaco (véase JP 07-330659 A, por ejemplo). El método es presumiblemente eficaz para la eliminación de ácidos maleicos. Un método conocido para producir de manera continua ácido acrílico de alta pureza previniendo la formación de un lodo en una columna de destilación implica emplear ácido acrílico bruto que tiene una concentración de ácidos maleicos de 2.000 ppm o menos como materia prima para el ácido acrílico de alta pureza (véase JP 2001- 316 326 A, por ejemplo).

45 Además, cuando se destila ácido acrílico de alta pureza mediante tales técnicas, el ácido acrílico tiende a polimerizar más fácilmente con el aumento de la pureza, y se ha demandado una técnica industrial para la producción estable de ácido acrílico de alta pureza . Como tal técnica, una técnica conocida para prevenir polimerización dentro de una columna de destilación, por ejemplo, implica un intento de suprimir polimerización de un compuesto fácilmente polimerizable añadiendo ditiocarbamato de cobre (ver JP 07-228548 A, por ejemplo). Además, otra técnica conocida  
50 implica suministrar aire (oxígeno) a una columna de destilación para prevenir polimerización de un compuesto que contiene un grupo vinilo, tal como ácido acrílico o similares, en una etapa de destilación (véase JP 2001-122909, por ejemplo).

5 Como resultado, la polimerización de ácido (met)acrílico en la columna de destilación ha sido suprimida, pero otros problemas relacionados con la polimerización han surgido en una operación de una columna de destilación. Tal problema en la purificación de ácido (met)acrílico implica lo siguiente. Ácido (met)acrílico que tiene una mayor pureza se recibe en un tanque de reflujo para recibir un condensado de ácido (met)acrílico para provocar la formación de un producto polimerizado de ácido (met)acrílico, independientemente de un entorno a baja temperatura, como un tanque de reflujo de la columna de destilación, de este modo posiblemente deteniendo una bomba unida al tanque de reflujo debido al producto polimerizable. Detención de la bomba, inevitablemente detiene la operación de la columna de destilación, y se ha deseado un método para suprimir la formación del producto polimerizado.

10 JP 49 085016 A describe un método para inhibir la polimerización de ácido acrílico o ésteres acrílicos durante la destilación para separar o purificar el ácido acrílico obtenido por la oxidación catalítica en fase vapor de propileno o acroleína, o los ésteres acrílicos derivados de dicho ácido acrílico, donde el método comprende llevar a cabo la operación de destilación en la presencia de un inhibidor de polimerización que consiste en (A) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de hidroquinona, monometil éter de hidroquinona, cresoles, fenoles, t-butil catecol, difenilamina, fenotiazina y azul de metileno y (B) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dibutilditiocarbamato de cobre y salicilato de cobre, y un gas que contiene oxígeno molecular.

#### Divulgación de la Invención

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir de manera eficiente ácido (met)acrílico de alta pureza previniendo la formación de un producto polimerizado de ácido (met)acrílico en un condensado obtenido en la producción de ácido (met)acrílico de alta pureza mediante destilación.

Es decir, los inventores de la presente invención han estudiado intensamente para resolver los problemas convencionales en la producción industrial continua de ácido acrílico de alta pureza, y los estudios han confirmado lo siguiente.

25 (1) Oxígeno (habitualmente aire) suministrado a una columna de destilación para ácido acrílico para inhibir la polimerización se consume en el interior de la columna y no proporciona un efecto de inhibición de la polimerización sobre un líquido de ácido acrílico en un tanque de reflujo.

30 (2) Por lo tanto, se estudia un método para incrementar el oxígeno (habitualmente aire) suministrado a la columna. Sin embargo, la columna de destilación está a altas temperaturas. Por lo tanto, se puede formar un gas detonante en la columna de destilación si se suministra un gran volumen de aire a la columna de destilación. Por lo tanto, el suministro de oxígeno no se puede aumentar.

35 (3) Además, la columna de destilación para ácido acrílico es habitualmente una columna de destilación al vacío para reducir la temperatura en el interior de la columna de destilación para prevenir polimerización. Por lo tanto, un simple incremento de aire provoca un incremento en la velocidad de flujo de un gas en la columna de destilación que da lugar a: reducción de la eficiencia de producción excediendo un límite de rendimiento de la bandeja e incremento de un gas inerte (es decir, aire) en un gas suministrado a un condensador de la parte superior de la columna, en una columna de destilación existente; y una operación no rentable incrementando el diámetro de la columna de destilación e incremento del área de transferencia de calor del condensador de la parte superior de la columna, en una nueva columna de destilación.

40 Además, los inventores de la presente invención han encontrado un método industrialmente sencillo y efectivo como sigue.

(4) Nuevo suministro de oxígeno (habitualmente aire) al líquido de ácido acrílico en el tanque de reflujo puede evitar la formación del compuesto polimerizable, para un funcionamiento estable de una bomba unida al tanque de reflujo durante un largo período de tiempo.

45 Es decir, que la presente invención se refiere a un método para purificar ácido (met)acrílico, que comprende las etapas de: destilar un líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto, el cual comprende ácido acrílico o ácido metacrílico, para obtener un condensado de ácido (met)acrílico que tiene una pureza de ácido (met)acrílico del 90% o más mediante un dispositivo de destilación provisto con un tanque de reflujo; y suministrar un gas que contiene oxígeno, el cual comprende oxígeno, al condensado de ácido (met)acrílico en el tanque de reflujo para recibir el condensado de ácido (met)acrílico.

50 En la presente invención, ácido (met)acrílico se refiere a ácido acrílico o ácido metacrílico.

#### Breve Descripción de los Dibujos

Fig. 1 es una vista en sección vertical que muestra un ejemplo de un tanque de reflujo utilizado en una realización de la presente invención.

Fig. 2 es una vista en sección vertical que muestra otro ejemplo de un tanque de reflujo utilizado en una realización de la presente invención.

Fig. 3 es una vista en sección vertical que muestra otro ejemplo más de un tanque de reflujo utilizado en una realización de la presente invención.

5 Fig. 4 es una vista en sección vertical que muestra aún otro ejemplo más de un tanque de reflujo utilizado en una realización de la presente invención.

Fig. 5 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de un dispositivo de destilación para ácido acrílico que se puede utilizar en una realización de la presente invención.

10 Fig. 6 es un diagrama esquemático que muestra otro ejemplo de un dispositivo de destilación para ácido acrílico que se puede utilizar en una realización de la presente invención.

### Mejor Modo de Llevar a cabo la Invención

En lo siguiente, la presente invención se describirá en mayor detalle.

15 Un método para purificar ácido (met)acrílico de la presente invención comprende las etapas de: destilar un líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto, el cual comprende ácido acrílico o ácido metacrílico, para obtener un condensado de ácido (met)acrílico que tiene una pureza de ácido (met)acrílico del 90% o más (en lo siguiente, esta etapa se puede referir también como una "etapa de destilación") mediante un dispositivo de destilación provisto con un tanque de reflujo; y suministrar un gas que contiene oxígeno, el cual comprende oxígeno, al condensado de ácido (met)acrílico en el tanque de reflujo para recibir el condensado de ácido (met)acrílico (en lo siguiente, esta etapa se puede referir también como una "etapa de suministro de oxígeno").

20 La etapa de destilación no está particularmente limitada, siempre que la etapa sea capaz de obtener un condensado de ácido (met)acrílico que tiene una pureza de 90% o más, preferiblemente 95% o más. Las técnicas conocidas descritas anteriormente en la sección titulada Estado de la Técnica, por ejemplo, se pueden utilizar para tal etapa de destilación.

25 El líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto no está particularmente limitado, siempre que el líquido contenga ácido acrílico o ácido metacrílico. Ejemplos de tal líquido que contiene ácido (met)acrílico incluyen (met)acrílico en sí, y una solución del ácido (met)acrílico en un disolvente apropiado tal como agua y un disolvente orgánico. El líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se obtiene preferiblemente mediante oxidación catalítica en fase vapor en términos de productividad y similares. El líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se puede obtener mediante las técnicas conocidas descritas anteriormente en la sección titulada Estado de la Técnica, por ejemplo.

30 Un método de destilación utilizado en la etapa de destilación no está particularmente limitado, siempre que el método de destilación proporcione un condensado de ácido (met)acrílico que tiene la pureza antes mencionada a partir del líquido que contiene ácido (met)acrílico. Tal método de destilación puede emplear diversos métodos de destilación tal como destilación simple y destilación de precisión. La destilación se puede aplicar a un tipo continuo o a un tipo por lotes. El líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se destila preferiblemente empleando una columna de destilación como habitualmente, en términos de producción industrial y similares. La pureza de un condensado se puede ajustar dependiendo de diversas condiciones, tales como la columna de destilación utilizada, el tipo de relleno, un ratio de reflujo, una temperatura de destilación, y un tipo o cantidad de un aditivo añadido a un líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto.

35 En la etapa de destilación, el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se destila preferiblemente en la presencia de un inhibidor de polimerización conocido o retardador de polimerización (en lo sucesivo, se puede referir simplemente como un "inhibidor de polimerización") tal como un compuesto fenol o un compuesto fenotiazina, para prevenir la formación de un producto polimerizado de ácido (met)acrílico y para obtener de manera estable ácido (met)acrílico de alta pureza a lo largo de un largo período de tiempo.

40 Un método para obtener ácido (met)acrílico bruto de alta pureza mediante la producción de ácido (met)acrílico bruto se describirá con ácido acrílico como un ejemplo. El método para obtener ácido (met)acrílico bruto de alta pureza mediante la producción de ácido (met)acrílico bruto incluye los siguientes (1) a (3).

45 (1) Un método incluye: una etapa de oxidación para producir ácido acrílico mediante oxidación catalítica en fase vapor de propano, propileno, y/o acroleína; una etapa de recogida para recoger ácido acrílico como una solución acuosa de ácido acrílico poniendo un gas que contiene ácido acrílico formado en la etapa de oxidación en contacto con agua; una etapa de extracción para extraer ácido acrílico utilizando un disolvente de extracción apropiado a partir de la solución acuosa de ácido acrílico obtenida en la etapa de recogida; una etapa de separación para separar el ácido acrílico y el disolvente del líquido extraído obtenido; una etapa de eliminación del componente de bajo punto de ebullición para eliminar un componente de bajo punto de ebullición del ácido acrílico separado; una etapa de purificación para purificar un líquido que contiene ácido acrílico del cual se eliminó mediante destilación o similares el componente de bajo punto de ebullición; una etapa de recuperación para recuperar sustancias valiosas suministrando a una columna de reacción

de descomposición como una materia prima, un líquido de alto punto de ebullición (sustancia líquida de alto punto de ebullición) que contiene aductos de Michael de ácido acrílico recuperado de las etapas mencionadas anteriormente y un inhibidor de polimerización utilizado en cada una de las etapas; y una etapa de recirculación para suministrar las sustancias valiosas recuperadas a cualquier etapa después de la etapa de recolección.

5 (2) Un método incluye: una etapa de oxidación para producir ácido acrílico mediante oxidación catalítica en fase vapor de propano, propileno, y/o acroleína; una etapa de recogida para recoger ácido acrílico como una solución acuosa de ácido acrílico poniendo un gas que contiene ácido acrílico formado en la etapa de oxidación en contacto con agua; una etapa de separación azeotrópica para extraer ácido acrílico bruto del fondo de la columna de separación azeotrópica destilando la solución acuosa de ácido acrílico obtenida en la etapa de recogida en la columna de separación  
10 azeotrópica en la presencia de un disolvente azeotrópico; una etapa de separación de ácido acético para eliminar el ácido acético del ácido acrílico extraído; una etapa de purificación para eliminar impurezas de alto punto de ebullición; una etapa de recuperación para recuperar sustancias valiosas suministrando a una columna de reacción de descomposición como una materia prima, un líquido de alto punto de ebullición que contiene aductos de Michael de ácido acrílico recuperado de las etapas mencionadas anteriormente y un inhibidor de polimerización utilizado en cada  
15 una de las etapas; y una etapa de recirculación para suministrar las sustancias valiosas a cualquier etapa después de la etapa de recolección.

(3) Un método incluye: una etapa de oxidación para producir ácido acrílico mediante oxidación catalítica en fase vapor de propano, propileno, y/o acroleína; una etapa de recogida/separación para recoger ácido acrílico como una solución orgánica de ácido acrílico poniendo un gas que contiene ácido acrílico formado en la etapa de oxidación en contacto con  
20 un disolvente orgánico y simultáneamente eliminando agua, ácido acético, y similares; una etapa de separación para extraer el ácido acrílico de la solución orgánica de ácido acrílico; una etapa de recuperación para recuperar sustancias valiosas suministrando a una columna de reacción de descomposición como una materia prima, un líquido de alto punto de ebullición que contiene un inhibidor de polimerización y un disolvente orgánico utilizado en cada una de las etapas y aductos de Michael de ácido acrílico recuperados de las etapas anteriormente mencionadas; una etapa de recirculación  
25 para suministrar las sustancias valiosas a cualquier etapa después de la etapa de recolección; y una etapa de purificación del disolvente para purificar parte o la totalidad del disolvente orgánico recuperado.

El ácido acrílico bruto utilizado como una materia prima para obtener ácido acrílico de alta pureza en una planta industrial de ácido acrílico generalmente es un líquido obtenido después de eliminar un componente de bajo punto de ebullición. Ejemplos de impurezas incluyen: impurezas de bajo punto de ebullición que permanecen ligeramente, tales  
30 como agua, furfural, benzaldehído, y ácido acético; e impurezas de alto punto de ebullición, tales como un dímero de ácido (met)acrílico, un trímero de ácido (met)acrílico, anhídrido maleico, ácido  $\beta$ -hidroxipropiónico, y ácido  $\beta$ -alcoxiopropiónico. Destilando el líquido utilizando una columna de destilación, se puede obtener ácido acrílico que tiene una pureza del 90% o más de la parte superior de la columna. Además, se puede obtener también directamente un condensado de ácido (met)acrílico mediante la recuperación de sustancias valiosas en la etapa de recuperación.

35 La presente invención se puede aplicar a ácido metacrílico de la misma manera como en ácido acrílico. Cuando la presente invención se aplica a la producción de ácido metacrílico, se obtiene ácido metacrílico bruto mediante oxidación catalítica en fase vapor de isobutileno y/o alcohol t-butílico, y ácidos citracónicos, además de aldehídos, cetonas y ácidos maleicos como ácido acrílico bruto, están contenidos como impurezas en el ácido metacrílico bruto, por ejemplo.

40 Un líquido de la parte superior de la columna obtenido mediante destilación de un líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto habitualmente contiene como trazas de impurezas, ácidos carboxílicos tales como ácidos maleicos y ácido acético, aldehídos tales como furfural y benzaldehído, y agua. Por lo tanto, preferiblemente se lleva a cabo una etapa adicional (eliminación de impurezas (descrita a continuación) mediante adición de hidrazinas o mercaptanos) para obtener ácido acrílico que tiene una mayor pureza.

45 Cuando se emplea un producto purificado como ácido acrílico de alta pureza, por ejemplo, para eliminar impurezas que no se pueden eliminar de manera rentable mediante separación por destilación, se añade un reactivo que reacciona con tales impurezas para formar un compuesto que se puede separar mediante destilación a un líquido que contiene ácido acrílico bruto; y el líquido que contiene ácido acrílico bruto se suministra a una columna de destilación. La eliminación de un componente aldehído tratando ácido (met)acrílico que contiene el componente aldehído con un eliminador de aldehído se divulga en JP 2001-058970 A o JP 2001-213839 A, y tales técnicas se pueden aplicar a la presente  
50 invención.

Para la separación de las impurezas mediante destilación, el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto preferiblemente además contiene un compuesto hidrazina. Ejemplos del compuesto hidrazina incluyen hidrazina, hidrato de hidrazina, fenilhidrazina, sulfato de hidrazina, y cloruro de hidrazina. El compuesto hidrazina se puede emplear solo o como una mezcla de dos o más del mismo. Una cantidad de adición del compuesto hidrazina se selecciona en conformidad dependiendo de la cantidad de impurezas a ser eliminadas y una concentración aceptable de impurezas en el ácido acrílico de alta pureza obtenido después de la destilación.  
55

El compuesto hidrazina se añade preferiblemente tal como es al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto. Una cantidad de adición del compuesto hidrazina es habitualmente de 0,1 a 2 veces en moles, preferiblemente de 0,5 a 2 veces en moles, más preferiblemente 0,5 a 1 veces en moles con respecto a una cantidad total de aldehídos, tales como furfural y benzaldehído y ácidos maleicos en el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto.  
60

Un método para añadir el compuesto hidrazina al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto no está particularmente limitado siempre que el compuesto hidrazina y las impurezas a eliminar puedan reaccionar entre sí.

5 En la presente invención, la purificación mediante destilación preferiblemente se lleva a cabo después de: añadir el compuesto hidrazina al líquido que contiene ácido (met)acrílico antes de ser suministrado a la columna de destilación; y hacer reaccionar las impurezas tales como ácidos maleicos en el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto con el compuesto hidrazina. Una reacción entre el compuesto hidrazina y las impurezas preferiblemente se lleva a cabo utilizando un dispositivo de reacción que pueda asegurar una temperatura y tiempo de permanencia requeridos. Ejemplos del dispositivo de reacción pueden incluir un tanque de reacción equipado con un agitador y un tanque de reacción tubular. Una temperatura de reacción es preferiblemente lo más baja posible, y específicamente se selecciona dentro de un intervalo desde el punto de fusión de ácido acrílico o más hasta 50°C o menos. Un tiempo de reacción es preferiblemente de 10 minutos o más, y un tiempo de permanencia es habitualmente alrededor de 30 minutos hasta 3 horas.

15 La reacción entre el compuesto hidrazina y las impurezas se puede llevar a cabo en la columna de destilación. En este caso, es preferible que haya un tiempo de permanencia preferiblemente de 10 minutos hasta 5 horas, más preferiblemente de 20 minutos hasta 3 horas, entre la adición del compuesto hidrazina al compuesto de ácido (met)acrílico bruto y la obtención de ácido (met)acrílico bruto purificado como un destilado en la parte superior de una columna de destilación. Un tiempo de permanencia corto puede resultar en una reacción insuficiente entre el compuesto hidrazina y las impurezas. Un tiempo de permanencia demasiado largo puede resultar en un incremento de las impurezas mediante una reacción de descomposición de un producto de reacción. Por lo tanto, el tiempo de permanencia se selecciona dentro del intervalo anterior.

20 Las impurezas a ser eliminadas, tales como ácidos maleicos, se eliminan del ácido (met)acrílico bruto con el compuesto hidrazina añadido mediante tratamiento de destilación.

25 Para la separación de las impurezas mediante destilación, el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto preferiblemente además contiene un mercaptano. Ejemplos del mercaptano incluyen n-butil mercaptano, n-octil mercaptano, y n-dodecil mercaptano. En la presente invención, los mercaptanos se pueden emplear solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

30 Cuando se emplean los mercaptanos, se puede eliminar un componente aldehído del líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto haciendo pasar el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto, que tiene los mercaptanos añadidos, mediante una columna de resina, rellena con una resina de intercambio catiónico del tipo ácido sulfónico a 20 hasta 90°C y VEHL (velocidad espacial horaria del líquido) = 0,1 a 10 hr<sup>-1</sup>. El líquido obtenido se utiliza como un líquido de suministro a la columna de destilación. El líquido se puede hacer pasar a través de la columna como un flujo descendente o un flujo ascendente. Los mercaptanos como un eliminador de aldehído se utilizan habitualmente a 1 hasta 8 veces en moles del componente aldehído.

35 La etapa de suministro de oxígeno no está particularmente limitada, siempre que el gas que contiene oxígeno se pueda suministrar a un condensado de ácido (met)acrílico en un tanque de reflujo para recibir el condensado de ácido (met)acrílico. Tal etapa de suministro de oxígeno puede emplear una técnica conocida que implica el contacto gas-líquido suministrando un gas a un líquido.

40 El gas que contiene oxígeno no está particularmente limitada siempre que el gas contenga oxígeno. Ejemplos de tal gas que contiene oxígeno incluyen un gas único de oxígeno o aire, y un gas mixto de un gas único y uno o más gases seleccionados de los siguientes gases (1) a (4).

(1) nitrógeno

(2) gas de escape del proceso

(3) aire (excepto cuando el gas único es aire)

(4) dióxido de carbono

45 El gas de escape del proceso tal como se emplea aquí se refiere a un gas de escape del proceso, emitido en el proceso de ácido acrílico anteriormente mencionado o en una planta de acrilato adyacente a la planta de ácido acrílico o similares, y es un componente de gas que afecta el lugar donde se emplea el ácido acrílico de alta pureza en la presente invención. El gas de escape del proceso puede ser un componente de gas que consiste en sustancias o compuestos que no afectan la calidad de ácido (met)acrílico de alta pureza obtenido en la presente invención o un componente de gas que contiene el componente en una cantidad que no afecta la calidad. Ejemplos específicos del gas de escape del proceso incluyen "agua" y "ácido acético".

50 El contenido de oxígeno en el gas que contiene oxígeno no está particularmente limitado, siempre que no se forme un gas detonante en condiciones de operación de un tanque de reflujo, pero preferiblemente es del 5 al 30% en volumen. El aire es particularmente preferible como el gas que contiene oxígeno.

El suministro del gas que contiene oxígeno depende del tamaño del tanque de reflujo y el tiempo de permanencia de un condensado de ácido (met)acrílico en el tanque de reflujo. Sin embargo, el ratio ( $\text{Nm}^3/\text{t}$ ) de un suministro de oxígeno en el gas que contiene oxígeno con respecto a una velocidad de flujo del condensado al depósito de reflujo en condiciones normales ( $0^\circ\text{C}$ , 101 kPa (1 atm) preferiblemente satisface una relación mostrada por la siguiente ecuación.

$$5 \quad 0,004 \leq A / B \leq 1,0$$

(donde A significa un suministro de  $\text{O}_2$  ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ ), y B significa una velocidad de flujo (t/h) del condensado al depósito de reflujo. Un símbolo N en " $\text{Nm}^3/\text{h}$ " indica un valor en condiciones normales ( $0^\circ\text{C}$ , 101 kPa (1 atm): Normal.)

Además, en la presente invención, se puede utilizar un inhibidor de polimerización (inhibidor de polimerización y/o retardador de polimerización) para suprimir la formación de un producto polimerizado en la producción o purificación como descrito anteriormente. Un inhibidor de polimerización conocido y/o retardador de polimerización se pueden utilizar como un inhibidor de polimerización, y ejemplos específicos del mismo incluyen un compuesto basado en cobre tal como (met)acrilato de cobre o un ditiocarbamato de cobre, un compuesto fenol, y un compuesto fenotiazina. El inhibidor de polimerización se puede emplear solo o como una mezcla de dos o más del mismo. El inhibidor de polimerización se puede añadir al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto o al condensado de ácido (met)acrílico. Cualquiera de los casos es preferible para prevenir la formación de un producto polimerizado en la purificación de ácido (met)acrílico.

Ejemplos del compuesto fenol empleado en la presente invención incluyen hidroquinona, metoquinona (metoxihidroquinona), pirogalol, catecol, resorcina, fenol y cresol. El compuesto fenol se puede emplear solo o como una mezcla de dos o más del mismo. Una cantidad de adición del compuesto fenol es de 0 a 800 ppm en peso, preferiblemente de 50 a 600 ppm en peso con respecto al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto suministrado a la columna de destilación. Además, una cantidad de adición del compuesto fenol es de 0 a 500 ppm en peso, preferiblemente de 1 a 300 ppm en peso con respecto al condensado de ácido (met)acrílico suministrado al tanque de reflujo. Una cantidad de adición pequeña puede resultar en un efecto insuficiente de supresión de la polimerización. Una cantidad de adición demasiado elevada no afecta adversamente al efecto de supresión de la polimerización, pero no es preferible económicamente.

Ejemplos del compuesto fenotiazina empleado en la presente invención incluyen fenotiazina, bis-(a-metilbencil)fenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina, y bis-(a-dimetilbencil)fenotiazina. El compuesto fenotiazina se puede emplear solo o como una mezcla de dos o más del mismo. Una cantidad de adición del compuesto fenotiazina es de 0 a 400 ppm en peso, preferiblemente de 50 a 300 ppm en peso con respecto al ácido (met)acrílico suministrado a la columna de destilación. Además, una cantidad de adición del compuesto fenotiazina es de 0 a 200 ppm en peso, preferiblemente de 1 a 100 ppm en peso con respecto al condensado de ácido (met)acrílico suministrado al tanque de reflujo. Una cantidad de adición pequeña puede resultar en un efecto de supresión insuficiente de la polimerización. Una cantidad de adición demasiado elevada no afecta adversamente al efecto de supresión de la polimerización, pero no es preferible económicamente.

Ejemplos del compuesto basado en cobre incluyen compuestos de cobre tales como cloruro cúprico, acetato de cobre, carbonato de cobre, (met)acrilato de cobre, dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, y dibutilditiocarbamato de cobre. El inhibidor de polimerización se puede emplear solo o como una mezcla de dos o más del mismo. Una cantidad de adición del inhibidor de polimerización no está particularmente limitada, pero preferiblemente es de aproximadamente 1 a 1.000 ppm.

Ejemplos del ditiocarbamato de cobre incluyen: dialquilditiocarbamatos de cobre tales como dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dipropilditiocarbamato de cobre, y dibutilditiocarbamato de cobre; cicloalquilen ditiocarbamatos de cobre tales como etilenditiocarbamato de cobre, tetrametilenditiocarbamato de cobre, pentametilenditiocarbamato de cobre, y hexametilenditiocarbamato de cobre; y cicloalquilen ditiocarbamatos de cobre tales como oxidietilen ditiocarbamato de cobre. Tal ditiocarbamato de cobre se puede emplear solo o como una mezcla de dos o más del mismo.

Una cantidad de adición del ditiocarbamato de cobre es de 1 a 100 ppm en peso, preferiblemente de 10 a 80 ppm en peso con respecto al líquido que contiene ácido (met)acrílico suministrado a la columna de destilación. Además, una cantidad de adición del ditiocarbamato de cobre es de 0 a 50 ppm en peso, preferiblemente de 1 a 20 ppm en peso con respecto al condensado de ácido (met)acrílico suministrado al tanque de reflujo. Una cantidad de adición pequeña puede resultar en un efecto insuficiente de supresión de la polimerización. Una cantidad de adición elevada no es preferible debido a que ocurre corrosión de un dispositivo en el fondo de la columna de la columna de destilación. En un sistema de destilación de la presente invención, el ditiocarbamato de cobre presumiblemente tiene un efecto mayor de supresión de la polimerización sobre un líquido del fondo de la columna en comparación con sobre un líquido que fluye hacia abajo dentro de la columna de destilación. Por lo tanto, el ditiocarbamato de cobre preferiblemente se añade al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto como una materia prima o al líquido del fondo de la columna de la columna de destilación.

El (met)acrilato de cobre utilizado en la presente invención funciona como un inhibidor de la polimerización para el ácido (met)acrílico similar al ditiocarbamato de cobre. Una combinación de ambos, (met)acrilato de cobre y el ditiocarbamato de cobre, proporciona un efecto significativo sobre la prevención de la polimerización.

5 El (met)acrilato de cobre se puede preparar disolviendo carbonato de cobre, cloruro de cobre, una sal de ácido orgánico de cobre, hidróxido de cobre, o un polvo de cobre en ácido (met)acrílico. El carbonato de cobre es particularmente preferible. El cloruro de cobre no es preferible porque una columna de destilación para ácido (met)acrílico generalmente está construida de un material de acero inoxidable, y el cloruro de cobre puede causar agrietamiento por corrosión bajo tensión. Ejemplos específicos de una sustancia disuelta en ácido (met)acrílico para la formación de (met)acrilato de cobre utilizado en la presente invención incluyen: carbonato cúprico como un carbonato; formiato de cobre, acetato de cobre, o salicilato de cobre como una sal de ácido orgánico; e hidróxido cuproso o hidróxido cúprico como un hidróxido. Además, un polvo de cobre se puede disolver directamente en ácido (met)acrílico. Tal (met)acrilato de cobre se puede emplear solo o como una mezcla de dos o más del mismo.

10 (Met)acrilato de cobre también se puede obtener disolviendo en un disolvente que contiene ácido (met)acrílico. El disolvente utilizado en este caso es preferiblemente un disolvente que tiene un punto de ebullición mayor que el del ácido (met)acrílico para prevenir la contaminación del ácido (met)acrílico de alta pureza con el disolvente, obtenido de la parte superior de la columna de la columna de destilación. Ejemplos específicos del disolvente incluyen difenil éter, o-ftalatos, oleatos, adipatos, hidrocarburos destilados a partir de petróleo intermedio, y aceite de transferencia de calor que tiene un punto de ebullición de 170°C o más. El disolvente se puede utilizar solo o como disolvente mixto de dos o más del mismo.

20 Cuando el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto como una materia prima a ser destilado contiene agua, el agua también se puede utilizar como un disolvente que tiene un punto de ebullición inferior que el del ácido (met)acrílico. Un contenido de agua se puede determinar considerando un valor permisible en el ácido (met)acrílico de alta pureza a obtener y una cantidad de adición necesaria de ácido (met)acrílico de cobre. Cuando el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto no contiene agua, se puede añadir una cantidad apropiada de agua. Sin embargo, puede ser necesaria una deshidratación dependiendo de las especificaciones de un producto purificado, y se debe añadir agua cuidadosamente.

25 Una cantidad de adición del (met)acrilato de cobre es de 1 a 100 ppm en peso, preferiblemente de 5 a 80 ppm en peso con respecto al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto suministrado a la columna de destilación, asumiendo que la totalidad del cobre disuelto se convierte en (met)acrilato de cobre. Además, una cantidad de adición del (met)acrilato de cobre es de 0 a 50 ppm en peso, preferiblemente de 1 a 20 ppm en peso con respecto al condensado de ácido (met)acrílico suministrado al tanque de reflujo. Una cantidad de adición pequeña puede resultar en un efecto insuficiente de supresión de la polimerización. Una cantidad de adición demasiado elevada no es preferible debido a que ocurre corrosión de un dispositivo en el fondo de la columna de la columna de destilación.

30 El (met)acrilato de cobre tiene una gran efecto sobre un líquido que fluye hacia abajo dentro de la columna de destilación, a diferencia del ditiocarbamato de cobre. Por lo tanto, el (met)acrilato de cobre preferiblemente se añade al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto como una materia prima o al líquido (condensado) en la parte superior de la columna de la columna de destilación.

35 En la presente invención se utilizan uno o más inhibidores de polimerización que tienen diferentes funciones como descritos anteriormente. Otros inhibidores de polimerización, excepto el compuesto hidrazina, el ditiocarbamato de cobre, el (met)acrilato de cobre, el compuesto fenol, y/o el compuesto fenotiazina se pueden utilizar según sea necesario.

40 Ejemplos de los otros inhibidores de polimerización incluyen: compuestos N-oxilo tales como nitróxido de t-butilo, 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidil-1-oxilo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxilo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo, y 4,4',4"-tris-1- (2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)fosfito; fenilendiaminas tales como p-fenilendiamina; compuestos nitrosos tales como N-nitrosodifenilamina; ureas tales como urea; y tioureas tales como tiourea. El otro inhibidor de polimerización se puede emplear solo o en combinación de dos o más del mismo.

45 Un método para añadir (met)acrilato de cobre, un ditiocarbamato de cobre, un compuesto fenol, y un compuesto fenotiazina, ejerciendo cada uno un efecto de supresión de la polimerización no está particularmente limitado. Ejemplos del método incluyen: un método que implica añadir directamente el compuesto que ejerce un efecto de supresión de la polimerización al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto suministrado a la columna de destilación o al condensado del líquido de ácido (met)acrílico refluído como un destilado; y un método que implica disolver utilizando un disolvente apropiado y añadiendo la solución al líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto o a la columna de destilación. Una temperatura de adición también se puede determinar arbitrariamente.

50 En la presente invención, se puede incluir una sustancia distinta de las descritas anteriormente en función de las etapas, pero un tipo de las mismas no está particularmente limitado, siempre que la sustancia tenga un punto de ebullición mayor que el del ácido (met)acrílico del condensado definido en la presente invención.

55 En la presente invención, el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto que tiene el compuesto hidrazina, (met)acrilato de cobre, y el ditiocarbamato de cobre añadido, se somete a un tratamiento de destilación, para eliminar de esta manera impurezas a ser eliminadas. Las aplicaciones del ácido (met)acrílico obtenido no están particularmente limitadas, y el ácido (met)acrílico obtenido se puede utilizar en diversas aplicaciones tales como una materia prima para (met)acrilato, una materia prima para ácido (met)acrílico de alta pureza para polímeros súper absorbentes, y producto de ácido (met)acrílico general.

- La presente invención prescribe que la etapa de suministro de oxígeno se lleve a cabo cuando la concentración de ácido (met)acrílico sea del 90% o más en el condensado. Sin embargo, la etapa de suministro de oxígeno también se puede emplear en un caso donde la concentración de ácido (met)acrílico sea inferior al 90% en el condensado dependiendo de la situación. Ejemplos de tal situación incluyen: un caso donde la temperatura del condensado en un tanque de reflujo sea relativamente alta (40°C o más, por ejemplo); y un caso donde una sustancia que fácilmente causa una reacción exotérmica con ácido (met)acrílico exista en el condensado o una sustancia que polimeriza fácilmente exista en el condensado en el tanque de reflujo (acroleína, por ejemplo). Suministrando el gas que contiene oxígeno al condensado en las condiciones que fácilmente causan polimerización de ácido (met)acrílico como descrito anteriormente, se puede producir ácido (met)acrílico de alta pureza de forma estable durante un largo período de tiempo.
- 5 Un método para purificar ácido (met)acrílico de la presente invención se puede llevar a cabo utilizando un dispositivo habitual o un dispositivo utilizado en la producción o purificación de ácido (met)acrílico tal cual o con una modificación parcial del mismo.
- La columna de destilación es una utilizada en general en una planta química. Esto es, ejemplos de la columna de destilación incluyen una columna de placa perforada, una columna de campana burbujeadora, una columna rellena, y una combinación de las mismas (una combinación de una columna de placa perforada y una columna rellena, por ejemplo). La presencia o ausencia de un rebosadero o tubo de bajada no importa en la presente invención. Cualquiera de los casos se puede utilizar en la presente invención.
- 15 Ejemplos específicos de bandejas incluyen bandejas de campana burbujeadora que tienen cada una un tubo de bajada, bandejas de placa perforada, bandejas burbujeadoras, bandejas SUPERFRAC, bandejas MAX-FRAC y bandejas de doble flujo sin tubos de bajada.
- 20 Ejemplos de relleno preferiblemente utilizado en la presente invención incluyen: rellenos convencionalmente utilizados, tales como relleno en columna, relleno cilíndrico, relleno con forma de silla de montar, relleno esférico, relleno cúbico, y relleno piramidal; y recientemente, relleno estructurado y relleno aleatorio comercialmente disponibles, que tiene una forma especial de relleno como relleno de alto rendimiento.
- 25 Ejemplos de relleno estructurado disponibles en el mercado incluyen: relleno estructurado en forma de malla, tales como SULZER PACKING (disponible de Sulzer Brothers Ltd.), SUMITOMO-SULZER PACKING (disponible de Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), y TECHNOPACK (disponible de MITSUI & CO., LTD.); relleno estructurado en forma de láminas, tales como MELLAPAK (disponible de Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), TECHNOPACK (disponible de MITSUI & CO., LTD.), y MC PACK (disponible de Mitsubishi Chemical Engineering Corporation); relleno estructurado en forma de rejilla, tal como FLEXI-GRID (disponible de Koch-Glitsch); y otros rellenos estructurados, tales como GEM-PAK (disponible de Koch-Glitsch), MONTZ-PAK (disponible de Julius Montz GmbH), GOOD ROLL PACKING (disponible de Tokyo Tokushu Kanaami K. K.), HONEYCOMB PACK (disponible de NGK Insulators, Ltd.), e IMPULSE PACKING (disponible de Nagaoka International Corporation).
- 30 Ejemplos de relleno aleatorio disponibles en el mercado incluyen: anillo de Raschig, PALL RINGS (disponible de BASF Aktiengesellschaft); CASCADE MINI-RING (disponible de Mass Transfer Ltd.); IMTP (disponible de Saint-Gobain NorPro); INTALOX SADDLES (disponible de Saint-Gobain NorPro); TELLERETT (disponible de Nittetsu Chemical Engineering Ltd.); y FLEXI RINGS (disponible de JGC Corporation).
- 35 El relleno se puede emplear solo, o en combinación de dos o más del mismo. Además, el relleno se puede utilizar en combinación con las bandejas utilizadas convencionalmente.
- 40 Condiciones específicas de operación de la columna de destilación se pueden seleccionar habitualmente de una temperatura del fondo de la columna de 60 a 100°C y una presión en la parte superior de la columna de 1,33 a 26,7 kPa.
- En la presente invención, se puede utilizar un intercambiador de calor refrigerador en la parte superior de la columna unido a la columna de destilación como un condensador para condensar un vapor de ácido (met)acrílico obtenido mediante destilación. El intercambiador de calor generalmente se clasifica en un intercambiador de calor provisto en el interior de una columna y un intercambiador de calor provisto en el exterior de la columna, pero el intercambiador de calor no está particularmente limitado en la presente invención. El intercambiador de calor se puede utilizar como un condensador de gas de ventilación o como un rehervidor para calentar un líquido del fondo de la columna, adicionalmente a como el condensador, y el número de los mismos instalado no está particularmente limitado. El tipo de intercambiador de calor no está particularmente limitado, y ejemplos específicos del intercambiador de calor incluyen del tipo de placa tubular fijada verticalmente, del tipo de placa tubular fijada horizontalmente en lámina, un tipo de tubo en U, un tipo de doble tubo, un tipo en espiral, un tipo de bloque cuadrado, y un tipo de placa.
- 45 El tanque de reflujo no está particularmente limitado siempre que el tanque reciba parte o sustancialmente la totalidad del condensado que fluye en el mismo. Una temperatura del líquido en el tanque de reflujo habitualmente es de 15 a 40°C, debido a la temperatura del agua de refrigeración del condensador utilizado industrialmente. Una temperatura del líquido en el tanque de reflujo preferiblemente es baja porque el ácido (met)acrílico, que es un compuesto fácilmente polimerizable, se maneja en el tanque de reflujo. Un tiempo medio de permanencia del líquido en el tanque de reflujo
- 50
- 55

(tasa de flujo de salida del líquido/volumen de permanencia del líquido) es generalmente de 2 a 30 minutos, pero no está particularmente limitado en la presente invención.

En la presente invención, el tipo y cantidad del inhibidor de polimerización o retardador de polimerización anteriormente mencionados en el condensado en el tanque de reflujo puede estar limitada dependiendo de una aplicación del ácido (met)acrílico obtenido en la presente invención. El tipo y cantidad de los mismos no están particularmente limitados cuando la aplicación del ácido (met)acrílico obtenido en la presente invención es una materia prima para acrilato o una materia prima para acrilato de alta pureza para polímeros súper absorbentes, por ejemplo.

Cuando la aplicación del ácido (met)acrílico obtenido en la presente invención es un producto de ácido acrílico general o un producto de ácido acrílico de alta pureza por ejemplo, habitualmente se utiliza metoxihidroquinona como un inhibidor de polimerización en una concentración de 180 a 220 ppm (estándar de 200 ppm), como lo habitual. Y habitualmente se lleva a cabo siguiendo lo habitual. Además, cuando la aplicación del ácido (met)acrílico obtenido en la presente invención es un producto intermedio, la concentración del inhibidor de polimerización es habitualmente de 10 a 200 ppm para el compuesto fenol y de 5 a 100 ppm para el compuesto fenotiazina, aunque difieren dependiendo de las condiciones tal como un efecto sobre una reacción posterior.

El dispositivo utilizado para suministro del gas que contiene oxígeno al condensado no está particularmente limitado, pero el gas que contiene oxígeno preferiblemente se dispersa bien en el condensado de ácido (met)acrílico. En base a tal punto de vista, el gas que contiene oxígeno suministrado al líquido es introducido preferiblemente hacia abajo utilizando, por ejemplo: dispositivo de inyección de fluido para inyectar un fluido en partículas pequeñas, tal como un rociador que tiene orificios para inyectar el fluido sobre una superficie de un tubo a través del cual se introduce el gas que contiene oxígeno o una boquilla de pulverización, o un cuerpo poroso, tal como metales sinterizados; y un tubo de introducción para introducir el gas que contiene oxígeno al dispositivo de inyección de fluido.

Materiales para diversos dispositivos tales como diversas boquillas, un cuerpo de columna, un rehervidor, un condensador, un condensador de gas de ventilación, un tanque de reflujo, un tubo, y una bomba como un dispositivo unido en cada columna utilizada en la presente invención, se seleccionan dependiendo del compuesto fácilmente polimerizable utilizado y condiciones de temperatura. A menudo se utilizan aceros inoxidables como tales materiales, pero los materiales no están limitados a aceros inoxidables en la presente invención. Ejemplos de tales materiales incluyen SUS 304, SUS 304L, SUS 316, SUS 316L, SUS 317, SUS 317L, SUS 327, y hastelloys. Los materiales se seleccionan correspondiendo a las propiedades físicas de cada líquido desde un punto de vista de resistencia a la corrosión.

En lo sucesivo, se describirá una realización de la presente invención con referencia a los dibujos. Fig. 5 muestra un ejemplo de un dispositivo de destilación para ácido acrílico, que puede llevar a cabo la presente invención.

Tal como se muestra en la Fig. 5, el dispositivo de destilación de ácido acrílico está provisto de: un cuerpo de columna (columna de destilación) 1 para destilar ácido acrílico bruto; un condensador 20 para enfriar un vapor que contiene ácido acrílico para condensación del mismo; un tanque de reflujo 21 para recibir un condensado, condensado en el condensador 20; un condensador de gas de ventilación 25 para enfriar adicionalmente un gas enfriado en el condensador 20, para recuperar así sustancias valiosas; y un equipamiento de vacío 26 para llevar un sistema de destilación a presión reducida.

Una boquilla de extracción 2 para extraer un líquido del fondo de la columna se proporciona en la parte inferior del cuerpo de columna 1. Una boquilla de introducción 3 a través de la cual se suministra parte del líquido del fondo de la columna extraído y un tubo 11 están conectados a la boquilla de extracción 2.

Un tubo 4 para suministrar el líquido del fondo de la columna desde la boquilla de introducción 3 está conectado a la boquilla de introducción 3, y un rehervidor 5 para calentar el líquido del fondo de la columna del tubo 4 está conectado al tubo 4. Un tubo 6 para suministrar el líquido del fondo de la columna calentado está conectado al rehervidor 5, y una boquilla 7 para suministrar el líquido del fondo de la columna desde el tubo 6 al cuerpo de columna 1 está conectada al tubo 6.

Una bomba 12 para suministrar el líquido del fondo de la columna del tubo 11 está conectado al tubo 11, y un tubo 13 está conectado a la bomba 12.

Por otro lado, un tubo 19 para suministrar un gas que contiene ácido acrílico está conectado a la parte superior de la columna del cuerpo de columna 1. El condensador 20 está conectado a este tubo 19, y el tanque de reflujo 21 está conectado al condensador 20. El condensador de gas de ventilación 25 y una bomba 22 para suministrar el condensado recibido en el tanque de reflujo 21 están conectados al tanque de reflujo 21. El equipamiento de vacío 26 está conectado al condensador de gas de ventilación 25.

Un tubo 23 para retornar parte del condensado al cuerpo de columna 1 está conectado a la bomba 22. Desde el tubo 23, un tubo 24 para suministrar parte del condensado como ácido acrílico purificado y un tubo 27 para suministrar parte del condensado hacia el condensador 20 y la rama del condensador de gas de ventilación 25.

Un tubo de suministro de inhibidor de polimerización 30 para suministrar un inhibidor de polimerización a parte del condensado está conectado al tubo 27. Desde el tubo 27, un primer tubo de suministro de inhibidor de polimerización 28

para suministrar el condensado que tiene el inhibidor de la polimerización suministrado, al condensador 20 y un segundo tubo de suministro de inhibidor de polimerización 29 para suministrar el condensado que tiene el inhibidor de polimerización suministrado, a la rama del condensador de gas de ventilación 25. Además, se provee en cada uno del condensador 20 y el condensador de gas de ventilación un pulverizador para pulverizar el inhibidor de polimerización suministrado desde los tubos de suministro de inhibidor de polimerización primero y segundo 28 y 29 en cada uno de los condensadores.

Como se muestra en la Fig. 1, el tanque de reflujo 21 comprende: un cuerpo de tanque 41; una boquilla de entrada 42 para introducir el condensado desde el condensador 20 en el cuerpo de tanque 41; una boquilla de salida 43 para descargar el condensado recibido en el cuerpo de tanque 41 hacia la bomba 22; una boquilla de salida de gas 44 para descargar un componente de gas en el cuerpo de tanque 41 hacia el condensador de gas de ventilación 25; y un rociador (tubo perforado) 46 provisto en la parte inferior en el interior del cuerpo de tanque 41.

El rociador 46 es un miembro tubular que está provisto de forma sustancialmente horizontal y comprende: una pluralidad de pequeños orificios 47 abiertos en una superficie de una parte superior del rociador 46; y una compuerta de extracción de líquido 48 abierta en una superficie de la parte inferior del rociador 46. Una boquilla de introducción de gas que contiene oxígeno 45 para introducir el gas que contiene oxígeno en el rociador 46 desde el exterior del cuerpo de tanque 41 está conectado a la parte inferior del rociador 46.

Se introduce un líquido que contiene ácido acrílico bruto en el cuerpo de columna 1 para destilación, y parte del líquido del fondo de la columna circula en un orden de la boquilla de extracción 2, la boquilla de introducción 3, el tubo 4, el rehervidor 5, el tubo 6, y la boquilla 7. La otra parte del líquido del fondo de la columna se retira como un residuo a través de la boquilla de extracción 2, el tubo 11, la bomba 12, y el tubo 13.

Un destilado de la parte superior de la columna se introduce en el condensador 20 a través del tubo 19 para condensación en el condensador 20, para así formar un condensado de ácido acrílico. Por otra parte, un líquido mezclado del condensado de ácido acrílico en el tanque de reflujo 21 y el inhibidor de polimerización suministrado desde el tubo de suministro de inhibidor de polimerización 30 se pulveriza en el condensador 20 desde el pulverizador. El condensado de ácido acrílico condensado en el condensador 20 se introduce en el cuerpo de tanque 41 del tanque de reflujo 21 con el inhibidor de polimerización desde el condensador 20 a través de la boquilla de entrada 42.

Parte del condensado de ácido acrílico en el tanque de reflujo 41 se retorna a la parte superior de la columna a través de la bomba 22 y el tubo 23. Otra parte del condensado de ácido acrílico se suministra al pulverizador provisto en el interior de cada uno del condensador 20 y el condensador de gas de ventilación 25 a través del primer tubo de suministro de inhibidor de polimerización 28 y el segundo tubo de suministro de inhibidor de polimerización 29, y conectado al tubo de suministro de inhibidor de polimerización 30 a través del tubo 27. El condensado de ácido acrílico remanente se extrae como ácido acrílico purificado a través del tubo 24.

En el cuerpo de tanque 41, un gas que contiene oxígeno (aire, por ejemplo) se suministra al rociador 46 desde la boquilla de introducción de gas que contiene oxígeno 45. El gas que contiene oxígeno es inyectado desde los orificios 47 y la compuerta de extracción de líquido 48 en forma de burbujas cada una teniendo un tamaño de partícula pequeña. El condensado de ácido acrílico en el cuerpo de tanque 41 se somete a contacto gas-líquido con el gas que contiene oxígeno, evitando de este modo la polimerización del condensado de ácido acrílico. Por lo tanto, se previene la polimerización del ácido acrílico en el condensado en el tanque de reflujo 21 y aguas abajo del mismo, impidiendo de este modo la formación de un producto polimerizado en tubos o bombas en el tanque de reflujo 21 o aguas abajo del mismo.

Un gas en el cuerpo de tanque 41 se enfría en el condensador de gas de ventilación 25 mediante la boquilla de salida de gas 44. El ácido acrílico que se ha condensado con ello se retorna al tanque de reflujo 21 como un condensado, un componente de gas se extrae como una ventilación mediante el equipo de vacío 26.

En la purificación de ácido acrílico en el dispositivo de destilación mostrado en la Fig. 5, la temperatura del fondo de la columna es preferiblemente de 60 a 120°C, particularmente preferiblemente de 70 a 100°C. La presión de la parte superior de la columna es preferiblemente de 1 a 50 kPa, particularmente preferiblemente de 2 a 20 kPa.

En la presente invención, una realización para suministrar el gas que contiene oxígeno al condensado en el tanque de reflujo 21 no está limitada a la realización mostrada en la Fig. 1.

En la presente invención, un tanque de reflujo puede comprender por ejemplo como mostrado en la Fig. 2: un tubo de introducción 56, que es un miembro tubular provisto de forma sustancialmente horizontal en la parte inferior en el interior del cuerpo de tanque 41; y una pluralidad de pulverizadores 57 provistos por encima del tubo de introducción 56 para inyectar un gas en el tubo de introducción 56 en forma de burbujas finas, en lugar del rociador 46. En la presente invención, un tanque de reflujo puede comprender, como mostrado, por ejemplo, en la Fig. 3, una pluralidad de metales sinterizados 67 los cuales son cuerpos porosos para descargar un gas en el tubo de introducción 56 en forma de burbujas finas, en lugar de los pulverizadores 57.

Las realizaciones mostradas en las Figs. 2 y 3 pueden prevenir polimerización de ácido acrílico en el condensado en el tanque de reflujo 21 o aguas abajo del mismo, impidiendo de este modo la formación de un producto polimerizado en tubos o bombas en el tanque de reflujo 21 o aguas abajo del mismo como en la realización mostrada en la Fig. 1.

- 5 Además, parte de una realización preferible de la presente invención como mostrada en la Fig. 4 para el contacto efectivo entre el condensado de ácido acrílico y el gas que contiene oxígeno suministrado puede comprender además una placa deflectora 50 provista en el interior del cuerpo de tanque 41 y por encima del rociador 46 para inhibir el ascenso de burbujas inyectadas desde los orificios 47. Tal realización permite un tiempo de contacto mayor entre el condensado de ácido acrílico en el cuerpo de tanque 41 y el gas que contiene oxígeno, que es aún más efectiva para mejorar un efecto de prevenir la polimerización de ácido acrílico por el gas que contiene oxígeno.
- 10 Además, otra parte de una realización preferible de la presente invención como mostrada en la Fig. 6 para contacto más efectivo entre el condensado de ácido acrílico y el gas que contiene oxígeno suministrado puede comprender además un tubo para circulación 31 que ramifica además desde el tubo 23 y conectado al tanque de reflujo 21, para pasar de manera forzosa (circular) el condensado de ácido acrílico con la bomba 22. Tal realización incrementa la concentración del gas que contiene oxígeno en el condensado de ácido acrílico, lo cual es aún más eficaz para mejorar el efecto de
- 15 prevenir la polimerización de ácido acrílico por el gas que contiene oxígeno.

## EJEMPLOS

20 A continuación, la presente invención se describirá en mayor detalle basándose en ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos sin apartarse de la esencia de la invención. Se analizaron el ácido acrílico como una materia prima e impurezas utilizando un dispositivo de cromatografía de gases (GC14A, disponible de Shimadzu Corporation). El ácido maleico se convierte en anhídrido maleico durante el análisis de cromatografía de gases y el contenido tanto del ácido maleico como del anhídrido maleico no se puede especificar. Por lo tanto, en la siguiente descripción el contenido total del ácido maleico y el anhídrido maleico se referirá como un contenido de ácidos maleicos.

25 <Ejemplo 1>

La destilación de un líquido que contiene ácido acrílico bruto se llevó a cabo en el dispositivo de destilación mostrado en la Fig. 5 utilizando la columna de destilación de acero inoxidable SUS 316 que tiene un diámetro interior de 1.100 mm, una longitud de 20.000 mm, y 21 placas perforadas (bandejas de doble flujo) provistas en el interior del mismo como el cuerpo de columna 1. Se proporcionó una bomba en el centro del tubo 4 para suministrar un líquido del fondo de la columna al rehervidor 5. El rehervidor 5 era un intercambiador de calor del tipo de placa tubular fijada verticalmente, y el líquido del fondo de la columna fluía a través de tubos del rehervidor 5.

30

Una mezcla (líquido de alimentación) que contiene 98,5% en peso de ácido acrílico, 0,3% en peso de ácido maleico y 0,3% en peso de dímero de ácido acrílico como el líquido que contiene ácido acrílico bruto se suministró al cuerpo de columna 1 a 90°C y 1.300 kg / h. Además, se suministró un líquido preparado disolviendo 8% en peso de metoquinona y 1% en peso de fenotiazina en ácido acrílico al líquido de suministro a 60 kg/h desde un tanque de líquido que contiene inhibidor de polimerización no mostrado.

35

Se llevó a cabo una operación a una presión de la parte superior de la columna de 2,8 kPa, una temperatura del fondo de la columna de 75°C, un ratio de reflujo de 1, y una temperatura del condensado en el tanque de reflujo 21 de 27°C, para obtener así el ácido acrílico de alta pureza teniendo una pureza del 99,8% en peso o más desde la parte superior de la columna. Una cantidad del ácido acrílico extraído desde la parte superior de la columna era del 97% en peso con respecto al suministro del líquido de suministro al cuerpo de columna 1.

40

Un líquido preparado disolviendo 8% en peso de metoquinona en ácido acrílico se suministró a 3,08 kg/h desde otro depósito de líquido que contiene inhibidor de polimerización no mostrado, a través del tubo de suministro de inhibidor de polimerización 30.

45 El tanque de reflujo 21 tenía un diámetro interior de 820 mm y una longitud de 3.200 mm, y se dispuso con un rociador 46 (longitud de 2.500, diámetro de orificio de 2 mm, 25 orificios) en el interior y en la parte inferior del mismo como mostrado en la Fig. 1. El aire como un gas que contiene oxígeno se suministró al rociador 46 a 1,5 Nm<sup>3</sup>/h.

Se llevó a cabo una operación continua durante 6 meses. Durante la operación, la bomba 22 unida al tanque de reflujo 21 logró una operación continua.

50 <Ejemplo 2>

Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que se utilizó un tubo de introducción provisto con pulverizadores (1/8MJRP015PTFE, disponible de H. Ikeuchi & Co., Ltd.) en 5 posiciones como mostrado en la Fig. 2 en lugar del rociador 46. Se llevó a cabo una operación continua durante 6 meses. Durante la operación, la bomba 22 logró una operación continua.

## &lt;Ejemplo 3&gt;

Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron metales sinterizados (FUJIPLATE, disponibles de FUJI FILTER MGF. CO., LTD.) que tienen poros de 5µm, tal como mostrado en la Fig. 3 en lugar de los pulverizadores. Se llevó a cabo una operación continua durante 6 meses. Durante la operación, la bomba 22 logró una operación continua.

## &lt;Ejemplos Comparativos 1 a 3&gt;

Se paró el suministro del gas que contiene oxígeno al tanque de reflujo 21 en los Ejemplos 1 a 3. 3 días después de la parada, la bomba 22 se detuvo por sobrecarga. Una inspección de la bomba 22 confirmó un producto polimerizado entre un eje y una junta mecánica.

## 10 &lt;Ejemplo 4&gt;

Se suministró una materia prima para destilación a 1.300 kg/h a una columna de destilación de acero inoxidable (SUS 316) que tiene un diámetro interior de 1.100 mm, una longitud de 20.000 mm, relleno aleatorio (IMTP, disponible de Saint-Gobain NorPro) relleno con 8 m en el interior de la misma, y 9 placas perforadas (bandejas de doble flujo) provistas en el fondo de la misma, como el cuerpo de columna 1. Un monómero acrílico bruto usado como una materia prima para destilación fue una mezcla que consiste en 98,5% en peso de ácido acrílico, 0,3% en peso de ácido maleico, 0,276% en peso de dímero de ácido acrílico, 0,02% en peso de furfural, y 0,004% en peso de benzaldehído.

Antes de suministrar la mezcla a la columna de destilación, con respecto a la mezcla, se mezclaron 1.650 ppm en peso de hidrazina monohidrato, 40 ppm en peso de dibutilditiocarbamato de cobre, 40 ppm en peso de acrilato de cobre, y 300 ppm en peso de hidroquinona con la mezcla. El acrilato de cobre utilizado se preparó disolviendo carbonato cúprico en ácido acrílico, y los compuestos y la mezcla se realizó a 20°C durante 30 minutos.

Se llevó a cabo una operación a una presión de la parte superior de la columna de 10,1 kPa, una temperatura del fondo de la columna de 95°C, un ratio de reflujo de 1, y una temperatura del condensado en el tanque de reflujo 21 de 27°C, para obtener así el ácido acrílico de alta pureza teniendo una pureza del 99,5% en peso o más y 1 pp en peso o menos de cada uno de furfural y benzaldehído desde la parte superior de la columna. Una cantidad del ácido acrílico extraído desde la parte superior de la columna era del 95 % en peso con respecto al suministro de la mezcla al cuerpo de columna 1.

El tanque de reflujo 21 y el rociador 46 fueron los mismos que los del Ejemplo 1, y se suministró aire como un gas que contiene oxígeno al rociador 46 a 2 Nm<sup>3</sup>/h. Además, se añadió de manera continua metoquinona a través del tubo de suministro de inhibidor de polimerización 30, de manera que una concentración de metoquinona en el líquido de ácido acrílico en el tanque de reflujo 21 estaba dentro de un rango de 180 a 220 ppm en peso.

Se llevó a cabo una operación continua durante 6 meses. Durante la operación, la bomba 22 logró una operación continua.

## &lt;Ejemplo 5&gt;

Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que las del Ejemplo 4, excepto que se utilizó un tubo de introducción provisto con pulverizadores en 5 posiciones como mostrado en la Fig. 2 en lugar del rociador. Se llevó a cabo una operación continua durante 6 meses. Durante la operación, la bomba 22 logró una operación continua.

## &lt;Ejemplo 6&gt;

Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que en el Ejemplo 5, excepto que se utilizaron metales sinterizados que tienen poros de 3 µm, tal como mostrado en la Fig. 3 en lugar de los pulverizadores. Se llevó a cabo una operación continua durante 6 meses. Durante la operación, la bomba 22 logró una operación continua.

## &lt;Ejemplos Comparativos 4 a 6&gt;

Se paró el suministro del gas que contiene oxígeno al tanque de reflujo 21 en los Ejemplos 4 a 6. Varios días después de la parada, la bomba 22 se detuvo por sobrecarga. Una inspección de la bomba 22 confirmó un producto polimerizado entre un eje y una junta mecánica.

## 45 &lt;Ejemplo 7&gt;

Se llevó a cabo una operación en las mismas condiciones que las del Ejemplo 4, excepto que se mezclaron 2.200 ppm en peso de n-dodecilmercaptano como un eliminador de aldehído con la mezcla, en lugar del monohidrato de hidrazina en el Ejemplo 4 con respecto a la mezcla, y se suministró un líquido que contiene ácido acrílico bruto obtenido pasando la mezcla a través de una columna rellena con una resina de intercambio catiónico de ácido sulfónico (DIAION PK-216H, una marca comercial de Mitsubishi Chemical Corporation) a la columna de destilación en el Ejemplo 4.

Se llevó a cabo una operación continua durante 6 meses. Durante la operación, la bomba 22 logró una operación continua.

Aplicabilidad Industrial:

5 Un método para purificar ácido (met)acrílico de la presente invención es capaz de prevenir la formación de un producto polimerizado a partir del condensado de ácido (met)acrílico de alta pureza obtenido y prevenir la obstrucción de una línea de producción o funcionamiento anormal de un dispositivo de producción o purificación debido al producto polimerizado, permitiendo así la producción estable de ácido (met)acrílico de alta pureza durante un largo período de tiempo.

10 Además, la presente invención: resuelve los problemas de sobrecarga en una bomba unida al tanque de reflujo de la columna de destilación debido al producto polimerizado y dificultades en la operación continua durante un largo período de tiempo cuando se obtiene ácido (met)acrílico que tiene una pureza del 90% o más mediante destilación de ácido (met)acrílico bruto obtenido mediante oxidación catalítica en fase vapor; y permite la producción estable de ácido (met)acrílico de alta pureza durante un largo período de tiempo, incluso si se demandara un producto que tiene una mayor pureza en un futuro. Por lo tanto, la presente invención tiene un valor industrial significativo.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para purificar ácido (met)acrílico, que comprende las etapas de:  
destilar un líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto, el cual comprende ácido acrílico o ácido metacrílico, para  
5 obtener un condensado de ácido (met)acrílico que tiene una pureza de ácido (met)acrílico del 90% o más mediante un dispositivo de destilación provisto con un tanque de reflujo; y  
suministrar un gas que contiene oxígeno, el cual contiene oxígeno, al condensado de ácido (met)acrílico en el tanque de reflujo para recibir el condensado de ácido (met)acrílico.
2. El método para purificar ácido (met)acrílico según la reivindicación 1, donde el líquido que contiene ácido (met)acrílico  
10 bruto se obtiene mediante un proceso de oxidación catalítica en fase vapor.
3. El método para purificar ácido (met)acrílico según la reivindicación 1 o 2, donde el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se destila utilizando una columna de destilación en la etapa de destilación.
- 15 4. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el condensado obtenido en la etapa de destilación tiene una pureza de ácido (met)acrílico del 95% o más.
5. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el gas que  
20 contiene oxígeno es un gas único de oxígeno o aire, o un gas mixto del gas único y uno o más gases seleccionados del grupo que consiste de los siguientes gases (1) a (4).
- (1) nitrógeno
  - (2) gas de escape del proceso
  - (3) aire (excepto cuando el gas único es aire)
  - (4) dióxido de carbono
- 25 6. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, el cual comprende además la etapa de añadir un inhibidor de polimerización al condensado de ácido (met)acrílico.
7. El método para purificar ácido (met)acrílico según la reivindicación 6, donde el inhibidor de polimerización es uno o  
30 más compuestos seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilato de cobre, un ditiocarbamato de cobre, un compuesto fenol, y un compuesto fenotiazina.
8. El método para purificar ácido (met)acrílico según la reivindicación 7, donde el ditiocarbamato de cobre es uno  
35 seleccionado del grupo que consiste en dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dipropilditiocarbamato de cobre, dibutilditiocarbamato de cobre, etilenditiocarbamato de cobre, tetrametilenditiocarbamato de cobre, pentametilenditiocarbamato de cobre, hexametilenditiocarbamato de cobre, y oxidietilenditiocarbamato de cobre.
9. El método para purificar ácido (met)acrílico según la reivindicación 7 u 8, donde el (met)acrilato de cobre se prepara  
40 disolviendo uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en polvo de cobre, carbonato cúprico, hidróxido cuproso, hidróxido cúprico, y acetato de cobre en ácido acrílico.
10. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el líquido que  
45 contiene ácido (met)acrílico bruto además contiene un compuesto hidrazina.

11. El método para purificar ácido (met)acrílico según la reivindicación 10, donde el compuesto hidrazina es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrazina, hidrato de hidrazina, fenilhidrazina, sulfato de hidrazina, y cloruro de hidrazina.
- 5 12. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el líquido que contiene ácido (met)acrílico además contiene un mercaptano.
13. El método para purificar ácido (met)acrílico según la reivindicación 12, donde el mercaptano es uno seleccionado del grupo que consiste en n-butil mercaptano, n-octil mercaptano, y n-dodecil mercaptano.
- 10 14. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se destila en la presencia de un compuesto fenol en la etapa de destilación.
- 15 15. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se destila en la presencia de un compuesto fenotiazina en la etapa de destilación.
16. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se destila en la presencia de (met)acrilato de cobre en la etapa de destilación.
- 20 17. El método para purificar ácido (met)acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el líquido que contiene ácido (met)acrílico bruto se destila en la presencia de un ditiocarbamato de cobre en la etapa de destilación.

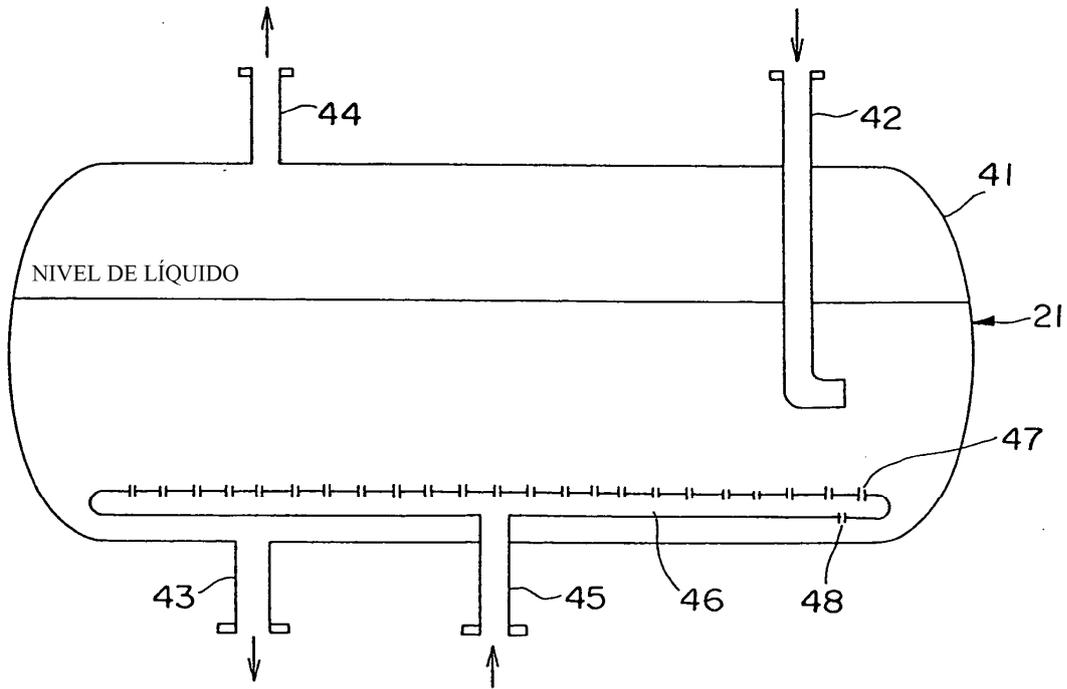


Fig. 1

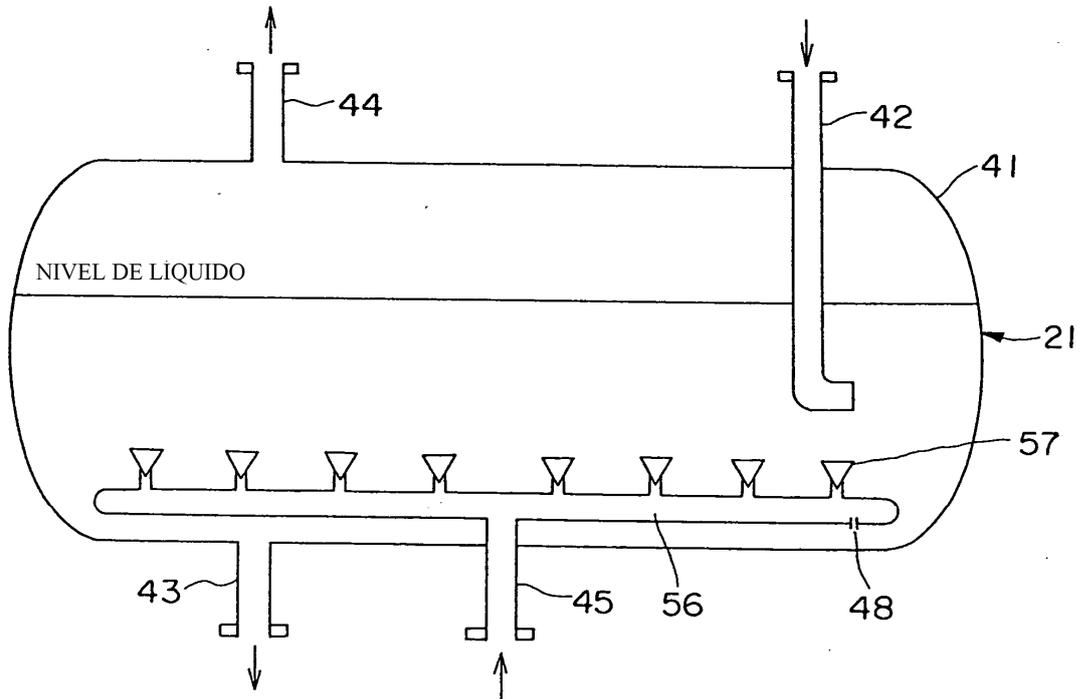


Fig. 2

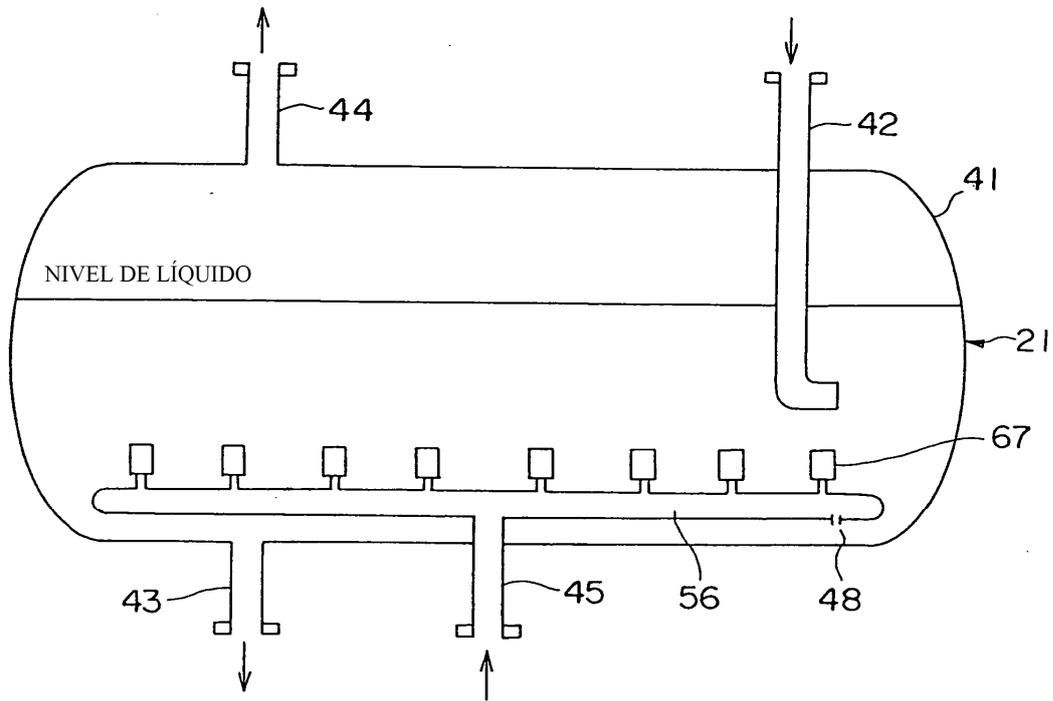


Fig. 3

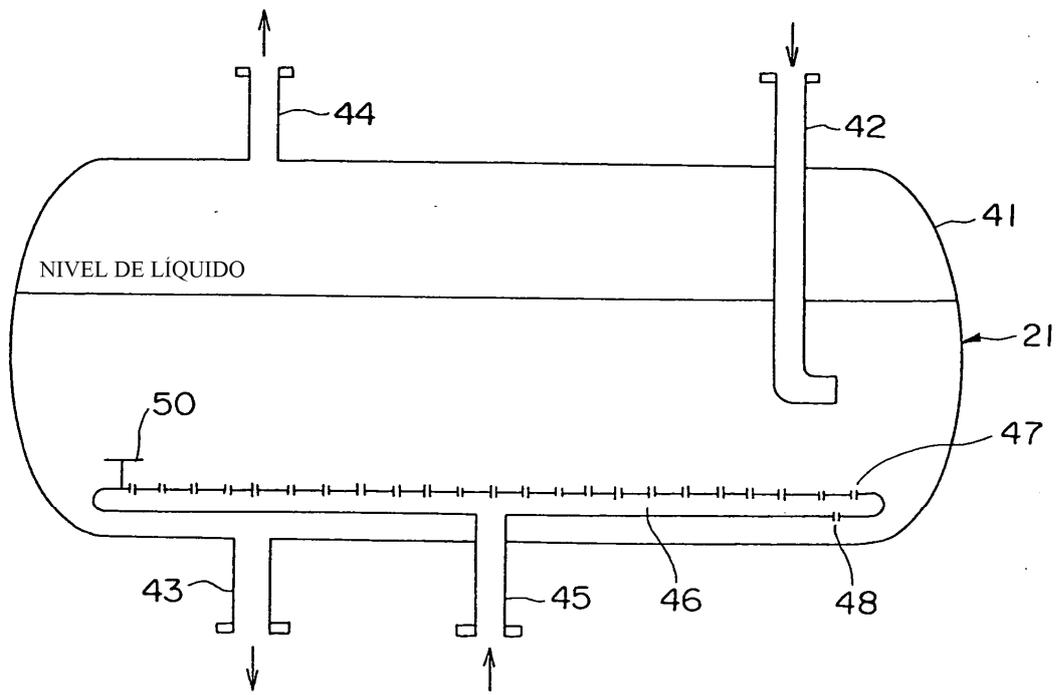


Fig. 4

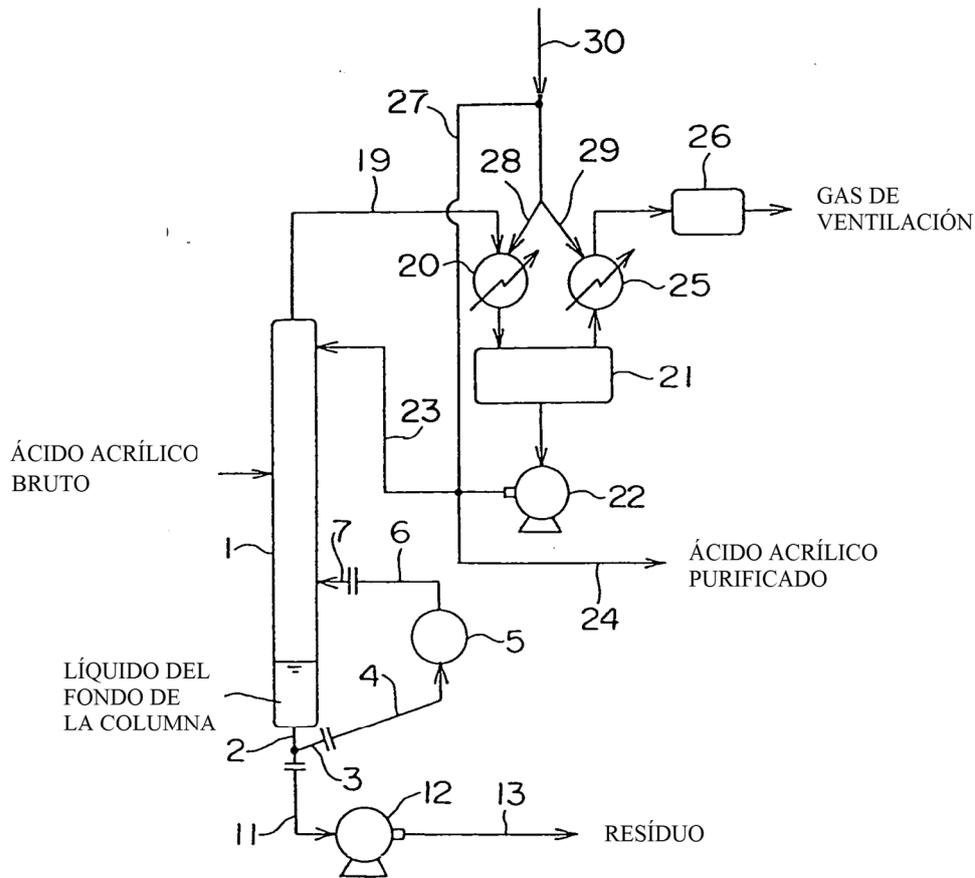


Fig. 5

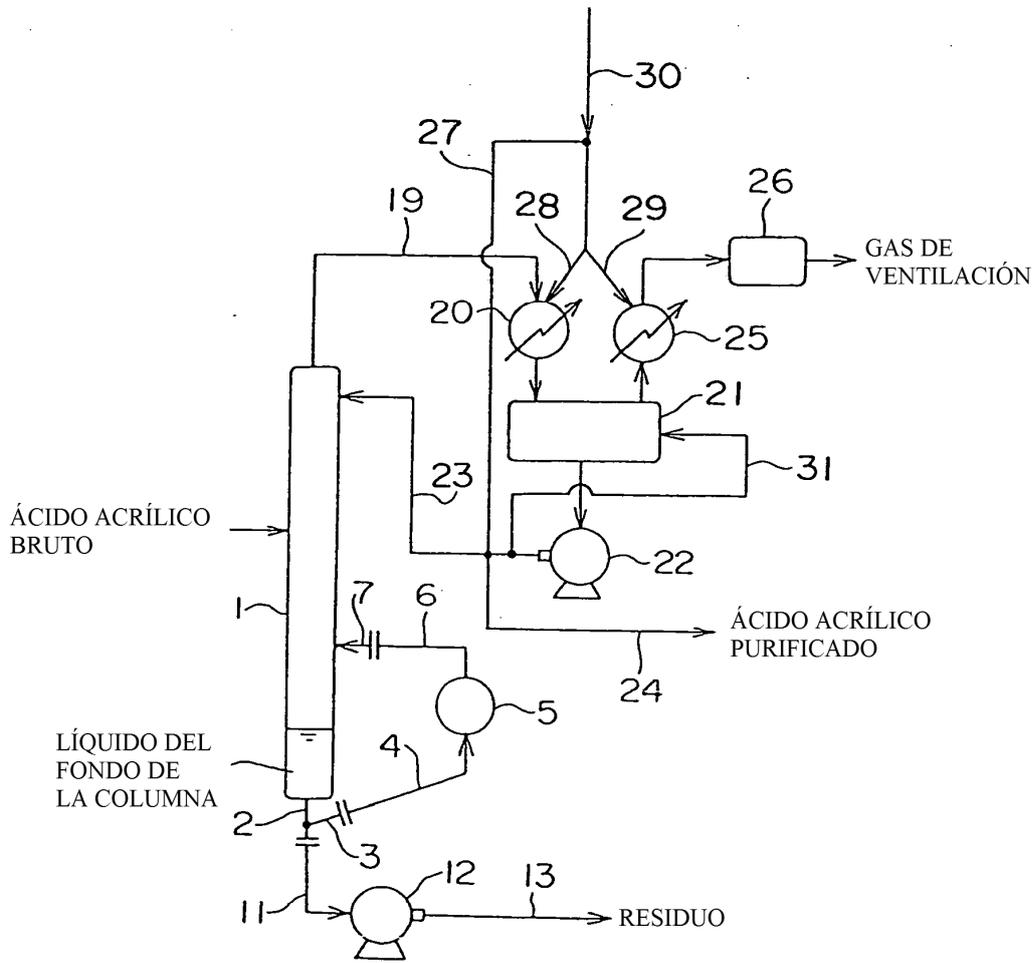


Fig. 6