

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 315**

51 Int. Cl.:

B01J 14/00	(2006.01)
B01J 19/18	(2006.01)
B01D 3/22	(2006.01)
B01J 8/22	(2006.01)
B01D 3/14	(2006.01)
B01D 3/24	(2006.01)
B01D 3/32	(2006.01)
B01J 19/00	(2006.01)
C07C 51/25	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2002 E 10190826 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2311791**

54 Título: **Procedimiento para producir ácidos (met)acrílicos**

30 Prioridad:

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 715 315 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir ácidos (met)acrílicos

5 Campo técnico

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

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

Técnica anterior

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

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

b. Como un ejemplo para resolver este problema se puede concebir un método en el que se reduce el diámetro de un conducto para transferir el líquido de colas para transferir el líquido a un caudal elevado, pero ha sido imposible adoptar un método de este tipo, ya que se requiere que la bomba para tal transferencia sea de un tipo de presión elevada, siendo tal económicamente desventajoso como un método de producción industrial. Adicionalmente se puede concebir un método en el que con el fin de reducir la viscosidad del líquido de colas se pueda añadir líquido residual desde la etapa de producción o se pueda añadir agua de nuevo, pero esto conllevaría una reducción de la temperatura del líquido, con lo que la obstrucción tendería a ser más que acelerada, o tiende a requerirse añadir agua en una gran cantidad. De acuerdo con lo anterior, ha sido prácticamente imposible adoptar un método de este tipo.

c. Por otro lado como es bien conocido, hay un método de oxidación en fase vapor de propileno como una reacción para formar ácido acrílico. Para un método de este tipo de obtención de ácido acrílico mediante oxidación de propileno hay un procedimiento de oxidación en dos etapas en el que la oxidación a acroleína y una siguiente etapa de oxidación a ácido acrílico, se llevan a cabo en reactores separados, respectivamente, ya que las condiciones de

oxidación son diferentes, y un procedimiento en el que la oxidación a ácido acrílico se lleva a cabo directamente en una oxidación de una etapa.

5 La figura 3 muestra un ejemplo de un diagrama de flujo para formar ácido acrílico mediante oxidación en dos etapas, seguido de una reacción con un alcohol para formar un éster acrílico. A saber, se someten propileno, vapor y aire a oxidación en dos etapas mediante el primer y segundo reactores empaquetados, por ejemplo, con un catalizador de tipo molibdeno para formar un gas que contiene ácido acrílico. Este gas que contiene ácido acrílico se pone en contacto con agua en una columna de recogida para obtener una solución acuosa de ácido acrílico, que se extrae en una columna de extracción añadiendo un disolvente de extracción adecuado, separándose el disolvente de extracción en una columna de separación de disolvente. Luego se separa ácido acético en una columna de separación de ácido acético para obtener ácido acrílico en bruto, y en una columna de fraccionamiento, se separa un subproducto de este ácido acrílico en bruto obteniendo un producto purificado de ácido acrílico. Adicionalmente, este ácido acrílico (producto purificado) se esterifica en una columna de reacción por esterificación, y luego, se obtiene un éster acrílico en bruto mediante una columna de extracción y una columna de separación de componentes ligeros. De este éster acrílico en bruto se separa un subproducto (producto de alto punto de ebullición) en una columna de fraccionamiento para obtener un producto purificado de un éster acrílico.

20 Aquí en función del tipo de éster acrílico puede haber un caso donde la lámina de flujo sea como se muestra en la figura 4. En tal caso se obtiene el subproducto obtenido como colas en una columna de separación de ácido acrílico.

25 En el procedimiento para la producción de un éster acrílico de la figura 4, el ácido acrílico, un alcohol, ácido acrílico recuperado y un alcohol recuperado se suministran respectivamente a un reactor de esterificación. Este reactor de esterificación se empaqueta con un catalizador tal como una resina de intercambio iónico fuertemente ácida. Una mezcla de reacción de esterificación que comprende un éster formado, ácido acrílico no reaccionado, un alcohol no reaccionado, agua formada, etc. extraídos de este reactor se suministrará a una columna de separación de ácido acrílico.

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

35 Desde la parte superior de esta columna de separación de ácido acrílico se destilan un éster acrílico, un alcohol no reaccionado y agua formada. Una parte del destilado se recicla como un líquido de reflujo a la columna de separación de ácido acrílico, y el resto se suministra a una columna de extracción.

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

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

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

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

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

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

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

Para llevar a cabo el sistema de destilación reactiva se usa un reactor provisto en su parte superior con una columna de destilación. Como tal columna de destilación es común usar una columna de platos provista internamente con diversas bandejas o una columna empaquetada que presenta varios materiales de empaquetamiento con el fin de llevar a cabo efectos de fraccionamiento. Los platos pueden ser, por ejemplo, bandejas de campanas de borboteo, bandejas de flujo unidireccional, bandejas flexibles, bandejas de lastre, bandejas perforadas (bandejas de tamices), bandejas de chimenea, bandejas onduladas, bandejas de flujo dual o bandejas con deflector. El material de empaquetamiento puede ser, por ejemplo, un material de empaquetamiento de tipo anillo tal como anillos Raschig, anillos de espiral o anillos Pall, o un material de empaquetamiento de tipo silla tal como silla Berl o silla Interlock, u otros tales como empaquetamiento Goodloe, anillo Dixon, empaquetamiento MacMahon o un material de empaquetamiento regulado de tipo plato verticalmente plano.

Sin embargo, en ambos procedimientos de producción para ácido acrílico y un éster acrílico el material de partida que se va a suministrar a la etapa de descomposición del subproducto, es una fracción obtenida por concentración de un componente de alto punto de ebullición formado en el sistema de reacción o sistema de purificación. Adicionalmente, el ácido acrílico y los ésteres acrílicos son materiales muy fácilmente polimerizables, y en consecuencia, el material de partida para la reacción de descomposición contiene polímeros formados. Adicionalmente, la reacción de descomposición se lleva a cabo a una temperatura elevada, y por tanto habrá un polímero formado durante la reacción de descomposición. De acuerdo con lo anterior, es probable que una sustancia sólida ya presente en el material de partida se someta a descomposición, e incluso cuando no se encuentre presente sustancia sólida en el material de partida, puede precipitar una nueva, o puede haber una sustancia sólida que se va a formar durante la operación de separación por destilación o en la etapa de descomposición donde se lleva a cabo una reacción química simultáneamente. Y tiene lugar la adhesión, deposición o acumulación de tal sustancia sólida en las bandejas o en espacios huecos del material de empaquetamiento en la columna de destilación, con lo que puede tener lugar, por ejemplo, un aumento de la presión diferencial, deterioro del estado de contacto gas/líquido y obstrucción adicional. En consecuencia habrá un problema tal que tienda a impedir obtener una velocidad de recuperación alta de una sustancia de valor o que tienda a dificultar una operación continua constante.

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

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

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

caso en el que la anterior reacción de descomposición puede no ser continuada de manera constante durante un tiempo prolongado.

5 e. Adicionalmente, un gas que contiene ácido acrílico obtenido por oxidación catalítica en fase vapor con oxígeno molecular de propileno y/o acroleína, contiene normalmente ácido maleico, como uno de los subproductos, en una cantidad de desde aproximadamente el 0,2 hasta el 1,6% en peso, basado en el ácido acrílico. El ácido maleico es un ácido dicarboxílico representado por $\text{HOOC-CH=CH-CO}_2\text{H}$ y está en un estado de equilibrio con un anhídrido carboxílico que presenta una molécula de agua deshidratada en su molécula en su solución. Después de esto en el presente documento, a menos que se especifique de otra forma, ácido maleico y anhídrido maleico se representarán conjuntamente por ácido maleico. Cuando se recoja un gas que contiene ácido acrílico con un disolvente en forma de una solución que contiene ácido acrílico se recogerá ácido maleico al mismo tiempo. El punto de ebullición de ácido maleico es alto en comparación con ácido acrílico, y en la etapa de purificación por destilación se concentrará ácido maleico en las colas.

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

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

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

35 Como un método para reducir tal ácido maleico, en un método como se divulga en el documento JP-A-11-122222, se introduce un ácido acrílico en bruto que contiene desde el 3 hasta el 10% en peso de ácido maleico y otros oligómeros de ácido acrílico, en una columna de recuperación de ácido acrílico, y se destila ácido acrílico desde la parte superior y se descompone térmicamente el líquido de colas, y tal líquido de colas se recicla a la columna de recuperación, con lo que se puede reducir el ácido maleico hasta un nivel de desde el 0 hasta el 3% en peso.

40 En un método de recuperación por descomposición térmica de este tipo de un oligómero de ácido acrílico se dispone ácido maleico como una impureza como colas del equipo de reacción por descomposición térmica o el equipo de destilación. En ese momento si la cantidad de ácido maleico contenida en el ácido acrílico recuperado es alta, la cantidad de ácido maleico reciclada en el sistema aumentará, con lo que aumentarán los instrumentos y la carga térmica en la etapa de purificación. El método más simple para evitar esto es reducir la cantidad de recuperación por descomposición térmica del oligómero de ácido acrílico, pero la tasa de recuperación de ácido acrílico en la etapa de purificación se verá reducida de ese modo y la eficiencia económica irá en detrimento.

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

60 Adicionalmente se descarga ácido maleico concentrado de las colas. Sin embargo, el ácido maleico es sólido a temperatura ambiente y, por tanto, presenta problemas tales como que la viscosidad del líquido tiende a ser alta desde la parte inferior hasta las colas de la columna de destilación, y resulta deterioro en la capacidad de separación debido a que probablemente tenga lugar incrustación, o deposición de un polímero u obstrucción.

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

Con el fin de no incluir una etapa de concentración de ácido maleico mediante destilación y mejorar la eficiencia de recuperación por descomposición térmica de ácido acrílico es necesario llevar a cabo sin aportar un gran calor como destilación bien 1) reducción de la concentración de ácido maleico en la solución de ácido acrílico que se va a suministrar al equipo de reacción por descomposición térmica, o 2) reducción del ácido maleico en la solución de ácido acrílico recuperada del equipo de reacción por descomposición térmica.

f. Adicionalmente, hasta ahora, en una instalación para la producción de ácido acrílico o similares, ha sido común llevar a cabo una medición de presión instalando una parte de detección de lado de alta presión de un medidor del nivel de líquido en conexión directa con el cuerpo principal del instrumento. Sin embargo mediante un método convencional para la instalación de un medidor del nivel de líquido se suministra un inhibidor de polimerización que se va a usar para la preparación de un compuesto fácilmente polimerizable o un polímero formado, a la parte de detección de lado de alta presión del medidor de nivel de líquido, y probablemente se acumule una sustancia sólida, con lo que se suele observar una operación de error del medidor de nivel de líquido usado.

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

El documento US 2001/0030120 A1 describe un método para la producción de una sustancia fácilmente polimerizable, que comprende realizar purificación mediante el uso de una columna provista en al menos parte de la misma con una bandeja fijada directamente con un perno y una tuerca a un anillo de soporte ajustado a la pared interior de la columna y/o una bandeja fijada al anillo de soporte con una sujeción vertical.

El documento EP 0 887 334 A1 describe un método para recuperar ácido acrílico de una mezcla de impurezas de alto punto de ebullición que comprende introducir la mezcla en una columna de recuperación de ácido acrílico y recuperar ácido acrílico a medida que se separa por destilación desde la parte superior de la columna, introducir líquido de colas de la columna de recuperación de ácido acrílico en un tanque de pirolización para descomponer el dímero de ácido acrílico en el líquido de colas, y luego recircular al menos parte del líquido de colas del tanque de pirolización a la columna de recuperación de ácido acrílico.

El documento EP 1 057 509 A1 describe un procedimiento de purificación y una torre de purificación para purificar líquido poniendo en contacto el líquido con gas. La torre de purificación comprende una carcasa; y una pluralidad de deflectores, cada uno de los cuales se fija a una superficie interna de la carcasa. Cada uno de dichos deflectores tiene una superficie superior plana y una pluralidad de aberturas se forman en cada uno de los deflectores de modo que el líquido y el gas pasan a través de las aberturas; y cualquier par adyacente de los deflectores se disponen de modo que el fondo de la carcasa esté cubierto por el par de los deflectores cuando se observa en una dirección longitudinal de la carcasa. El procedimiento y aparato son adecuados para purificar de forma continua tal compuesto orgánico que contiene una sustancia fácilmente bloqueable tal como ácido (met)acrílico, éster (met)acrílico, anhídrido ftálico y anhídrido maleico a lo largo de un tiempo prolongado sin operaciones discontinuas.

El documento JP 2 86 983 B2 describe un procedimiento de descomposición de un aducto de Michael para dar un éster acrílico con alta eficiencia y con subproductos reducidos permitiendo que coexista agua, cuando se descompone térmicamente el aducto de Michael de ácido acrílico usando un ácido de Lewis como catalizador. Cuando se descompone térmicamente un aducto de Michael de ácido acrílico (A) usando un ácido de Lewis (B) como catalizador, se destilan conjuntamente el éster acrílico, ácido acrílico y alcohol con agua separándose del sistema de reacción, a medida que se alimenta agua en el sistema de reacción en mayor cantidad que el agua que se destila.

Divulgación de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para descomponer un subproducto durante la producción de ácidos (met)acrílicos, con lo que en el momento de la recuperación de una sustancia de valor por descomposición, mediante un sistema de destilación reactiva, de un producto de adición de Michael producido secundariamente en el procedimiento para producir ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico, se impide la adhesión, deposición o acumulación de tal sustancia sólida, puede mantenerse de manera constante una alta tasa de recuperación a de ácido (met)acrílico, un éster (met)acrílico y un alcohol, y puede llevarse a cabo una operación continua constante durante un periodo de tiempo prolongado.

Los presentes inventores han realizado varios estudios para lograr el objeto anterior, y como resultado, han llegado a la presente invención que tiene los siguientes quids:

(1) Un procedimiento para descomponer un subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico, que comprende introducir el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico y/o el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico en un reactor provisto con una columna de destilación, para descomponer térmicamente de ese modo el subproducto y al mismo tiempo llevar a cabo destilación para recuperar ácido (met)acrílico, ésteres (met)acrílicos y alcoholes, caracterizado porque como dicha

columna de destilación, se usa una columna de destilación que está provista internamente con bandejas de tipo disco y toroidales, en el que se instalan de manera alterna bandejas de disco y bandejas toroidales y el número de bandejas de disco y el número de bandejas toroidales es de 5 a 20, en el que una bandeja en forma de disco y una bandeja de forma toroidal se toman como un plato.

(2) El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico es el líquido de colas de una columna de fraccionamiento en la etapa final para producir ácido (met)acrílico, y el subproducto formado durante la producción del éster (met)acrílico es el líquido de colas de una columna de fraccionamiento para separar una fracción de alto punto de ebullición en una etapa de purificación para el éster (met)acrílico.

(3) El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico y/o el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico contiene un producto de adición de Michael que tiene agua, un alcohol o ácido (met)acrílico añadido a un grupo (met)acrililo.

(4) El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura de reacción de descomposición térmica es de desde 120°C hasta 280°C, y el tiempo de reacción de descomposición térmica es de desde 0,5 hasta 50 horas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1(a) es una vista en sección transversal esquemática que muestra una columna de destilación provista con toroides y discos de platos planos, adecuados para llevar a cabo el método para descomponer un subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos según la presente invención.

La figura 1 (b) es una vista en perspectiva ampliada de las partes esenciales de la figura 1(a).

La figura 2(a) es una vista en sección transversal esquemática que muestra una columna de destilación provista con toroides y discos de platos inclinados, adecuados para llevar a cabo el método para descomponer un subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos según la presente invención.

La figura 2(b) es una vista ampliada de las partes esenciales de la figura 2(a).

la figura 3 es un ejemplo del diagrama de flujo para la producción de ácido acrílico y un éster acrílico.

La figura 4 es otro ejemplo del diagrama de flujo para la producción de un éster acrílico.

Explicación de símbolos de referencia

31, 33: Columnas de destilación

31D, 33D: Puertos de descarga de colas

32A, 34A: Bandejas de disco

32B, 34B: Bandejas toroidales

35: Distribuidor

Mejor modo para llevar a cabo la presente invención

En la presente invención, como bandejas para la columna de destilación, se usan bandejas de tipo disco y toroidales, con lo que se han resuelto problemas de adhesión, deposición y acumulación de la sustancia sólida. Concretamente, las bandejas de tipo disco y toroidales son tales que se instalan de manera alterna bandejas de disco y bandejas toroidales con una distancia adecuada, y como se muestra en las figuras 1 y 2, la estructura es muy simple, y la abertura es extremadamente grande, con lo que una sustancia sólida apenas precipita o se acumula, con lo que es posible resolver los problemas de adhesión, deposición y acumulación de la sustancia sólida.

De acuerdo con esto, usando una columna de destilación equipada con bandejas de tipo disco y toroidales, puede llevarse a cabo de manera constante la descomposición del subproducto y la recuperación de una sustancia de valor durante la producción de ácidos (met)acrílicos. Las bandejas de tipo disco y toroidales tienen una estructura que es extremadamente simple. De acuerdo con esto, en comparación con una columna de destilación que usa bandejas o materiales de empaquetamiento convencionales, existe un beneficio de tal manera que el coste de producción de la columna de destilación y los costes de construcción tales como costes de instalación, pueden ser muy bajos.

Ahora, se describirá con detalle una realización práctica del método para descomponer el subproducto formado

durante la producción de ácidos (met)acrílicos según la presente invención. En primer lugar, con referencia a las figuras 1 y 2, se describirá la construcción de una columna de destilación equipada con las bandejas de tipo disco y toroidales adecuadas para la realización c. La figura 1(a) es una vista en sección transversal esquemática que muestra una columna de destilación equipada con toroides y discos de tipo plato plano, y la figura 1(b) es una vista en perspectiva ampliada de las partes esenciales de la figura 1(a). Adicionalmente, la figura 2(a) es una vista en sección transversal esquemática que muestra una columna de destilación equipada con bandejas toroidales y de disco de tipo plato inclinado, y la figura 2(b) es una vista ampliada de las partes esenciales de la figura 2(a).

Las bandejas de tipo disco y toroidales son tales que una pluralidad de bandejas en forma de disco y bandejas de forma toroidal se disponen de manera alterna con una distancia adecuada en la columna de destilación, y en la columna 31 de destilación en la figura 1, bandejas 32A en forma de disco de tipo plato plano y bandejas 32B de forma toroidal se disponen de manera alterna en la columna. Mientras tanto, en la columna 3 de destilación en la figura 2, bandejas 34A en forma de disco de tipo plato inclinado y bandejas 34B de forma toroidal inclinadas en la dirección de flujo de líquido, se disponen de manera alterna. En las columnas 31 y 33 de destilación en las figuras 1 y 2, 31A y 33A son entradas de líquido, y 31B y 33B son entradas de vapor. Adicionalmente, 31C y 33C son salidas de vapor, y 31D y 33D son salidas de líquido de colas. 35 en la figura 2 es un distribuidor (dispositivo de dispersión).

La distancia entre las bandejas 32A y 34A en forma de disco y las bandejas 32B y 34B de forma toroidal (L en las figuras 1 y 2) es preferiblemente de al menos 250 mm con el fin de suprimir el arrastre. Si esta distancia L es excesivamente grande, tendrá que aumentarse la altura de la columna de destilación, y por tanto, es preferiblemente como máximo de 500 mm.

La forma de la vista en planta de la bandeja 32A o 34A en forma de disco es preferiblemente un círculo perfecto, y su centro está ubicado preferiblemente en el centro de la columna de destilación. Asimismo, la forma de la vista en planta de la bandeja 32B o 34B de forma toroidal es preferiblemente un anillo circular perfecto, y la periferia exterior de la bandeja 32B o 34B de forma toroidal está preferiblemente en contacto de manera estrecha con la pared interior de la columna 31 ó 33 de destilación.

El diámetro de la bandeja 32A o 34A en forma de disco (D_1 en las figuras 1 y 2) y el diámetro de la abertura de la bandeja 32B o 34B de forma toroidal (D_2 en las figuras 1 y 2) (denominado a veces a continuación en el presente documento "diámetro interior") se seleccionan de manera adecuada dentro de un intervalo de desde el 55 hasta el 74% del diámetro interior de la columna 31 ó 33 de destilación. Este tamaño corresponde a un intervalo de desde el 30 hasta el 55% según se representa por la razón de área abierta en la columna 31 ó 33 de destilación.

Con el fin de evitar una trayectoria corta (circuito corto) del flujo descendente del líquido en la columna 31 ó 33 de destilación, el diámetro D_1 de la bandeja 32A o 34A en forma de disco preferiblemente es ligeramente mayor que el diámetro interior D_2 de la bandeja 32B o 34B de forma toroidal.

Con respecto a la forma de las bandejas, se prefieren bandejas 32A y 32B de tipo plato plano simples como se muestra en la figura 1. Sin embargo, como se muestra en la figura 2, con bandejas 34A y 34B ligeramente inclinadas con respecto a la dirección de flujo de líquido, es posible suprimir adicionalmente la acumulación de una sustancia sólida. El ángulo de inclinación en tal caso no está particularmente limitado, pero habitualmente se establece preferiblemente dentro de un intervalo de desde 5 hasta 45° frente a una dirección horizontal.

Un método de instalación de las bandejas 32A y 34A en forma de disco y las bandejas 32B y 34B de forma toroidal en las columnas 31 y 33 de destilación puede ser cualquier método. Puede ser, por ejemplo, un método de fijación de las mismas por medio de soportes que se extienden desde las paredes de las columnas de destilación, un método de soldeo de las mismas a las paredes de la columna de destilación, o un método en el que las bandejas en forma de disco y las bandejas de forma toroidal respectivas se fijan en su totalidad a un soporte vertical y se montan en las columnas de destilación en forma de una estructura solidaria.

El número de platos de las bandejas en forma de disco y bandejas de forma toroidal que se va a instalar en la columna de destilación no está particularmente limitado y se selecciona de manera adecuada, de modo que pueda obtenerse el rendimiento de separación requerido para el procedimiento particular. Si el número de platos es demasiado pequeño, la cantidad de destilación del componente de alto punto de ebullición tiende a ser grande, y aumentará la cantidad reciclada, y disminuirá la capacidad de tratamiento del reactor de descomposición, no deseándose que suceda tal caso. Por una parte, si se aumenta el número de platos más de lo necesario, no sólo aumentarán los costes de construcción, sino que también disminuye la concentración de destilación, en la parte superior, del inhibidor de polimerización contenido en el líquido de material de partida, con lo que es probable que tenga lugar una reacción de polimerización no deseada del destilado, lo que no se desea que suceda. De acuerdo con esto, las bandejas en forma de disco y las bandejas de forma toroidal que van a instalarse, se seleccionan dentro de un intervalo de desde 5 hasta 20 platos (para este número de platos, una bandeja en forma de disco o bandeja de forma toroidal se tomará como un plato).

El ácido (met)acrílico en la presente invención es preferiblemente uno obtenido mediante una reacción catalítica de oxidación en fase vapor de propano, propileno, acroleína, isobutileno, alcohol t-butílico o similares, y un producto de

reacción de oxidación gaseoso se enfría rápidamente y se extingue con agua. Luego, se lleva a cabo la separación de agua y ácido (met)acrílico mediante un método de destilación azeotrópica usando un disolvente azeotrópico o mediante un método de extracción que usa un disolvente. Adicionalmente, se separan compuestos de bajo punto de ebullición tales como ácido acético, y luego se separa un componente pesado tal como el producto de adición de Michael para obtener ácido (met)acrílico de alta pureza. Si no, pueden separarse agua y ácido acético simultáneamente por medio de un agente azeotrópico. El producto de adición de Michael anteriormente mencionado se concentrará en la fracción de alto punto de ebullición, y se prefiere que esta fracción, es decir habitualmente el líquido de colas de una columna de fraccionamiento, se mezcle con el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico, de modo que se traten todos a la vez.

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

El producto de adición de Michael es un subproducto que se va a formar en una etapa de reacción o una etapa de purificación en la producción de ácido (met)acrílico y un éster (met)acrílico, y es un compuesto que tiene ácido (met)acrílico, ácido acético, un alcohol o agua añadido según la reacción de Michael en la posición α o β de un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo presente en un procedimiento de producción de este tipo. El compuesto que tiene un grupo (met)acrililo presente en el procedimiento de producción, puede ser, por ejemplo, (met)acroleína, un ácido (met)acrílico, un ácido carboxílico que tiene un grupo (met)acrililo, tal como un ácido β -acriloxipropiónico o un ácido β -metacriloxiisobutírico (a continuación en el presente documento ambos pueden denominarse generalmente el dímero) que tiene ácido (met)acrílico añadido mediante reacción de Michael a tal ácido (met)acrílico, un trímero de ácido (met)acrílico (a continuación en el presente documento el trímero) que tiene ácido (met)acrílico añadido mediante reacción de Michael a tal dímero, o un tetrámero de ácido (met)acrílico (a continuación en el presente documento el tetrámero) que tiene ácido (met)acrílico añadido mediante reacción de Michael a tal trímero, o el éster (met)acrílico correspondiente que tiene un ácido carboxílico de este tipo que tiene un grupo (met)acrililo esterificado con un alcohol. Adicionalmente, asimismo, también puede estar contenido uno que tiene ácido (met)acrílico añadido mediante reacción de Michael a (met)acroleína. Específicamente, el producto de adición de Michael de la presente invención incluye ácido β -acriloxipropiónico o ácido β -metacriloxiisobutírico, y su éster y compuesto de aldehído (β -acriloxipropanal o β -metacriloxiisobutanal), un ácido β -alcoxipropiónico y su éster, ácido β -hidroxipropiónico o ácido β -hidroxisobutírico, y sus ésteres y compuestos de aldehído, así como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., y sus compuestos de β -acriloxilo, compuestos de β -acetoxilo, compuestos de β -alcoxilo y compuestos de β -hidroxilo. Adicionalmente, está presente un compuesto que tiene ácido acético añadido mediante reacción de Michael a un grupo (met)acrililo, aunque puede estar en una cantidad muy pequeña.

En la presente invención, como un método para producir un éster (met)acrílico, es común usar un método de hacer reaccionar alcohol con ácido (met)acrílico para su esterificación, o un método para producir un éster acrílico de un alcohol superior, haciendo reaccionar un éster acrílico de un alcohol inferior con un alcohol superior para su transesterificación. Adicionalmente, el procedimiento de producción puede ser o bien un sistema discontinuo o bien un sistema continuo. Como catalizador para tal esterificación o transesterificación, se usa habitualmente un catalizador ácido.

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

El producto de adición de Michael producido secundariamente principalmente por la reacción se concentrará en el fondo de la columna de destilación (la columna de fraccionamiento) para separar una fracción de alto punto de ebullición. De acuerdo con esto, en la presente invención, este líquido de colas se somete, como el objeto que se va a tratar, a descomposición térmica junto con el subproducto de la etapa de producción de ácido (met)acrílico anterior, y se recuperará el componente útil obtenido para la etapa de reacción para éster (met)acrílico o una etapa de purificación.

En este caso, la columna de destilación para separar la fracción de alto punto de ebullición puede variar dependiendo del tipo del éster (met)acrílico que se va a producir o el procedimiento que se va a usar, pero habitualmente, es una para separar ácido (met)acrílico y la fracción de alto punto de ebullición, o una para separar un éster (met)acrílico y la fracción de alto punto de ebullición, o una para separar ácido (met)acrílico, un alcohol y un éster (met)acrílico, y la fracción de alto punto de ebullición. La presente invención puede aplicarse a todas ellas.

En el líquido de colas de la columna de separación de fracción de alto punto de ebullición, se concentra el producto

de adición de Michael anteriormente mencionado, pero además, están contenidas cantidades sustanciales de ácido (met)acrílico y/o un éster (met)acrílico, y adicionalmente, están contenidos componentes de alto punto de ebullición tales como un inhibidor de polimerización usado en el procedimiento, un oligómero o polímero formado en el procedimiento, impurezas de alto punto de ebullición en el material de partida o sus productos de reacción.

5 Adicionalmente, en algunos casos, puede estar contenido el catalizador usado para la etapa de esterificación o transesterificación.

10 Como se mencionó anteriormente, el producto de adición de Michael producido secundariamente durante la etapa para producir ácido (met)acrílico se concentrará habitualmente en el fondo de una columna de destilación (columna de fraccionamiento) para separar el producto de ácido (met)acrílico de la fracción pesada. En este líquido de colas, también está contenida una cantidad sustancial de ácido (met)acrílico, y adicionalmente, también están contenidos el inhibidor de polimerización usado en el procedimiento, el oligómero formado en el procedimiento o componentes de alto punto de ebullición.

15 En la presente invención, como el sistema de destilación reactiva en el que se llevan a cabo simultáneamente la reacción de descomposición del producto de adición de Michael y la destilación y recuperación de la sustancia de valor, puede usarse cualquier sistema tal como un sistema continuo, un sistema discontinuo, un sistema semicontinuo o un sistema de descarga intermitente, pero se prefiere un sistema continuo. Adicionalmente, el tipo del reactor puede ser cualquiera de un reactor de tanque de agitación del tipo de mezclado completo, un reactor de tanque de mezclado completo del tipo con circulación o un reactor hueco simple, sin estar restringido a ningún tipo particular.

20 Como el catalizador, puede usarse un catalizador de ácido de Lewis o de base de Lewis conocido, pero puede usarse una simple descomposición térmica sin usar catalizador. Como condiciones para la reacción de descomposición, la temperatura es habitualmente de desde 120 hasta 280°C, preferiblemente de desde 140 hasta 240°C, y el tiempo de retención de líquido basado en el líquido de descarga, es de desde 0,5 hasta 50 horas, preferiblemente de desde 1 hasta 20 horas. Con respecto a la presión de reacción, se selecciona una condición preferiblemente de modo que la mayoría del ácido (met)acrílico, el éster (met)acrílico, el alcohol, etc. que se va a recuperar, se destile a la temperatura de reacción.

25 En la presente invención, se instala en el reactor una columna de destilación provista con bandejas de tipo disco y toroidales como se muestra en la figura 1 ó 2, para llevar a cabo la destilación reactiva. Esta parte de columna de destilación puede ser una columna conectada directamente al reactor, o una columna independiente de un sistema que se conecta a un conducto de vapor del reactor y un conducto de suministro de líquido de una columna de destilación y, por tanto, el sistema no está particularmente limitado. Adicionalmente, el sistema de calentamiento para la destilación reactiva no está particularmente limitado y puede ser un tipo de serpentín en el reactor, un tipo de intercambiador de calor multitubular interno, un tipo de camisa externa o un tipo de intercambiador de calor externo.

30 En un caso en el que se lleva a cabo la destilación reactiva en un sistema continuo, puede suministrarse el material de partida a la parte de columna de destilación o la parte de reactor en el fondo, pero se prefiere suministrarlo a la parte de columna de destilación.

35 Adicionalmente, en la presente invención, el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico que contiene el producto de adición de Michael, y el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico, pueden someterse por separado a tratamiento de descomposición térmica, o pueden mezclarse y someterse a tratamiento de descomposición térmica.

Ejemplos

40 Ahora la presente invención se describirá con mayor detalle en referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se restringe en modo alguno con tales ejemplos. En este caso el análisis de la composición del material de alto punto de ebullición se llevó a cabo de acuerdo con un procedimiento usual mediante un cromatógrafo de gases provisto con un detector de ionización por llama (FID).

EJEMPLO c1

45 Se llevó a cabo una reacción de descomposición de acuerdo con la presente invención usando como material de partida un líquido de colas de una columna de separación de fracción de alto punto de ebullición que presenta la siguiente composición:

Composición del líquido de colas

Ácido acrílico:	20% en peso
Ácido β-hidroxipropiónico:	1% en peso
β-hidroxipropionato de metilo:	8% en peso

Ácido β -acriloxipropiónico:	8% en peso
β -acriloxipropionato de metilo:	7% en peso
Ácido β -metoxipropiónico:	41% en peso
β -metoxipropionato de metilo:	12% en peso
Otros componentes de alto punto de ebullición, etc.:	3% en peso

5 Como parte del reactor en el fondo de la columna de destilación de reacción de descomposición, se suministraron un tanque de agitación compuesto por Hastelloy C que tenía un diámetro interno de 1000 mm y una altura de 2000 mm, y un medio térmico a la camisa externa para controlar la temperatura de reacción a 200°C, y se mantuvo la presión de reacción a 130 kPa. Adicionalmente, en la parte superior de este reactor de tanque de agitación, se conectaron una columna de destilación que tenía un diámetro interno de 400 mm y una altura de 4000 mm y además un condensador, con lo que se llevó a cabo una reacción de descomposición mediante un sistema de destilación reactiva.

10 En el interior de la columna de destilación, como se muestra en la figura 1, se instalaron bandejas 2A en forma de disco que tenían un diámetro D_1 de 280 mm en cinco etapas con una distancia de 600 mm desde la parte más superior hasta la parte más inferior y, entremedias de las mismas, se instalaron bandejas 2B de forma toroidal con una abertura que tenía un diámetro D_2 interno de 260 mm en cuatro etapas con una distancia igual.

15 La posición de alimentación del líquido de material de partida estaba por encima del disco de etapa más superior y se suministró el líquido de colas anteriormente mencionado como el material de partida a una tasa de 150 kg/h. Se controló el tiempo de retención de líquido mediante el nivel de líquido en el reactor de descomposición, y se ajustó de modo que el tiempo de retención basado en el líquido descargado fuese de 10 horas. Se continuó con la operación durante 1 mes a una temperatura de reacción de descomposición de 200°C, con lo que no se observó ningún aumento de la presión diferencial, y fue posible llevar a cabo la operación en una condición estabilizada.

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

25 Composición del residuo

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

30 EJEMPLO COMPARATIVO c1

35 Se llevó a cabo un reacción de descomposición durante 1 mes usando el mismo aparato, material de partida y condiciones de reacción que en el ejemplo c1 excepto en que como la parte de columna de destilación, se usó una columna de destilación empaquetada con 2000 mm de un paquete de serpentín como material de empaquetamiento en lugar de las bandejas del tipo de disco y toroidales. No hubo una clara diferencia entre el ejemplo c1 con respecto a la cantidad de descarga o a la composición del residuo, pero durante este periodo, la diferencia de presión entre la parte superior y la parte inferior de la columna de destilación aumentó gradualmente, y vencido el plazo de 1 mes, se observó un aumento de presión diferencial de 2,6 kPa. Adicionalmente, después de 1 mes, se detuvo la operación, y se extrajo el material de empaquetamiento y se inspeccionó visualmente, con lo que se encontró que se había depositado una cantidad sustancial de sustancia sólida.

45 Tal como resulta evidente a partir de los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores, cuando se usa el procedimiento de la presente invención, es posible llevar a cabo una operación continua en una condición estabilizada sin problemas de, por ejemplo, obstrucción o un aumento de la presión diferencial e impedir la deposición o acumulación de la sustancia sólida.

Aplicabilidad industrial

Según el procedimiento para descomponer un subproducto formado durante la producción de ácidos (met)acrílicos

de la presente invención, en el momento de la recuperación de una sustancia de valor tal como ácido (met)acrílico, un éster (met)acrílico y un alcohol mediante descomposición térmica mediante un sistema de destilación reactiva de un subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico y/o un subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico, se vuelve posible llevar a cabo una operación continua en una condición estabilizada mientras se impide la adhesión, deposición o acumulación de una sustancia sólida y mientras se mantiene la tasa de recuperación de la sustancia de valor a un alto nivel sin provocar un problema tal como obstrucción o un aumento de la presión diferencial de la columna de destilación debido al deterioro del estado de contacto gas-líquido. Aún, en la presente invención, puede adoptarse una columna de destilación que tiene una estructura muy simple, con lo que existirá el beneficio de que los costes de construcción serán muy bajos en comparación con otras columnas de destilación que usan bandejas o un material de empaquetamiento.

Adicionalmente, según la presente invención, es posible llevar a cabo un tratamiento de descomposición de un producto de reacción de adición de Michael producido secundariamente en la etapa para producir ácido (met)acrílico y/o un éster (met)acrílico, en una condición estabilizada, con lo que pueden recuperarse ácido (met)acrílico, un éster (met)acrílico y un alcohol, etc. a una alta tasa de recuperación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para descomponer un subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico o un éster (met)acrílico, que comprende introducir el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico o el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico en un reactor provisto con una columna de destilación, para descomponer térmicamente de ese modo el subproducto y al mismo tiempo llevar a cabo destilación para recuperar ácido (met)acrílico, ésteres (met)acrílicos y alcoholes, caracterizado porque como dicha columna de destilación, se usa una columna de destilación que está provista internamente con bandejas de tipo disco y toroidales, en el que se instalan de manera alterna bandejas de disco y bandejas toroidales y el número de bandejas de disco y el número de bandejas toroidales es de 5 a 20, en el que una bandeja en forma de disco y una bandeja de forma toroidal se toman como un plato.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico es el líquido de colas de una columna de fraccionamiento en la etapa final para producir ácido (met)acrílico, y el subproducto formado durante la producción del éster (met)acrílico es el líquido de colas de una columna de fraccionamiento para separar una fracción de alto punto de ebullición en una etapa de purificación para el éster (met)acrílico.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el subproducto formado durante la producción de ácido (met)acrílico y/o el subproducto formado durante la producción de un éster (met)acrílico contiene un producto de adición de Michael que tiene agua, un alcohol o ácido (met)acrílico añadido a un grupo (met)acrilóilo.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura de reacción de descomposición térmica es de desde 120°C hasta 280°C, y el tiempo de reacción de descomposición térmica es de desde 0,5 hasta 50 horas.

Fig. 1

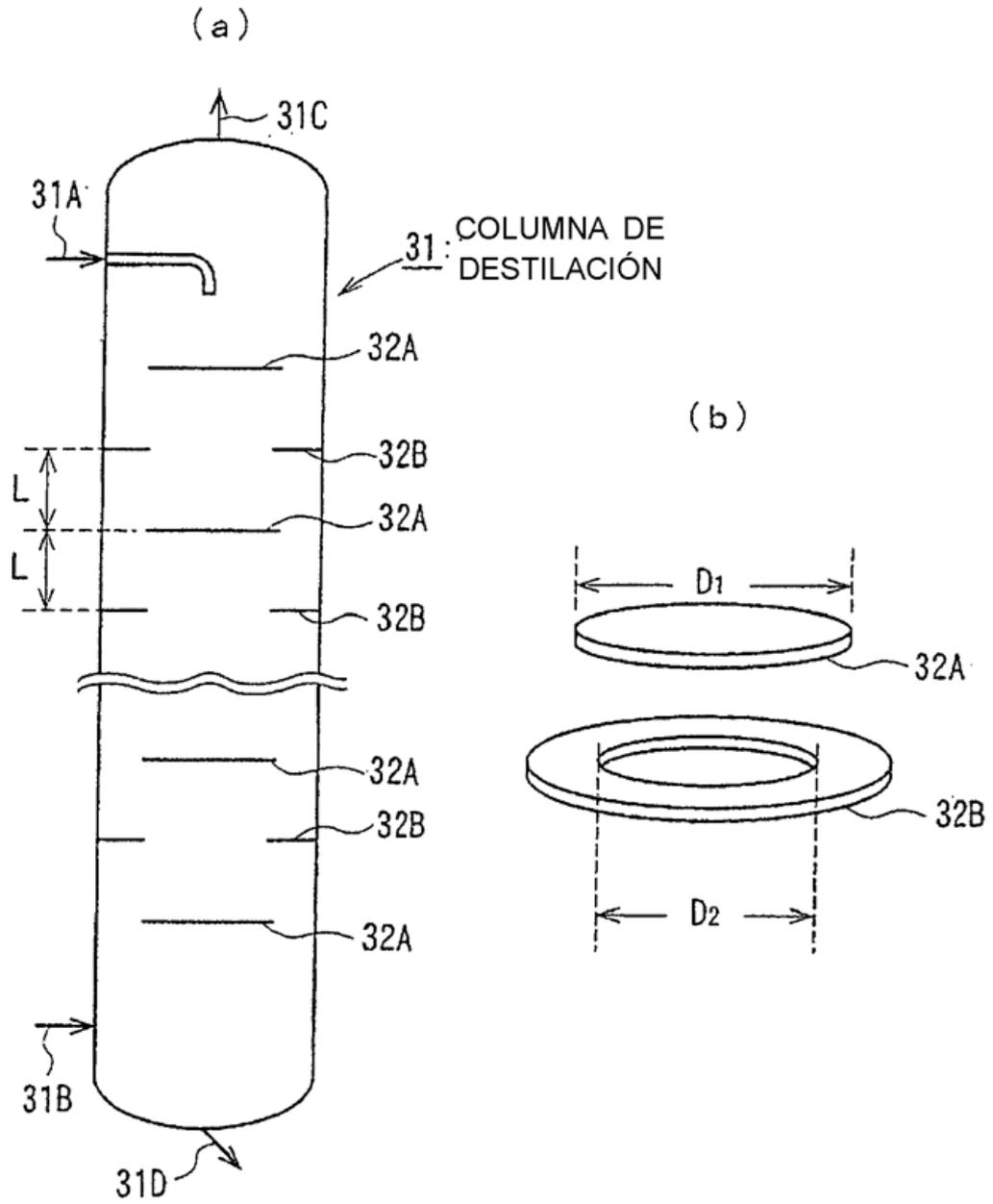
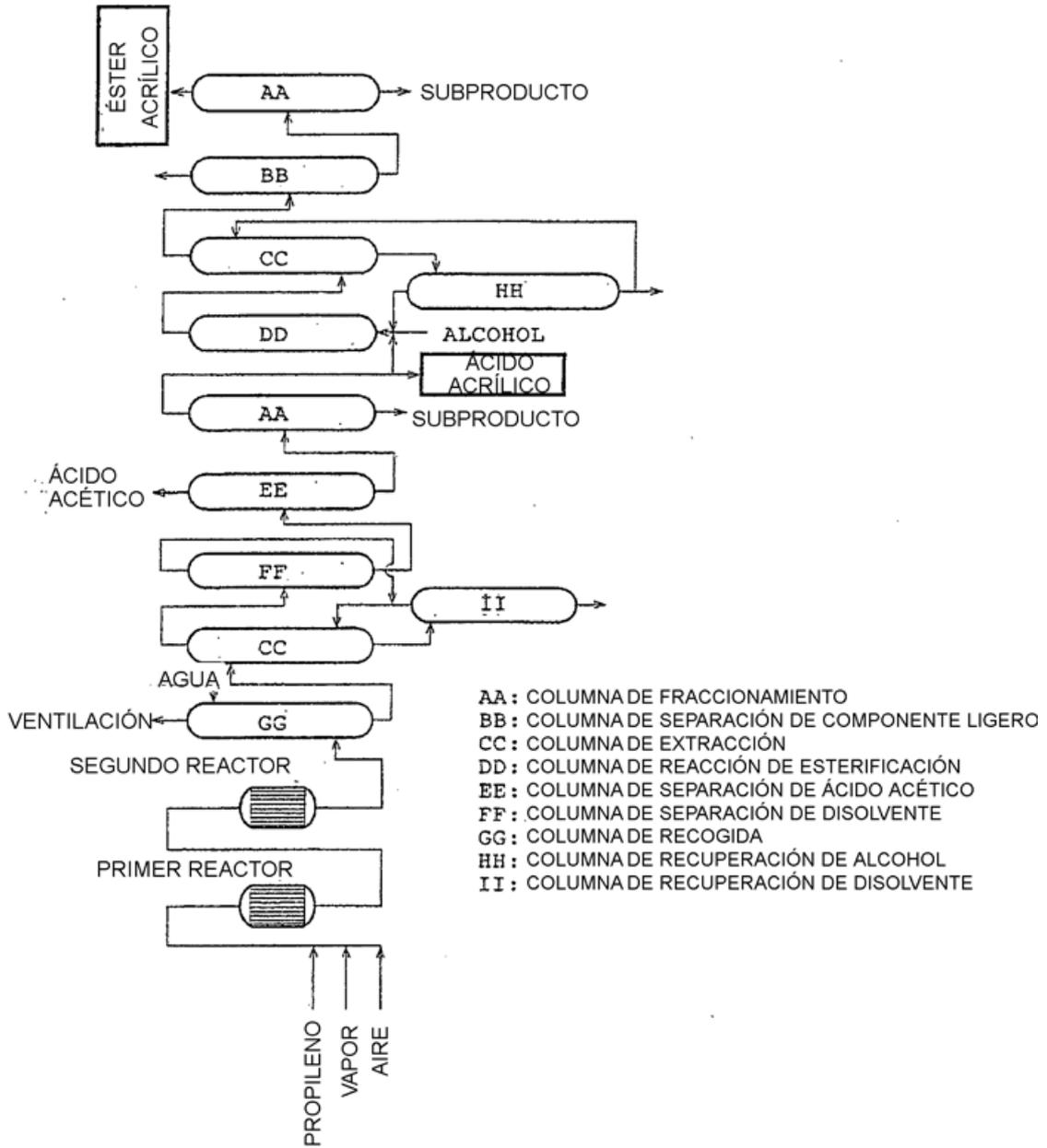


Fig. 3



PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN ÉSTER ACRÍLICO
(MÉTODO DE OXIDACIÓN EN DOS ETAPAS DE PROPILENO)

