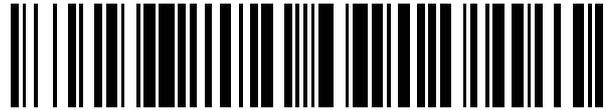


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 921**

51 Int. Cl.:

C07C 57/045 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)
C07C 57/07 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2007** E 07010479 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018** EP 1995232

54 Título: **Uso de composiciones de alimentación en la preparación de ácido metacrílico mediante oxidación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2018

73 Titular/es:
**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:
BALDUF, TORSTEN, DR.

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 659 921 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

Uso de composiciones de alimentación en la preparación de ácido metacrílico mediante oxidación

5 La invención se refiere en general a un procedimiento para la producción de al menos un producto de oxidación de C₄, a un producto de oxidación de C₄ obtenible de él, a un aparato para la producción de al menos un producto de oxidación de C₄, a un procedimiento llevado a cabo en el aparato, a ácido metacrílico, a metacrilato de metilo y a un procedimiento para su producción, a un éster de metacrilato y a un procedimiento para su producción, a un polímero que comprende al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato y un procedimiento para su producción, a una composición que comprende al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, un éster de metacrilato y un polímero que comprende al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato, a productos químicos, y al uso de al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, un éster de metacrilato, un polímero que comprende al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato, y de una composición que comprende al menos uno de estos productos químicos.

15 El ácido metacrílico (MAA) y el poliácido metacrílico (PMAA) son productos industriales importantes con aplicaciones en, por ejemplo, agentes espesantes, agentes de suspensión, floculantes y resinas, entre otras aplicaciones. Sin embargo, una proporción significativa del MAA producido industrialmente se usa en la producción de sus ésteres, en particular de metacrilato de metilo y polimetacrilato de metilo.

20 El metacrilato de metilo (MMA) es un producto industrial valioso con una producción a nivel mundial actual estimada de 3,3 millones de toneladas métricas por año. Se usa principalmente en la producción de plásticos acrílicos de polimetacrilato de metilo (PMMA). Los materiales de PMMA tienen una transparencia, una estabilidad al desgaste y una resistencia al rayado elevadas, así como son fácilmente moldeables, ligeros, y tienen una elevada resistencia a la rotura. Entre otras aplicaciones, se usan en sistemas de automóviles y de transporte, en óptica y comunicaciones, en tecnología médica, y en construcción e iluminación.

25 Otras aplicaciones importantes del metacrilato de metilo se encuentran en la producción de copolímeros tales como el copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS), que se usa como modificador para PVC; en pinturas y barnices, tales como revestimientos a base de agua, por ejemplo pintura doméstica de látex; en adhesivos; y más recientemente, en láminas que mantienen la luz uniformemente dispersa en pantallas de LCD de ordenador y de TV, por ejemplo en pantallas planas, y en lentes de contacto. El metacrilato de metilo se usa también en la preparación de moldes de órganos anatómicos mediante la técnica de corrosión, tales como arterias coronarias del corazón.

30 Los derivados de ésteres de metacrilato especiales, por ejemplo de alcoholes alquílicos y arílicos, hidroxialcoholes, polietilenglicoles, derivados de amonio cuaternario, y aminoalcoholes, entre otros, tienen aplicaciones, por ejemplo, en lentes de contacto, revestimientos, suministro de fármacos, liberación controlada de sustancias activas, adhesivos, lubricantes, mejoradores del flujo, agentes de compatibilidad para mezclas de polímeros, agentes ligantes, envasado de alimentos, lacas, y compuestos protectores del chasis libres de PVC para la fabricación de automóviles.

40 En la técnica se conocen diversos procedimientos para preparar metacrilato de metilo, tales como los basados en la hidrólisis de acrilonitrilo, o en la reacción de acetileno, monóxido de carbono y un alcohol en presencia de un complejo carbonílico de níquel. También se aplica una ruta de cianohidrina de acetona (ACH), con acetona y cianuro de hidrógeno como materias primas. Una desventaja de estas rutas es la toxicidad extremadamente elevada del níquel carbonilo y de la cianohidrina de acetona. Una ruta alternativa es la esterificación de ácido metacrílico con metanol.

45 También se conocen los denominados procedimientos de oxiesterificación, por ejemplo a partir de los documentos US 4.060.545, US 4.014.925, US 3.925.463, US 3.758.551, US 5.670.702, US 6.107.515, en los que la oxidación de propileno, isobutileno, acroleína o metacroleína, y la esterificación del producto oxidado en un acrilato o un metacrilato tiene lugar en el mismo reactor.

50 Según un procedimiento industrial ampliamente usado para la preparación de ácido metacrílico, el isobutileno o alcohol *terc*-butílico (TBA) se oxida en catalizadores adecuados, primero a metacroleína, y entonces posteriormente a ácido metacrílico. La metacroleína o el ácido metacrílico se esterifica entonces con metanol; en el caso de metacroleína en la reacción de oxiesterificación, para formar el metacrilato deseado. El isobutileno usado en este procedimiento se obtiene a menudo disociando el metil *terc*-butil éter (MTBE) para proporcionar principalmente isobutileno y metanol, junto con productos secundarios que incluyen éter dimetílico y TBA, así como MTBE sin reaccionar. El isobutileno también se puede obtener disociando etil *terc*-butil éter (ETBE) para dar principalmente isobutileno y etanol, junto con productos secundarios. Desde hace mucho tiempo se sabe, por ejemplo del documento EP 0068785 A1, que la presencia de productos secundarios en la fracción isobutilénica de bajo punto de ebullición es problemática para reacciones subsiguientes del isobutileno, en particular en la oxidación a ácido metacrílico. Por lo tanto, la fracción isobutilénica se debe purificar generalmente eliminando los productos secundarios, así como metanol o etanol, antes de que se pueda someter a oxidación a ácido metacrílico. Tal

purificación generalmente consume tiempo y es cara, requiriendo un número de etapas de purificación. De este modo, sería ventajoso ser capaces de reducir el grado de purificación de isobutileno que se va a oxidar a metacroleína y/o a ácido metacrílico, sin los efectos perjudiciales sobre la reacción de oxidación o sobre el rendimiento del producto o productos de oxidación de isobutileno.

- 5 El documento US 4.652.673 describe que la presencia de isobutileno o TBA en la fase de metacroleína en la oxidación en fase de vapor de metacroleína sobre catalizadores específicos aumenta el rendimiento de ácido metacrílico. Sin embargo, este documento no dice nada sobre la presencia de MTBE, ETBE o TBA en una fase de isobutileno que se va a oxidar a metacroleína. El documento US 4.012.449 describe un procedimiento para oxidar isobutileno y/o alcohol butílico terciario con oxígeno en presencia de un catalizador específico para producir metacroleína.

10 Un objeto de la presente invención fue así superar los problemas asociados con la técnica anterior.

Un objeto particular fue proporcionar un procedimiento mejorado y más económico para la preparación de ácido metacrílico y metacrilato de metilo. También se deseó evitar el uso de sustancias químicas muy tóxicas en la producción de metacrilato de metilo.

- 15 Un objeto particular de la invención fue reducir el esfuerzo de purificación requerido para isobutileno antes de su oxidación, en particular para isobutileno obtenido de la disociación de MTBE, a la vez que se mantienen rendimientos económicamente ventajosos de metacroleína y/o de ácido metacrílico.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método y un aparato para un uso más eficiente de metanol en la producción de ácido metacrílico y metacrilato de metilo.

- 20 Una contribución a la solución de al menos uno de los problemas anteriores se obtiene mediante la materia objeto de las reivindicaciones que forman la categoría. Las subreivindicaciones dependientes de las reivindicaciones que forman la categoría describen realizaciones preferidas según la invención.

Una contribución a resolver los objetos anteriores se obtiene mediante un procedimiento según la presente invención para la producción de al menos un producto de oxidación de C₄, que comprende las etapas de:

- 25 a) proporcionar una composición de alimentación que comprende isobutileno como un compuesto de alimentación principal, y al menos un compuesto de alimentación adicional seleccionado de alcohol *terc*-butílico, metil *terc*-butil éter, etil *terc*-butil éter;

b) someter la composición de alimentación a una zona de reacción catalítica que comprende al menos una etapa de oxidación, y obtener una fase de reacción que comprende al menos un producto de oxidación de C₄,

- 30 en el que la composición de alimentación comprende dicho compuesto de alimentación principal y dicho al menos un compuesto de alimentación adicional en una cantidad en un intervalo de 0,0005 a 5% en peso, basado en el peso total de los compuestos de alimentación en la composición de alimentación,

y la composición de alimentación proporcionada en la etapa a) se obtiene disociando metil *terc*-butil éter o etil *terc*-butil éter.

- 35 La composición de alimentación también puede comprender metanol como compuesto de alimentación. La composición de alimentación puede comprender uno, dos, tres, cuatro, o todos los compuestos de alimentación mencionados, pero preferiblemente comprende dos, tres o cuatro compuestos de alimentación seleccionados de isobutileno, alcohol *terc*-butílico, metil *terc*-butil éter, etil *terc*-butil éter, y metanol, en el que se prefiere según la invención una composición de alimentación que comprende isobutileno y alcohol *terc*-butílico, o isobutileno y metil *terc*-butil éter, o isobutileno, metanol y alcohol *terc*-butílico, o isobutileno, metanol y metil *terc*-butil éter, o isobutileno y etil *terc*-butil éter, o una composición de alimentación que comprende alcohol *terc*-butílico y metil *terc*-butil éter, o alcohol *terc*-butílico, metanol y metil *terc*-butil éter, o alcohol *terc*-butílico y etil *terc*-butil éter. En una realización, se prefiere que la composición de alimentación comprenda además menos de 70% en moles, preferiblemente menos de 60% en moles, preferiblemente menos de 50% en moles, más preferiblemente menos de 40% en moles, incluso más preferiblemente menos de 30% en moles, aún más preferiblemente menos de 20% en moles, más preferiblemente menos de 10% en moles de metacroleína, basado en los hidrocarburos en la composición de alimentación. En otra realización, se prefiere que la composición de alimentación no comprenda metacroleína.

- 50 En la etapa b), la composición de alimentación comprende isobutileno como compuesto de alimentación principal, y al menos uno de los otros compuestos de alimentación como compuesto de alimentación adicional. El al menos un compuesto de alimentación adicional está comprendido en un intervalo de 0,0005 a 10% en peso, preferiblemente de 0,0008 a 8% en peso, más preferiblemente de 0,001 a 7% en peso, aún más preferiblemente de 0,001 a 6% en peso, más preferiblemente de 0,001 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,005 a 4% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, incluso más preferiblemente de 0,1 a 2,7% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 2,5% en peso, basado en el peso total de los compuestos de alimentación en la composición de alimentación.

En un aspecto del procedimiento según la invención, se prefiere que, en la etapa b), la composición de alimentación tenga isobutileno como compuesto de alimentación principal, y un contenido no menor que 5 ppm, preferiblemente no menor que 6 ppm, preferiblemente no menor que 7 ppm, preferiblemente no menor que 8 ppm, más preferiblemente no menor que 9 ppm, y aún más preferiblemente no menor que 10 ppm de al menos uno de los compuestos de alimentación adicionales.

En el procedimiento según la invención, la composición de alimentación proporcionada en la etapa a) se obtiene disociando MTBE o ETBE. MTBE se usa ampliamente como materia prima para isobutileno, y la disociación de MTBE es bien conocida en la técnica. La disociación de ETBE se puede lograr de la misma manera que para MTBE. De este modo, la disociación de MTBE o TBE puede ocurrir mediante cualquier medio adecuado que sea conocido por la persona experta. Los catalizadores y condiciones de reacción adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1149814 A1, WO 04/018393 A1, WO 04/052809 A1; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A4, p. 488; V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, agosto de 1981, p. 101-106; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A16, p. 543-550; A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Editions Technip, Paris, 1989, p. 213 et seq.; documentos US 5.336.841, US 4.570.026, y referencias citadas allí. Las descripciones de estas referencias se incorporan aquí como referencia, y forman parte de la descripción de la presente invención.

Los dos productos principales de la disociación de MTBE son isobutileno y metanol. Los dos productos principales de la disociación de ETBE son isobutileno y etanol. Otros componentes que también están presentes a menudo en la fase de disociación que resulta de la disociación de MTBE son, entre otros, éter dimetilico, alcohol *terc*-butílico, metil *sec*-butil éter (MSBE), y MTBE sin reaccionar. Otros componentes presentes en la fase de disociación que resulta de la disociación de ETBE pueden ser éter dietílico, alcohol *terc*-butílico, etil *sec*-butil éter (ESBE), y ETBE sin reaccionar.

En un aspecto del procedimiento según la invención, la fase de disociación se puede proporcionar directamente como composición de alimentación sin purificación. En un aspecto preferido del procedimiento según la invención, la fase de disociación obtenida a partir de una reacción de disociación de MTBE o ETBE se somete a al menos una de una separación al menos parcial y/o una purificación antes de ser usada como composición de alimentación. Los procedimientos de purificación y separación adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1149814 A1, WO 04/018393 A1 y WO 04/052809 A1. En un aspecto preferido adicional del procedimiento según la invención, al menos una parte, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 92%, más preferiblemente al menos 95%, aún más preferiblemente al menos 97%, incluso más preferiblemente al menos 98%, más preferiblemente al menos 99% del metanol o etanol obtenido en la reacción de disociación, se separa de la fase de disociación para formar una fase de metanol o una fase de etanol y una fase de disociación agotada, que no posee metanol o etanol. La fase de disociación agotada, que comprende isobutileno como componente principal, se puede purificar opcionalmente y se puede proporcionar como composición de alimentación. Los métodos de separación y purificación adecuados son conocidos por la persona experta en la técnica, y preferiblemente comprenden al menos uno de destilación, extracción, adsorción, absorción, separación de fases, separación por membrana, cromatografía, o lavado, preferiblemente al menos uno de destilación y extracción, preferiblemente al menos una destilación y al menos una extracción. Se prefiere que, en esta etapa del procedimiento, al menos uno de metanol, MTBE, MSBE, etanol, ESBE y ETBE, se separe al menos parcialmente de la fase de isobutileno. MTBE y ETBE separados se pueden purificar opcionalmente y reciclar al menos parcialmente a la reacción de disociación. La fase metanólica separada se puede purificar opcionalmente y se puede eliminar, o se puede reciclar a una etapa posterior del procedimiento, por ejemplo una etapa de esterificación posterior en la que reacciona con ácido metacrílico para formar metacrilato de metilo.

Si el compuesto de alimentación en la composición de alimentación va a comprender TBA, éste se puede obtener comercialmente, se puede preparar a partir de isobutileno y agua, por ejemplo a partir de una fuente de isobutileno como se describe más arriba, o como alternativa, se puede obtener a partir de una producción de óxido de propeno vía hidroperoxidación, como se describe en los documentos US 5424458, US 5436376, US 5274138, Ullmans encyclopedia, 5ª Edición, Vol. A4, p.492, y referencias citadas allí.

Cualquiera o todos los compuestos de alimentación se pueden purificar opcionalmente mediante técnicas adecuadas conocidas por la persona experta, tales como las mencionadas anteriormente, antes de ser proporcionados a la composición de alimentación. Una ventaja particular de la presente invención es que es posible un menor grado de purificación de la composición de alimentación, dando como resultado ahorros de energía y tiempo.

A la composición de alimentación se añade preferiblemente una fuente de oxígeno, fuente la cual no está limitada, y puede ser cualquier fuente adecuada de oxígeno (O₂), tal como peróxido, oxígeno molecular, o gas enriquecido con oxígeno o que comprende oxígeno, por lo que se prefiere aire como fuente de oxígeno, por razones económicas. Una fuente de O₂ se entiende aquí que es cualquier compuesto o composición que comprenda o libere O₂. La cantidad de oxígeno molecular proporcionada como O₂ o como fuente de O₂ es preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 10 moles de O₂ por mol de isobutileno y/o TBA, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 5 moles de O₂ por mol de isobutileno y/o TBA, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles de O₂ por mol de isobutileno y/o TBA, más preferiblemente

de alrededor de 1 a alrededor de 2 moles O₂ por mol de isobutileno y/o TBA. También se puede añadir a la composición de alimentación agua y/o vapor de agua (vapor). Si se añade agua y/o vapor de agua a la composición de alimentación, se prefiere que se añada a la composición de alimentación de alrededor de 1 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 15 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 10 moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 8 moles de agua y/o vapor de agua, por mol de isobutileno y/o TBA. La relación molar de isobutileno:oxígeno como O₂ o equivalente de O₂:agua y/o vapor de agua al comienzo de la etapa b) es preferiblemente alrededor de 1:2:1. Puede no ser preferido comprender agua y/o vapor de agua en la composición de alimentación al comienzo de la etapa b) en el grado en el que TBA está comprendido en ella. Se prefiere además que se añada al menos un diluyente a la composición de alimentación, diluyente el cual puede comprender disolvente inorgánico u orgánico o un gas, preferiblemente al menos un gas diluyente que sea inerte en las condiciones de reacción, preferiblemente seleccionado de nitrógeno, argón, dióxido de carbono y monóxido de carbono, con lo que se prefiere como gas diluyente nitrógeno gaseoso y/o dióxido de carbono, preferiblemente dióxido de carbono reciclado desde una unidad de combustión, preferiblemente una unidad de combustión catalítica o térmica.

Según el procedimiento según la invención, en la etapa b), la composición de alimentación se somete preferiblemente a oxidación para obtener una fase de reacción que comprende al menos un producto de oxidación de C₄. La oxidación es preferiblemente una oxidación catalítica, preferiblemente una oxidación catalítica en fase gaseosa. Las condiciones de reacción adecuadas para la oxidación catalítica en fase gaseosa son, por ejemplo, temperaturas de alrededor de 250°C a alrededor de 450°C, preferiblemente de 250°C a alrededor de 390°C, y presiones de alrededor de 1 atm a alrededor de 5 atm. La velocidad espacial puede variar de alrededor de 100 a alrededor de 6000 h⁻¹ (NTP), y preferiblemente de alrededor de 500 a alrededor de 3000 h⁻¹. La oxidación, por ejemplo la oxidación catalítica en fase gaseosa, de alimentaciones de C₄, tales como isobutileno a metacroleína y/o ácido metacrílico, así como los catalizadores para ella, son bien conocidos en la bibliografía, por ejemplo a partir de los documentos US 5.248.819, US 5.231.226, US 5.276.178, US 6.596.901 B1, US 4.652.673, US 6.498.270, US 5.198.579, US 5.583.084.

El al menos un producto de oxidación formado en la zona de reacción catalítica en la etapa b) es al menos uno de metacroleína y ácido metacrílico. Si la composición de alimentación comprende metanol, también se puede formar metacrilato de metilo en la zona de reacción catalítica.

En una realización preferida del procedimiento según la invención, la oxidación en la etapa b) tiene lugar en una única etapa de oxidación. Si el procedimiento según la invención comprende una única etapa de oxidación en la etapa b), se prefiere que la fase de oxidación resultante comprenda ácido metacrílico como componente principal.

En otra realización preferida del procedimiento según la invención, la oxidación en la etapa b) tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación distintas, preferiblemente en dos etapas de oxidación distintas. Estas al menos dos etapas de oxidación pueden ser etapas de oxidación en una misma área de la zona de reacción catalítica; por ejemplo, si la zona de reacción catalítica está en forma de uno o más reactores, una primera etapa de oxidación puede estar en una primera área de oxidación en un reactor, y una etapa de oxidación adicional puede estar en un área de oxidación adicional aguas abajo de la primera área de oxidación en el mismo reactor; o una primera etapa de oxidación puede estar en un primer reactor, y una etapa de oxidación adicional puede estar en un reactor adicional. Se prefiere que la primera etapa de oxidación y la etapa de oxidación adicional estén a diferentes temperaturas, y preferiblemente que la primera etapa de oxidación y la etapa de oxidación adicional estén separadas por un área intermedia a una temperatura diferente de aquella de las etapas de oxidación primera y adicional.

Es posible además que una o ambas de las etapas de oxidación sean etapas de oxidación en fase gaseosa o en fase líquida. También es posible que una etapa de oxidación sea una etapa de oxidación en fase gaseosa, y la otra etapa de oxidación sea una etapa de oxidación en fase líquida. En un aspecto preferido del procedimiento según la invención, las etapas de oxidación primera y segunda son etapas de oxidación en fase gaseosa. En otro aspecto preferido del procedimiento según la invención, la primera etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase gaseosa, y la segunda etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase líquida.

En una realización del procedimiento según la invención, en la que la oxidación tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación distintas, es posible que tenga lugar una etapa de paralización entre al menos dos de las al menos dos etapas de oxidación distintas. Esta etapa de paralización es preferiblemente una etapa de paralización que permite la separación de metacroleína. Esta realización puede ser particularmente preferida si una segunda etapa de oxidación o etapa de oxidación adicional es una etapa de oxidación en fase líquida, o si una segunda etapa de oxidación o etapa de oxidación adicional se va a combinar con una etapa de reacción adicional, por ejemplo para formar una etapa de oxidación-esterificación en fase líquida combinada. La paralización de este tipo se puede llevar a cabo por cualquier método adecuado conocido por la persona experta. Los métodos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento DE 3441207 A1 y en el documento JP 60087241.

En un aspecto preferido del procedimiento según la invención que comprende una oxidación de dos etapas, en una primera etapa de oxidación la cantidad de O₂ proporcionada es preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 5 moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 2 moles O₂ por mol de isobutileno y/o TBA, y

una cantidad preferida de agua y/o vapor de agua está en el intervalo de 0 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de 0 a alrededor de 10 moles, más preferiblemente de 0 a alrededor de 5 moles H₂O por mol de isobutileno y/o TBA, con lo que se prefiere una relación molar de O₂:isobutileno y/o TBA:agua y/o vapor de agua de alrededor de 2:1:0, si se proporciona principalmente TBA como materia prima de C₄ en la composición de alimentación, y de alrededor de 2:1:1 si se proporciona principalmente isobutileno como materia prima de C₄ en la composición de alimentación. En una segunda etapa de oxidación, la cantidad de O₂ proporcionada es preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 5 moles, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 3 moles de O₂ por mol de isobutileno y/o TBA; y una cantidad preferida de agua y/o vapor de agua está en el intervalo de alrededor de 1 a alrededor de 20 moles, preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 10 moles, más preferiblemente de alrededor de 2 a alrededor de 8 moles, aún más preferiblemente de alrededor de 4 a alrededor de 5 moles de H₂O por mol de isobutileno y/o TBA, con lo que una relación molar preferida de O₂:isobutileno y/o TBA:agua y/o vapor de agua en una segunda etapa de oxidación está en el intervalo de alrededor de 2:1:2-6, preferiblemente en el intervalo de alrededor de 2:1:3-5, basado en el número de moles de isobutileno y/o TBA proporcionados en la composición de alimentación en la primera etapa de oxidación.

Si la oxidación tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación distintas en el procedimiento según la invención, la composición de alimentación se proporciona preferiblemente antes de la primera etapa de oxidación. En esta realización del procedimiento según la invención, la composición de alimentación se somete a la primera etapa de oxidación para formar una primera fase de oxidación de C₄ de la primera etapa de oxidación. La primera fase de oxidación de C₄ es paralizada opcionalmente y después se somete a al menos una etapa de oxidación adicional, preferiblemente a una segunda etapa de oxidación.

En el procedimiento según la invención, cuando la oxidación tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación distintas, se prefiere que el producto principal en la fase de oxidación de C₄ de la primera etapa de oxidación sea metacroleína, y que el producto principal en una fase de oxidación de C₄ adicional de una etapa de oxidación adicional sea ácido metacrílico. La presencia en la composición de alimentación de al menos dos compuestos de alimentación, seleccionados de isobutileno, TBA, ETBE y MTBE, da como resultado un rendimiento de ácido metacrílico que está incrementado en comparación con el rendimiento esperado de ácido metacrílico si la misma reacción se lleva a cabo en isobutileno o TBA en ausencia de al menos uno de los compuestos de alimentación adicionales. La presencia de metanol en la composición de alimentación da como resultado un rendimiento de ácido metacrílico comparablemente ligeramente reducido, que se compensa por la formación de metacrilato de metilo. Esto puede ser ventajoso si el ácido metacrílico se destina a la conversión en metacrilato de metilo.

El procedimiento según la invención comprende preferiblemente además la etapa de

c) tratar el al menos un producto de oxidación de C₄.

En la etapa c) del procedimiento según la invención, la fase de oxidación se somete preferiblemente a al menos una de paralización y/o purificación para separar metacroleína y/o ácido metacrílico, y para eliminar compuestos sin reaccionar de la composición de alimentación y/o productos secundarios indeseados que surgen de la reacción o reacciones en la zona de reacción catalítica. La paralización se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de paralización adecuado conocido por la persona experta, como se describe por ejemplo en los documentos Offenlegungsschrift DE 2136396, EP 297445 A2, EP 297788 A2, JP 01193240, JP 01242547, JP 01006233, US 2001/0007043 A1, US 6.596.901 B1, US 4.956.493, US 4.618.709 B1, US 5.248.819, cuyas descripciones respecto a la paralización de ácidos acrílico y metacrílico se incorporan aquí y forman parte de la presente descripción. Los agentes de paralización preferidos son agua y disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, o mezclas de al menos dos de ellos, con lo que los disolventes orgánicos preferidos tienen una presión de vapor relativamente baja en las condiciones de paralización, tales como heptano, tolueno o xileno. La purificación se puede llevar a cabo por cualquier medio de purificación adecuado conocido por la persona experta, tal como mediante destilación, cristalización, extracción, absorción o precipitación, preferiblemente mediante cristalización. Tales técnicas de purificación son bien conocidas en la técnica, por ejemplo en los documentos DE 10039025 A1, US 2003/0175159, DE 10036881 A1, EP 297445 A2, JP 01193240, JP 01242547, JP 01006233, US 6.596.901 B1, US 6.646.161 B1, US 5.248.819, US 4.618.709 B1, y referencias citadas allí. Se hace aquí explícitamente referencia a estas descripciones referidas a la purificación, y pueden formar parte de la descripción de la presente invención.

Se prefiere que la metacroleína sin reaccionar se separe en una etapa de paralización y/o en una etapa de purificación. La metacroleína separada se puede reciclar a la zona de reacción catalítica, con lo que si la zona de reacción catalítica comprende más de una etapa de oxidación, la metacroleína separada se recicla preferiblemente a una etapa de oxidación adicional, preferiblemente a la segunda etapa de oxidación de una zona de reacción catalítica que comprende dos etapas de oxidación. De esta manera, la metacroleína separada se puede someter adicionalmente a oxidación, conduciendo de ese modo a una mayor eficiencia del procedimiento global, y a mayores rendimientos de ácido metacrílico.

El ácido metacrílico producido según el procedimiento según la invención se puede recoger al menos parcialmente, o se puede conducir a reacciones o procedimientos adicionales. Preferiblemente se añade al menos un inhibidor de la polimerización al ácido metacrílico. De este modo, la manipulación del ácido metacrílico en al menos una etapa

del procedimiento, en particular en cualquier etapa del procedimiento que tenga lugar a temperatura incrementada, tiene lugar preferiblemente en presencia de un inhibidor de la polimerización.

Según la invención, es posible que cualquiera o ambas de las etapas a) y b) se produzcan al menos parcialmente en fase líquida y/o en la fase gaseosa. De este modo, es posible que ambas etapas se produzcan al menos parcialmente en fase líquida, que ambas etapas se produzcan al menos parcialmente en la fase gaseosa, o que al menos una etapa se produzca al menos parcialmente en la fase líquida y la otra etapa se produzca al menos parcialmente en la fase gaseosa. En un aspecto preferido de la invención, tanto la etapa a) como la b) se producen al menos parcialmente en la fase gaseosa. Según el procedimiento según la invención, se prefiere particularmente que al menos la etapa b) se produzca al menos parcialmente en la fase gaseosa. En una realización del procedimiento según la invención, en la que en la etapa b) la oxidación tiene lugar en dos etapas de oxidación distintas, es posible que una o ambas de las etapas de oxidación sean etapas de oxidación en fase gaseosa o en fase líquida. También es posible que una etapa de oxidación sea una etapa de oxidación en fase gaseosa, y la otra etapa de oxidación sea una etapa de oxidación en fase líquida. En un aspecto preferido del procedimiento según la invención, las etapas de oxidación primera y segunda son etapas de oxidación en fase gaseosa. En otro aspecto preferido del procedimiento según la invención, la primera etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase gaseosa, y la segunda etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase líquida. Si la segunda etapa de oxidación es una etapa de oxidación en fase líquida, también es posible que esta segunda etapa de oxidación se combine en una etapa combinada de oxidación-esterificación en fase líquida.

Si la etapa b) se produce al menos parcialmente en la fase gaseosa, se prefiere o es incluso necesario que se lleve a cabo una etapa de paralización como se describe anteriormente, antes de la purificación de la fase de oxidación.

La invención también se refiere a un aparato para la producción de al menos un producto de oxidación de C₄, preferiblemente para la producción de ácido metacrílico, que comprende:

- α) al menos dos suministros de alimentación; en comunicación fluida con
- β) una zona de reacción catalítica;
- γ) al menos una unidad de control para controlar los al menos dos suministros de alimentación.

Los al menos dos suministros de alimentación pueden ser cualesquiera medios adecuados para suministrar una composición de alimentación a la zona de reacción catalítica, por ejemplo un depósito, una tubería, un conducto, una manguera, o similar. Los al menos dos suministros de alimentación deberían ser preferiblemente resistentes a temperatura y/o presión elevadas y/o disminuidas, preferiblemente resistentes a al menos a temperaturas y presiones como se describe anteriormente para una reacción de oxidación preferida. Se prefiere particularmente una buena resistencia a la temperatura y/o presión si una o más de las reacciones que debería tener lugar en el aparato es una reacción en fase gaseosa. Los al menos dos suministros de alimentación son preferiblemente además no reactivos con ninguno de los componentes de la composición de alimentación, ni con ningún otro componente tal como oxígeno o un equivalente de oxígeno, agua y/o vapor de agua, diluyente, que se pueda añadir a la composición de alimentación, como se menciona anteriormente en relación con el procedimiento según la invención. Cualquier suministro que esté destinado a suministrar una composición en fase gaseosa se mantiene preferiblemente a una temperatura por encima de la temperatura del punto de rocío del gas a suministrar. Esto se puede lograr, por ejemplo, calentando o aislando térmicamente el suministro.

En una realización preferida del aparato según la presente invención, al menos un suministro de alimentación está preferiblemente en comunicación fluida con una unidad de disociación de MTBE y/o ETBE (etil *terc*-butil éter). La expresión "en comunicación fluida" se entiende aquí que significa que al menos un suministro está conectado a la unidad de disociación, de manera que un fluido, que puede ser al menos uno de un líquido, un gas, un vapor, un fluido supercrítico, o cualquier otro fluido, puede fluir desde el suministro hacia la unidad de disociación, o desde la unidad de disociación al suministro. Las unidades de disociación para MTBE y ETBE son bien conocidas en la técnica, y forman parte del conocimiento general de la persona experta, como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A4, p. 488; V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, agosto de 1981, p. 101-106; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A16, p. 543-550; A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Editions Technip, Paris, 1989, p. 213 et seq.; documentos US 5.336.841, US 4.570.026, y referencias citadas allí.

En el aparato según la invención, se prefiere que al menos dos suministros de alimentación sean al menos dos de

- α1) un suministro para metil *terc*-butil éter y/o etil *terc*-butil éter, preferiblemente para metil *terc*-butil éter;
 - α2) un suministro para isobutileno; y
 - α3) un suministro para alcohol *terc*-butílico.
- También puede estar comprendido un suministro para metanol. También es concebible que al menos un suministro

de alimentación sea un suministro para al menos dos compuestos de alimentación, por ejemplo un suministro para al menos dos compuestos de alimentación presentes en el efluente de un disociador de MTBE o ETBE, tal como, por ejemplo, isobutileno y metanol, isobutileno y MTBE o ETBE, o isobutileno, metanol y MTBE.

5 También es posible que cualquiera o que todos los suministros estén en comunicación fluida con una unidad de disociación de MTBE y/o ETBE. En el aparato según la invención pueden estar comprendidas además una o más unidades de purificación, aguas abajo de, y en comunicación fluida con, la zona de reacción catalítica, por ejemplo entre una unidad de disociación de MTBE y al menos un suministro, y/o entre al menos un suministro y la unidad de control. El aparato según la invención puede comprender una unidad de purificación para cada compuesto de alimentación. Al menos una unidad de purificación es preferiblemente una unidad de purificación para isobutileno. 10 Las unidades de purificación adecuadas son conocidas para la persona experta en la técnica, y preferiblemente comprenden al menos uno de un extractor, un cristizador, una columna, un dispositivo de destilación, un dispositivo de rectificación, una membrana, un dispositivo de pervaporación, una unidad de adsorción, una unidad de absorción, y un dispositivo de lavado, preferiblemente al menos un dispositivo de destilación y/o un extractor.

15 Si el metanol o el etanol se va a separar del efluente de un disociador de MTBE o ETBE, respectivamente, tal disociador está preferiblemente en comunicación fluida con al menos una primera unidad de separación para la separación de metanol o etanol del efluente del disociador. La unidad de separación puede comprender cualquier medio adecuado y conocido por la persona experta para separar metanol o etanol de los otros componentes comprendidos en este efluente. Los ejemplos de medios adecuados son un extractor, un cristizador, una columna, un dispositivo de destilación, un dispositivo de rectificación, una membrana, un dispositivo de pervaporación, un 20 dispositivo de separación de fases, un dispositivo de absorción, un dispositivo de adsorción, y un dispositivo de lavado.

También es posible que se añadan uno o más compuestos de alimentación a la composición de alimentación, separadamente del efluente procedente de una unidad de disociación de MTBE y/o ETBE, ya sea como fuente principal, o como fuente suplementaria, del compuesto de alimentación respectivo en la composición de 25 alimentación. Por ejemplo, si se van a añadir alcohol *terc*-butílico y/o isobutileno separadamente de esta manera, según la invención se prefiere que el suministro para el alcohol *terc*-butílico esté en comunicación fluida con un evaporador de alcohol *terc*-butílico, y/o que el suministro para isobutileno esté en comunicación fluida con un evaporador de isobutileno. Tal montaje da como resultado una operación particularmente favorable del aparato, que permite por ejemplo una respuesta flexible a cambiar la disponibilidad de las materias primas.

30 En el aparato según la invención, la zona de reacción catalítica comprende preferiblemente al menos un área de oxidación. El al menos un área de oxidación es preferiblemente al menos un área de oxidación adecuada para llevar a cabo la oxidación de isobutileno y/o TBA hasta al menos uno de metacroleína y ácido metacrílico, que comprende preferiblemente al menos un catalizador de oxidación. La al menos un área de oxidación puede ser, por ejemplo, un reactor de múltiples tubos, tal como un reactor de tubo y cubierta, un reactor de platos, o un reactor de lecho 35 fluidizado, con lo que se prefiere un reactor de múltiples tubos, preferiblemente un reactor de múltiples tubos empaquetado con catalizador de oxidación. Tales reactores están comercialmente disponibles, por ejemplo de MAN DWE GmbH, Deggendorfer Werft, Alemania, o de Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI Corporation desde el 01 de julio de 2007), Japón, y forman parte del conocimiento general de la persona experta en la técnica.

40 En una realización preferida del aparato según la invención, la zona de reacción catalítica comprende un área de oxidación, preferiblemente una unidad de oxidación, preferiblemente un reactor de oxidación, con lo que se prefiere que esta área de oxidación comprenda al menos un catalizador, preferiblemente un catalizador capaz de oxidar al menos uno de isobutileno y TBA hasta al menos uno de metacroleína y ácido metacrílico, preferiblemente hasta ácido metacrílico.

45 En otra realización preferida del aparato según la invención, la zona de reacción catalítica, preferiblemente la al menos una unidad de oxidación, comprende al menos una primera área de oxidación y un área de oxidación adicional, preferiblemente una primera área de oxidación y una segunda área de oxidación. La primera área de oxidación y el área de oxidación adicional, preferiblemente la primera área de oxidación y la segunda área de oxidación, pueden ser áreas de oxidación diferentes en un único reactor, o cada una puede estar en un reactor respectivo distinto, estando todos los reactores en comunicación fluida entre sí. En una realización en la que la zona de reacción catalítica está en forma de un reactor, una primera etapa de oxidación está preferiblemente en una 50 primera área de oxidación en un reactor, y una etapa de oxidación adicional está entonces en un área de oxidación adicional, aguas abajo de la primera área de oxidación en el mismo reactor. En un aspecto preferido, el reactor es un reactor de múltiples tubos como se describe anteriormente. En este caso, se prefiere que se proporcione al menos un catalizador de oxidación, preferiblemente al menos dos catalizadores de oxidación, preferiblemente en una forma de tipo estratificado, preferiblemente de manera que una primera etapa de oxidación aparece en al menos una capa de catalizador aguas arriba, y una etapa de oxidación adicional en al menos una capa de catalizador adicional aguas 55 abajo de la misma. Las capas de catalizadores en el mismo tubo pueden estar directamente adyacentes entre sí. También es posible que al menos una capa de catalizador esté separada de al menos alguna otra capa de catalizador por al menos un área intermedia, por ejemplo al menos un área de mezclado o al menos un área de transición, por ejemplo al menos un área de transición entre un área con un cierto número de tubos y un área con un número diferente de tubos, o por medio de capas de, por ejemplo, materiales de empaquetamiento o agentes de

suspensión, que son inertes en las condiciones de reacción. Si, en un procedimiento en el que la primera oxidación y una oxidación adicional se producen en fase gaseosa, la primera área de oxidación y el área de oxidación adicional están en reactores distintos, se prefiere que todos los reactores sean reactores de múltiples tubos. Por otro lado, si al menos un reactor es un reactor en fase líquida, por ejemplo un reactor de oxiesterificación en fase líquida, este reactor no es preferiblemente un reactor de múltiples tubos.

Adicionalmente, se prefiere que la primera área de oxidación y el área o áreas de oxidación adicionales estén a temperaturas diferentes. Se prefiere además que la primera área de oxidación y las áreas de oxidación adicionales, en particular si están a diferentes temperaturas unas con respecto a las otras, estén separadas por un área intermedia que está a una temperatura diferente a aquella de cualquiera de las áreas de oxidación primera y adicional.

En el aparato según la invención, se prefiere que, si el aparato comprende una primera área de oxidación y un área de oxidación adicional, la primera área de oxidación comprenda un primer catalizador de oxidación, y el área de oxidación adicional comprenda un catalizador de oxidación adicional, con lo que el área de oxidación adicional es preferiblemente una segunda área de oxidación, y el catalizador de oxidación adicional es preferiblemente un segundo catalizador de oxidación. El primer catalizador de oxidación es preferiblemente un catalizador para la oxidación de isobutileno a metacroleína, y el catalizador de oxidación adicional, preferiblemente el segundo catalizador de oxidación, es preferiblemente un catalizador para la oxidación de metacroleína a ácido metacrílico. Los catalizadores primero y adicional no están particularmente limitados, y son preferiblemente catalizadores sólidos adecuados para la oxidación preferida respectivamente, preferiblemente catalizadores de óxidos metálicos mixtos. Tales catalizadores son bien conocidos en la técnica, por ejemplo como se describe en los documentos JP 58059934, JP 55045617, EP 0005769, EP 1350566 A2, EP 0450596 A2, EP 0456837 A1, WO 2001/098247 A2, EP 0630879 A1, US 2002/0198406 A1, EP 911313 A1, US 5.602.280, EP 145469, US 5.218.146, US 4.365.087, US 5.077.434, US 5.231.226 o US 2003/0004374 A1, US 6.498.270 B1, US 5.198.579, EP 1595600 A1, EP 1052016 A2, US 5.583.084, y referencias citadas allí, cuya descripción referida a catalizadores de oxidación se incorpora aquí como referencia y forma parte de la descripción de la presente invención. Si están comprendidos un primer catalizador de oxidación y un catalizador de oxidación adicional, preferiblemente están dispuestos en al menos un área de oxidación como se describe anteriormente.

Si el aparato según la invención comprende un primer reactor de oxidación y al menos un reactor de oxidación adicional como se describe anteriormente, es posible que se proporcione una unidad de paralización aguas abajo de un primer reactor de oxidación y aguas arriba de al menos un reactor de oxidación adicional, preferiblemente entre los reactores de oxidación primero y segundo. Esta unidad de paralización sirve preferiblemente para transferir al menos parte de la fase de reacción formada en el primer reactor de oxidación a una fase líquida, así como preferiblemente para separar al menos parcialmente metacroleína. Se prefiere una unidad de paralización entre el primer reactor de oxidación y al menos un reactor de oxidación adicional si el primer reactor de oxidación es un reactor de fase gaseosa y el al menos un reactor adicional es un reactor de fase líquida. Las unidades de paralización adecuadas para uso en el aparato son preferiblemente aquellas como se describe, por ejemplo, en las referencias citadas anteriormente en relación con una etapa del procedimiento de paralización.

En un aspecto preferido del aparato de la presente invención, al menos un suministro para al menos una fuente de O₂, preferiblemente al menos un suministro para aire, y al menos un suministro para agua y/o vapor, están en comunicación fluida con al menos uno de la zona de reacción catalítica, la al menos una unidad de control y un área del aparato que puede estar aguas arriba de la al menos una unidad de control, pero que está preferiblemente aguas abajo de al menos una unidad de control y aguas arriba de la zona de reacción catalítica. Según la invención, se prefiere que el al menos un suministro para al menos una fuente de O₂, y el al menos un suministro para agua y/o vapor, proporcionan respectivamente al menos una fuente de O₂ y agua y/o vapor, directamente a la zona de reacción catalítica. Si la zona de reacción catalítica comprende al menos una primera área de oxidación y un área de oxidación adicional, el aparato comprende preferiblemente al menos un suministro para al menos una fuente de O₂ y al menos un suministro para agua y/o vapor para cada área de oxidación. El aparato puede comprender además un suministro para un diluyente, tal como nitrógeno, argón y/o dióxido de carbono, preferiblemente nitrógeno o dióxido de carbono, preferiblemente un gas de reciclaje que comprende dióxido de carbono procedente de una unidad de combustión catalítica (CCU) o una unidad de combustión térmica (TCU), preferiblemente procedente de una unidad de combustión catalítica.

El aparato según la invención comprende opcionalmente al menos una unidad de purificación en comunicación fluida con la zona de reacción catalítica. La al menos una unidad de purificación es preferiblemente adecuada para la purificación de ácido metacrílico, preferiblemente para la separación de ácido metacrílico de agua y/o ácido tereftálico (TPA), y preferiblemente comprende al menos uno de un destilador, un absorbedor, un cristizador, un extractor, un dispositivo de lavado, y una columna. Se prefiere particularmente que la al menos una unidad de purificación comprenda al menos un cristizador y/o al menos un absorbedor, preferiblemente al menos un absorbedor y al menos un cristizador. Es posible que al menos una primera unidad de purificación comprenda más de una etapa de purificación. La metacroleína sin reaccionar se puede separar aquí, y, si se desea, se puede conducir nuevamente a la zona de reacción catalítica para una reacción posterior. Si la unidad de purificación comprende al menos una primera etapa de purificación y una etapa de purificación adicional, se prefiere que la metacroleína sin reaccionar se separe al menos parcialmente en una primera etapa de purificación. Las unidades de

purificación adecuadas se describen en las referencias mencionadas anteriormente en relación con una etapa del procedimiento para la purificación de ácido metacrílico.

5 En una realización preferida del aparato según la invención, al menos una unidad de paralización está comprendida entre y en comunicación fluida con la zona de reacción catalítica y la unidad de purificación. Se prefiere que el ácido metacrílico presente en la fase de oxidación que abandona la zona de reacción catalítica se condense en la unidad de paralización, para formar una disolución que comprende ácido metacrílico como producto de oxidación principal. La metacroleína sin reaccionar también se puede separar en la unidad de paralización, y, si se desea, se puede conducir nuevamente a la zona de reacción catalítica para una reacción posterior. Las unidades de paralización adecuadas para uso en el aparato se describen, por ejemplo, en las referencias citadas anteriormente en relación con una etapa del procedimiento de paralización y una etapa de paralización intermedia.

10 El aparato según la invención comprende al menos una unidad de control para controlar los al menos dos suministros de alimentación. La al menos una unidad de control puede ser cualquier unidad de control conocida por la persona experta y que sea adecuada para regular el flujo y/o la cantidad de al menos un compuesto de alimentación, preferiblemente de todos los compuestos de alimentación, preferiblemente de al menos un compuesto de alimentación en forma gaseosa o de vapor, en uno o más de los al menos dos suministros de alimentación. La unidad de control sirve preferiblemente para regular el flujo, por ejemplo el caudal, y/o la constitución de la composición de alimentación antes de la entrada en la zona de reacción catalítica. Los ejemplos de unidades de control adecuadas son válvulas, reguladores, mezcladores, llaves, conductos, tuberías y similares.

15 La invención también se refiere a un procedimiento como se describe anteriormente, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo en un aparato como se describe anteriormente.

La invención también se refiere a ácido metacrílico obtenible mediante un procedimiento como se describe anteriormente.

20 La fase de oxidación generalmente opcional pero algunas veces necesariamente paralizada y/o purificada, que comprende al menos un producto de oxidación, preferiblemente ácido metacrílico, como se describe anteriormente, se puede someter opcionalmente a esterificación en una etapa posterior del procedimiento.

25 La invención también se refiere así a un procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo, que comprende las etapas de:

30 a) proporcionar una composición de alimentación que comprende isobutileno como compuesto de alimentación principal y al menos un compuesto de alimentación adicional seleccionado de alcohol *terc*-butílico, metil *terc*-butil éter, etil *terc*-butil éter, y que comprende además metanol;

b) someter la composición de alimentación a una zona de reacción catalítica que comprende al menos una etapa de oxidación, y obtener una fase de reacción que comprende al menos un producto de oxidación de C₄ seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico;

c) someter a esterificación la fase de reacción obtenida en b).

35 El medio para llevar a cabo la esterificación en la etapa c) no está particularmente limitado. La esterificación se puede llevar a cabo, por ejemplo, como se describe en los documentos US 6.469.202, JP 1249743, EP 1254887 A1, US 4.748.268, US 4.474.981 o US 4.464.229, cuyas descripciones relativas a la esterificación de ácidos acrílico y metacrílico se incorporan aquí y forman parte de la presente descripción.

40 También se proporciona metanol a la etapa de esterificación. El metanol que se proporciona a la etapa de esterificación se puede obtener comercialmente, o se puede reciclar, por ejemplo desde un procedimiento de disociación de MTBE como se describe anteriormente, o a partir de la propia esterificación. El metanol se purifica opcionalmente antes de ser proporcionado a la esterificación.

45 Se prefiere que la esterificación de la etapa c) sea una esterificación en fase líquida. Si la segunda etapa de oxidación en la zona de reacción catalítica en la etapa b) del procedimiento según la invención para la preparación de ácido metacrílico como se describe anteriormente es una etapa de oxidación en fase líquida, también es posible que esta segunda etapa de oxidación se combine con la etapa ii) en una etapa combinada de oxidación-esterificación en fase líquida.

La invención también se refiere a un aparato para preparar metacrilato de metilo, que comprende el aparato según la invención para la producción de un producto de oxidación de C₄, en comunicación fluida con

50 δ) una unidad de esterificación.

La unidad de esterificación no está particularmente limitada, y puede ser cualquier unidad adecuada para la esterificación para formar metacrilato de metilo. Preferiblemente es adecuada para la esterificación en fase líquida. La unidad de esterificación comprende preferiblemente un catalizador de la esterificación, que puede ser un catalizador heterogéneo u homogéneo, tal como un catalizador del estado sólido o un catalizador líquido, y es

preferiblemente una resina de intercambio iónico ácida, tal como las descritas en los documentos US 6.469.292, JP 1249743, EP 1254887 A1, o comercialmente disponible con los nombres comerciales Amberlyst® (Rohm and Haas Corp.), Dowex®, (Dow Corp.) o Leweritit® (Lanxess AG), o un ácido capaz de catalizar la esterificación, tal como ácido sulfúrico, H₂SO₄.

- 5 En el aparato descrito anteriormente, se prefiere que la unidad de esterificación esté en comunicación fluida con
 ε) un suministro para metanol.

10 El suministro para metanol puede comprender al menos uno de un suministro para metanol obtenido de la disociación de MTBE, y un suministro para metanol obtenido a partir de otra fuente, tal como metanol reciclado sin reaccionar procedente de la propia reacción de esterificación, o de una reacción diferente, o metanol obtenido
 15 comercialmente. El suministro para metanol puede proporcionar el metanol al aparato aguas arriba de o directamente en la unidad de esterificación. Cuando el metanol se obtiene de la disociación de MTBE y/o como metanol reciclado procedente de la esterificación o de otra reacción, el aparato comprende preferiblemente además una unidad de purificación de metanol entre la fuente de metanol y la unidad de esterificación, por ejemplo al menos uno de un dispositivo de destilación, un dispositivo de lavado, un dispositivo de extracción, o una columna, en el que se prefiere al menos un dispositivo de destilación. En el documento EP 1254887 A1 se describe un ejemplo de una unidad de purificación para metanol.

20 El aparato puede comprender además una unidad de purificación aguas abajo de la unidad de esterificación, preferiblemente una unidad de purificación para la purificación de metacrilato de metilo. Las unidades de purificación adecuadas son conocidas por la persona experta en la técnica, y preferiblemente comprenden al menos un dispositivo de destilación, un cristizador, un extractor, una columna o un dispositivo de lavado, más preferiblemente al menos un dispositivo de destilación. Esta unidad de purificación debería permitir la purificación al menos parcial de metacrilato de metilo y la separación al menos parcial de productos secundarios, por ejemplo impurezas que surgen de la esterificación, metanol y/o ácido metacrílico sin reaccionar. Los reactivos sin reaccionar se pueden recoger opcionalmente, o se pueden reciclar a una etapa del procedimiento, por ejemplo en la reacción de
 25 esterificación, opcionalmente después de ser sometidos a purificación.

En una realización preferida del procedimiento según la invención para la preparación de metacrilato de metilo, dicho procedimiento se lleva a cabo en un aparato según la invención.

La invención también se refiere a metacrilato de metilo obtenible según un procedimiento según la invención.

30 La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un éster de metacrilato con la fórmula [CH₂=C(CH₃)C(=O)O]_n-R, comprendiendo el procedimiento las etapas de

α1 preparar ácido metacrílico según un procedimiento según la presente invención; o

α2 preparar metacrilato de metilo según un procedimiento según la presente invención; y

α3 hacer reaccionar el ácido metacrílico obtenido en la etapa α1, o el metacrilato de metilo obtenido en la etapa α2, con un alcohol de fórmula R(OH)_m,

35 en las que n y m representan un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3 y

40 R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, e hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, que comprenden heteroátomos, por ejemplo alquilos, hidroxialquilos, aminoalquilos, otros restos que comprenden nitrógeno y/u oxígeno, glicoles, dioles, trioles, bisfenoles, restos de ácidos grasos, en los que R representa preferiblemente butilo, en particular n-butilo, isobutilo, hidroxietilo, preferiblemente 2-hidroxietilo, e hidroxipropilo, preferiblemente 2-hidroxipropilo o 3-hidroxipropilo, etilo, 2-etilhexilo, isodecilo, ciclohexilo, isobornilo, bencilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, estearilo, dimetilaminoetilo, dimetilaminopropilo, 2-terc-butilaminoetilo, etiltriglicol, tetrahidrofurfurilo, butildiglicol, metoxipolietilenglicol-350, metoxipolietilenglicol 500,
 45 metoxipolietilenglicol 750, metoxipolietilenglicol 1000, metoxipolietilenglicol 2000, metoxipolietilenglicol 5000, alilo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol 200, polietilenglicol 400, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, diuretano, bisfenol A etoxilado, bisfenol A etoxilado, por ejemplo con 10 unidades de óxido de etileno, trimetilolpropano, un alcohol graso de C₁₆-C₁₈ etoxilado, tal como, por ejemplo, con 25 unidades de óxido de etileno, 2-trimetilamonio etilo.

50 Los derivados de éster de metacrilato se pueden preparar en la etapa α3 a partir de metacrilato de metilo por métodos conocidos por la persona experta, por ejemplo mediante transesterificación. Como alternativa, estos derivados se pueden preparar en la etapa α3 mediante esterificación de ácido metacrílico según la invención con el alcohol respectivo. En una preparación posible adicional de los derivados de hidroxiéster, el ácido metacrílico según la invención se hace reaccionar en una reacción de apertura de anillo con un anillo correspondiente que comprende
 55 oxígeno, por ejemplo un epóxido, en particular óxido de etileno u óxido de propileno.

La invención también se refiere a un éster de metacrilato con la fórmula $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$, en la que n y R son como se definen anteriormente. Los ésteres de metacrilato preferidos son metacrilatos de alquilo, en particular metacrilatos de butilo, en particular metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, derivados de metacrilato de hidroxísteres, por ejemplo metacrilato de hidroxietilo, preferiblemente metacrilato de 2-hidroxietilo, y metacrilato de hidroxipropilo, preferiblemente metacrilato de 2-hidroxipropilo o metacrilato de 3-hidroxipropilo, y especial ésteres de metacrilato de metacrilato de etilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo, metacrilato de etiltriglicol, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de metoxipolietilenglicol-350, metacrilato de metoxipolietilenglicol 500, metacrilato de metoxipolietilenglicol 750, metacrilato de metoxipolietilenglicol 1000, metacrilato de metoxipolietilenglicol 2000, metacrilato de metoxipolietilenglicol 5000, metacrilato de alilo, un éster metacrílico de un alcohol graso de $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ etoxilado (tal como, por ejemplo, con 25 moles de EO), cloruro de metacrilato de 2-trimetilamonio etilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol 200, dimetacrilato de polietilenglicol 400, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de diuretano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (opcionalmente con, por ejemplo, 10 EO), trimetacrilato de trimetilopropano,.

La invención se refiere además a un procedimiento para producir un polímero, que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster metacrílico con fórmula $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}]_n\text{-R}$, en la que n y R son como se definen anteriormente, que comprende las etapas de:

A1. preparar al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y al menos un éster de metacrilato según un procedimiento según la invención,

A2. polimerizar

A2a. al menos uno del ácido metacrílico, del metacrilato de metilo y del al menos un éster de metacrilato obtenido en la etapa A1, y

A2b. opcionalmente al menos un comonómero que es copolimerizable con al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y al menos un éster de metacrilato obtenido en la etapa A1.

La polimerización no está particularmente limitada, y se puede llevar a cabo por cualquier método conocido por la persona experta y que parezca adecuado, por ejemplo como se describe en los documentos US 5.292.797, US 4.562.234, US 5.773.505, US 5.612.417, US 4.952.455, US 4.948.668, US 4.239.671. Los métodos de polimerización preferidos son polimerización radicalica, iniciada mediante iniciadores que se descomponen en radicales en las condiciones de polimerización, con lo que la polimerización es preferiblemente una polimerización en disolución o en emulsión, preferiblemente una polimerización en disolución acuosa.

Los ejemplos de comonómeros son acrilamidas y metacrilamidas, ésteres de ácido acrílico y otros ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo o acrilato de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo o metacrilato de butilo, así como acetatos tales como acetato de vinilo, estireno, butadieno y acrilonitrilo. El al menos un comonómero es muy preferiblemente al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en: estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo.

La polimerización también puede tener lugar en presencia de uno o más agentes de reticulación. Los agentes de reticulación preferidos según la invención son compuestos que tienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados en una molécula, compuestos que tienen al menos dos grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos funcionales de los monómeros en una reacción de condensación, en una reacción de adición o en una reacción de apertura de anillo, compuestos que tienen al menos un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo funcional que puede reaccionar con grupos funcionales de los monómeros en una reacción de condensación, una reacción de adición o una reacción de apertura de anillo, o cationes de metales polivalentes.

La invención también se refiere a un polímero obtenible según un procedimiento según la invención o que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de un monómero de ácido metacrílico según la invención u obtenible mediante un procedimiento según la invención, y un monómero de metacrilato de metilo según la invención u obtenible mediante un procedimiento según la invención, y un éster de metacrilato según la invención u obtenible según un procedimiento según la invención, así como opcionalmente otros componentes tales como un comonómero y opcionalmente un agente de reticulación.

La invención también se refiere a un procedimiento para producir una composición que comprende al menos un primer componente seleccionado de al menos uno de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, un éster de metacrilato según la invención, y un polímero que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato, que comprende las etapas de:

B1. proporcionar al menos un primer componente seleccionado de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, un éster de metacrilato según la invención, y un polímero según la invención que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato,

- 5 B2. Combinar el al menos un primer componente proporcionado en B1 con al menos un componente adicional.

El al menos un componente adicional es preferiblemente al menos un componente seleccionado de polímeros orgánicos o inorgánicos, naturales o sintéticos, por ejemplo seleccionado de un poliestireno sustituido o no sustituido, poliacrilato de n-butilo, un poliacrilonitrilo, un polisacárido, una sílice, y un nanomaterial.

- 10 La invención también se refiere a una composición que comprende al menos un primer componente seleccionado de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, un éster de metacrilato según la invención, y un polímero según la invención que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y un éster de metacrilato, y al menos un componente adicional, u obtenible según un procedimiento según la invención.

- 15 Se prefiere, para la composición según la invención, que el al menos un componente adicional sea al menos un componente seleccionado de un poliestireno sustituido o no sustituido, poliacrilato de n-butilo, un poliacrilonitrilo, un polisacárido, una sílice y un nanomaterial.

- 20 La invención también se refiere a productos químicos tales como un artículo conformado, un material de moldeo, una película, una lámina, un granulado, un material compuesto, una espuma, una fibra, un lubricante, un adhesivo, un agente espesante, un agente de suspensión, un floculante, una resina, un plástico, un revestimiento, una lente de contacto, un material de construcción, un material absorbente, una sustancia farmacéutica, un material para la liberación controlada de sustancias activas, una espuma, una fibra, un lubricante, un polvo o una partícula, que comprende al menos uno de ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, éster de metacrilato según la invención, un polímero o copolímero según la invención que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo, y/o un éster de metacrilato, y una composición según la invención.

- 25 La invención también se refiere a un uso de al menos un ácido metacrílico según la invención, metacrilato de metilo según la invención, éster de metacrilato según la invención, un polímero o copolímero según la invención que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo, y/o un éster de metacrilato, y una composición según la invención, en productos químicos tales como artículos conformados, materiales de moldeo, películas, láminas, granulados, materiales compuestos, adhesivos, agentes espesantes, agentes de suspensión, floculantes, resinas, plásticos, revestimientos, lentes de contacto, materiales de construcción, materiales absorbentes, sustancias farmacéuticas, materiales para la liberación controlada de sustancias activas, espumas, fibras, lubricantes, polvos, partículas.

La invención se ilustra mediante los ejemplos no limitantes y las realizaciones ejemplificantes.

35 DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

La figura (Fig. 1) muestra esquemáticamente una realización ejemplificante del aparato 1 según la invención.

- Una composición de alimentación gaseosa que comprende al menos dos de isobutileno, MTBE, ETBE y TBA como compuestos de alimentación se proporciona a la zona 3 de reacción catalítica por medio de al menos dos suministros 2, 2a, 2b y 2c, vía la unidad 4 de control. MTBE o ETBE se proporciona a partir de una fuente de MTBE o ETBE respectivamente (no mostrada en la figura) por medio de un suministro 2a, o de un disociador 7 por medio de un suministro 2, o de ambos. El isobutileno se proporciona del disociador 7 por medio de un suministro 2, o a partir del evaporador 21 de isobutileno por medio del suministro 2b, o de ambos. TBA se proporciona del disociador 7 por medio del suministro 2, o a partir del evaporador 22 de TBA por medio del suministro 2c, o de ambos. El metanol también se puede suministrar, si se desea, por medio del suministro 2 del disociador 7, si el disociador 7 es un disociador de MTBE, o por medio de un suministro adicional (no representado). La unidad 4 de control sirve para regular el flujo de los componentes de la composición de alimentación hacia la zona 3 de reacción catalítica, y para regular la constitución de la composición de alimentación. El aparato 1 puede comprender una o más unidades 24 de purificación para los compuestos de alimentación respectivos aguas arriba de la zona 3 de reacción catalítica, o aguas arriba de la unidad 4 de control, o aguas arriba del evaporador 21 de isobutileno, y/o aguas arriba del evaporador 22 de TBA, y aguas abajo del disociador 7 de MTBE. Desde la unidad 4 de control, la composición de alimentación fluye a la primera área 5 de oxidación en la zona 3 de reacción catalítica. Cada área 5, 6 de oxidación se suministra con aire, vapor y diluyente por medio del suministro 19 de aire, el suministro 20 de vapor y el suministro 29 de diluyente, respectivamente. El suministro 29 de diluyente se suministra opcionalmente con diluyente por medio del flujo 32 de reciclaje de diluyente de la unidad 12 de paralización y/o de la unidad 11 de purificación, opcionalmente vía una unidad 33 de combustión (el flujo 32 de reciclaje y la unidad 33 de combustión no se muestran en aras de la claridad). La primera área de oxidación 5 comprende un primer catalizador 9 de oxidación (no mostrado) en un primer reactor 8a de oxidación. La composición de alimentación gaseosa se somete aquí a oxidación catalítica en fase gaseosa para formar metacroleína como producto de oxidación principal en una

primera fase de oxidación gaseosa. La primera fase de oxidación fluye entonces hacia la segunda área 6a de oxidación vía un área 30 de paralización opcional. La segunda área 6a de oxidación comprende un segundo catalizador 10a de oxidación (no mostrado) en un segundo reactor 8b de oxidación. En la segunda área 6a de oxidación, la primera fase de oxidación se somete a una segunda oxidación catalítica en fase gaseosa para formar principalmente ácido metacrílico como producto de oxidación principal en una segunda fase de oxidación gaseosa. La segunda fase de oxidación gaseosa se conduce entonces a la unidad 12 de paralización, en la que el ácido metacrílico se condensa con un agente de paralización para formar una fase de paralización que comprende ácido metacrílico e impurezas. La metacroleína sin reaccionar se separa de la segunda fase de oxidación paralizada y se puede reciclar a una segunda área 6a de oxidación vía el conducto 23 de reciclaje de metacroleína. La fase de paralización que comprende ácido metacrílico e impurezas se conduce entonces a la unidad 11 de purificación, donde el ácido metacrílico es separado al menos parcialmente del agente de paralización y de las impurezas. La metacroleína también se puede separar en la unidad 11 de purificación y se puede reciclar vía el conducto 23 de reciclaje de metacroleína. La unidad 11 de purificación puede incluir una o más etapas 11a, 11b, etc., de purificación (no mostradas en la figura), dependiendo del grado deseado de pureza del ácido metacrílico. El ácido metacrílico purificado se puede recoger de la unidad de purificación vía la salida 25. Si el ácido metacrílico se va a convertir en metacrilato de metilo, se puede conducir a una unidad 14 de esterificación. La unidad 14 de esterificación comprende un catalizador 15 de esterificación (no mostrado). El metanol se suministra a la unidad 14 de esterificación por medio del suministro 16 de metanol, con lo que una unidad 17 de purificación del metanol puede estar situada aguas arriba de la unidad 14 de esterificación. El metanol se puede suministrar desde el disociador 7, si este es un disociador de MTBE, por medio de un conducto 31 de metanol, preferiblemente vía una unidad 17 de purificación de metanol, o desde una fuente de metanol diferente (no mostrada en la figura). Desde la unidad 14 de esterificación, la composición de reacción esterificada se conduce a la unidad 18 de purificación, en la que el metacrilato de metilo se separa de la composición de reacción y de las impurezas. La unidad 18 de purificación puede comprender una o más etapas 18a, 18b, etc., de purificación, dependiendo del grado deseado de pureza de metacrilato de metilo o de las impurezas a eliminar. El metacrilato de metilo se recupera de la unidad 18 de purificación vía la salida 26. El metanol sin reaccionar que sale de la unidad 14 de esterificación también se puede separar en la unidad 18 de purificación y se puede eliminar vía la salida 27 de metanol, después se recicla a la unidad 14 de esterificación, opcionalmente vía la unidad 17 de purificación del metanol, o se elimina. El ácido metacrílico sin reaccionar que sale de la unidad 14 de esterificación también se puede separar en la unidad 18 de purificación y se puede eliminar vía la salida 28 de ácido metacrílico, después se recicla a la unidad 14 de esterificación, opcionalmente vía la unidad 11 de purificación de ácido metacrílico, o se elimina.

La zona 3 de reacción catalítica ilustrada en la figura 1 como una zona de oxidación de dos etapas también se puede considerar como una zona de oxidación de una sola etapa. En esta realización, la fase de isobutileno purificada se lleva a una zona 3 de reacción catalítica que comprende un área 5 de oxidación. En el área 5 de oxidación, se forma metacroleína, y se convierte de forma continua en ácido metacrílico.

EJEMPLOS

Ejemplos 1 a 3

Se prepara una composición de alimentación con la composición según la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Isobutileno	99,7 (% en peso)	99,0 % en peso	97,0 % en peso
Alcohol <i>terc</i> -butílico	0,1 ppm	5,0 ppm	0,75 % en peso

40

O₂, H₂O y los gases diluyentes se añaden a la composición de alimentación en la relación molar dada en la Tabla 2.

Tabla 2

	Moles	% en moles
IBEN (+alcohol <i>terc</i> -butílico)	1	6
O ₂	2	13
N ₂	8	51
H ₂ O	1,8	11
N ₂ /CO ₂	3	19

La composición resultante se somete entonces a un primer reactor de oxidación, en el que IBEN se oxida a metacroleína según el procedimiento y en las condiciones del Ejemplo 15 del documento EP 0807465 A1.

A la primera fase de oxidación que resulta de esta primera oxidación se añaden entonces O₂, H₂O y los gases diluyentes en cantidades molares según la Tabla 3, basado en el número de moles de IBEN en la composición de alimentación sometida al primer reactor de oxidación.

5

Tabla 3

	Moles	% en moles
O ₂	1	5
N ₂	12	59
H ₂ O	3,5	17
N ₂ /CO ₂	3	15

Esta alimentación se sometió entonces a un segundo reactor de oxidación. En este segundo reactor, la metacroleína se oxidó a ácido metacrílico según el procedimiento y en las condiciones del Ejemplo 1 del documento EP 1325780 A1.

10

Los rendimientos de ácido metacrílico se obtuvieron según la Tabla 4, en base al número de moles de isobutileno introducidos en el primer reactor de oxidación.

Tabla 4

Ejemplo	Rendimiento relativo
1	1,000
2	1,001
3	1,020

15 NÚMEROS DE REFERENCIA

- 1 aparato
- 2 suministros
- 2a suministro para metil terc-butil éter
- 2b suministro para isobutileno
- 20 2c suministro para alcohol terc-butílico
- 3 zona de reacción catalítica
- 4 unidad de control
- 5 primera área de oxidación
- 6 área de oxidación adicional
- 25 6a segunda área de oxidación
- 7 disociador
- 8 reactor de oxidación
- 8a primer reactor de oxidación
- 8b segundo reactor de oxidación
- 30 9 primer catalizador de oxidación
- 10 catalizador de oxidación adicional
- 10a segundo catalizador de oxidación
- 11 unidad de purificación

ES 2 659 921 T3

	11a	primera etapa de purificación
	11b	etapa de purificación adicional
	12	unidad de paralización
	13	unidad de purificación para la composición de alimentación
5	14	unidad de esterificación
	15	catalizador de esterificación
	16	suministro para metanol
	17	unidad de purificación para metanol
	18	unidad de purificación para metacrilato de metilo
10	18a	primera etapa de purificación
	18b	etapa de purificación adicional
	19	suministro para aire
	20	suministro para agua
	21	evaporador de isobutileno
15	22	evaporador de alcohol <i>terc</i> -butílico
	23	conducto de reciclaje de metacroleína
	24	unidad de purificación para compuesto de alimentación
	25	salida para ácido metacrílico
	26	salida para metacrilato de metilo
20	27	salida para metanol
	28	salida para ácido metacrílico
	29	suministro para diluyente
	30	área de paralización
	31	conducto de metanol
25	32	flujo de reciclaje de diluyente
	33	unidad de combustión

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de al menos un producto de oxidación de C₄ que es al menos uno de metacroleína y ácido metacrílico, que comprende las etapas de:
- 5 a) proporcionar una composición de alimentación que comprende isobutileno como compuesto de alimentación principal, y al menos un compuesto de alimentación adicional seleccionado de alcohol *terc*-butílico, metil *terc*-butil éter, etil *terc*-butil éter;
- b) someter la composición de alimentación a una zona de reacción catalítica que comprende al menos una etapa de oxidación, y obtener una fase de reacción que comprende el al menos un producto de oxidación de C₄,
- 10 en el que la composición de alimentación comprende dicho compuesto de alimentación principal y dicho al menos un compuesto de alimentación adicional en una cantidad en un intervalo de 0,0005 a 5% en peso, basado en el peso total de los compuestos de alimentación en la composición de alimentación, y la composición de alimentación proporcionada en la etapa a) se obtiene disociando metil *terc*-butil éter o etil *terc*-butil éter.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la oxidación tiene lugar en al menos dos etapas de oxidación distintas.
- 15 3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto principal en la fase de oxidación de C₄ de la primera etapa de oxidación es metacroleína, y el producto principal de una fase de oxidación de C₄ adicional en una etapa de oxidación adicional es ácido metacrílico.
4. El procedimiento según la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que la composición de alimentación se proporciona antes de la primera etapa de oxidación.
- 20 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de alimentación comprende menos de 70% en moles, basado en la composición de alimentación, de metacroleína.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos la etapa b) se produce al menos parcialmente en la fase gaseosa.
- 25 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de
- c) tratar el al menos un producto de oxidación de C₄.
8. Un procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar una composición de alimentación según un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende metanol adicional;
- 30 b) someter la composición de alimentación a una zona de reacción catalítica que comprende al menos una etapa de oxidación, y obtener una fase de reacción que comprende al menos un producto de oxidación de C₄ seleccionado de metacroleína y ácido metacrílico;
- c) someter a esterificación la fase de reacción obtenida en b).
9. Un procedimiento para la preparación de un éster de metacrilato con la fórmula [CH₂=C(CH₃)C(=O)O]_n-R, que comprende las etapas del procedimiento de
- 35 α 1 preparar ácido metacrílico según un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; o
- α 2 preparar metacrilato de metilo según un procedimiento según la reivindicación 8; y
- α 3 hacer reaccionar el ácido metacrílico obtenido en la etapa α 1, o el metacrilato de metilo obtenido en la etapa α 2, con un alcohol de fórmula R(OH)_m,
- 40 en las que n y m representan un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 6, más preferiblemente 1 a 5, más preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente 1 a 3, y
- R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, o hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, que comprenden heteroátomos
- 45 10. Un procedimiento para producir un polímero que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo o un éster metacrílico con la fórmula [CH₂=C(CH₃)C(=O)O]_n-R, en la que n representa un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 6, más preferiblemente 1 a 5, más preferiblemente 1 a

4, más preferiblemente 1 a 3, y

R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, e hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, anulares o de cadena lineal, que comprenden heteroátomos

5 que comprende las etapas de:

A1. preparar al menos uno de ácido metacrílico según un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, metacrilato de metilo según un procedimiento según la reivindicación 8, y al menos un éster de metacrilato según un procedimiento según la reivindicación 9,

A2. polimerizar

10 A2a. al menos uno del ácido metacrílico, el metacrilato de metilo y el al menos un éster de metacrilato obtenido en la etapa A1, y

A2b. opcionalmente al menos un comonomero que es copolimerizable con al menos uno de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y al menos un éster de metacrilato obtenido en la etapa A1.

15 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el al menos un comonomero es al menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste en: estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo.

20 12. Un procedimiento para producir una composición que comprende al menos un primer componente seleccionado de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, al menos un éster de metacrilato, y un polímero que comprende al menos una unidad monomérica seleccionada de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, y un éster de metacrilato, que comprende las etapas de:

B1. proporcionar al menos un primer componente según un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;

B2. combinar el al menos un primer componente proporcionado en B1 con al menos un componente adicional.

25 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el al menos un componente adicional es al menos un componente seleccionado de un poliestireno sustituido o no sustituido, poliacrilato de n-butilo, un poliacrilonitrilo, un polisacárido, una sílice, y un nanomaterial.

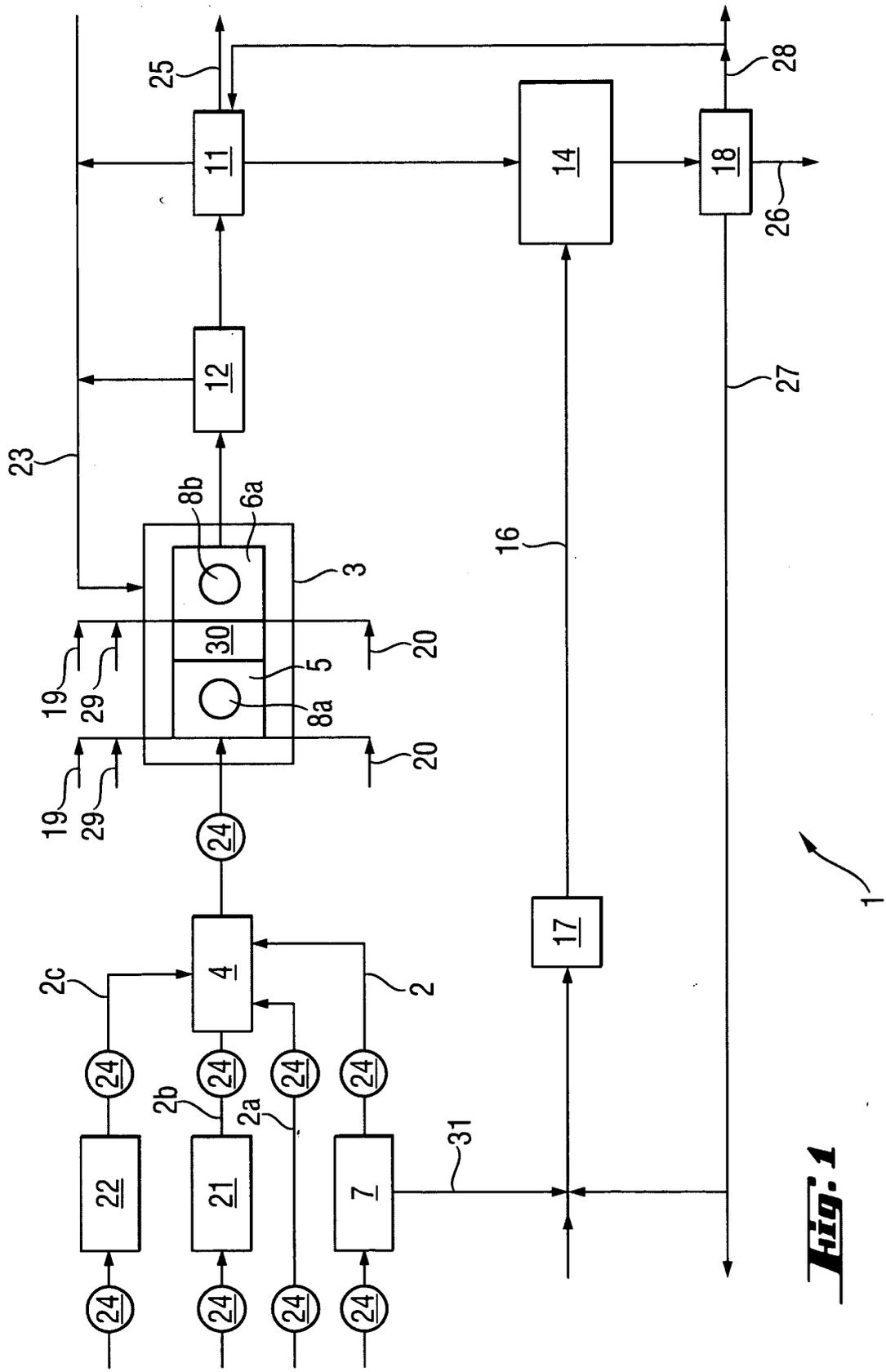


Fig. 1