

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 776**

51 Int. Cl.:

C07C 67/04 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 67/62 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2016 PCT/EP2016/079025**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17102297**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2016 E 16801531 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3390339**

54 Título: **Producción de terc-butil-ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados**

30 Prioridad:

15.12.2015 DE 102015121860
15.12.2015 US 201562267331 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.08.2020

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HORSTMANN, CATHARINA;
HECHLER, CLAUS;
GRACKIEWICZ, GREGOR y
SCHALL, BERND

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 779 776 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

Producción de terc-butil-ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados

La presente invención hace referencia a un procedimiento continuo para la producción del terc-butil-éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado mediante la reacción del ácido carboxílico con isobuteno.

5 Los terc-butil-ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se emplean de diversas formas. Por ejemplo, los terc-butil-ésteres del ácido (met)acrílico son sustancias iniciales importantes para la producción de polimerizados que, entre otras cosas, se emplean como componentes de agentes de revestimiento, adhesivos o resinas de laca. La producción de terc-butil-ésteres de esa clase tiene lugar en general mediante la adición catalizada por ácido, de un ácido carboxílico en isobuteno (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo 10 8, 1952, página 534; US 3,031,495 y US 3,082,246). Como catalizadores en la mezcla de reacción se utilizan ácidos solubles, por ejemplo ácidos minerales o ácidos alquilsulfónicos o arilsulfónicos (solicitudes DE-A-12 49 857, US 3,087,962, US 3,088,969) o catalizadores no solubles, como resinas de intercambio ácidas (solicitudes US 3,037,052, US 3,031,495, DE-A-31 05 399, EP-A-268 999).

15 En la solicitud WO 02/10109 A1 se describe un procedimiento para la producción continua del terc-butil-éster de un ácido carboxílico C₁-C₄ alifático mediante la reacción del ácido carboxílico con isobuteno en fase líquida, en presencia de un catalizador ácido en un reactor, donde el éster se obtiene mediante destilación, desde la mezcla de reacción que se obtiene después de la separación del isobuteno que no ha reaccionado y de la sustancia de bajo punto de ebullición.

20 La solicitud WO 02/10110 A2 describe un procedimiento para la producción de un terc-alquil-(met)acrilato mediante la reacción de ácido (met)acrílico con una olefina en fase homogénea, en presencia de un catalizador ácido y de la separación por destilación del terc-alquil(met)acrilato desde la mezcla de reacción que se obtiene después de la separación del isobuteno que no ha reaccionado y la sustancia de bajo punto de ebullición.

25 Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus ésteres, ante todo en el caso de una temperatura más elevada, pueden presentar una tendencia elevada a la polimerización. En particular en el caso de la destilación, esos compuestos generalmente están expuestos a temperaturas que pueden iniciar con facilidad una polimerización no deseada. Esto tiene como consecuencia un ensuciamiento de los aparatos, la obstrucción de conductos y bombas y la ocupación de las bases de las columnas y superficies del intercambiador de calor. El limpiado de las instalaciones es un proceso complejo, costoso y que implica una carga para el medioambiente y, debido a ello, la disponibilidad de las instalaciones se reduce en alto grado. Además, las polimerizaciones radicales no controladas pueden 30 representar un riesgo en cuanto a la seguridad.

El objeto de la presente invención, por tanto, consiste en proporcionar un procedimiento para la producción continua del terc-butil-éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, en el cual la separación del terc-butil-éster de ácido carboxílico que no ha reaccionado se desarrolle con una polimerización lo más reducida posible, tanto del terc-butil-éster, como también del ácido carboxílico.

35 En la solicitud WO 2011/110257 A2 se describe un procedimiento para la obtención de un compuesto fácilmente polimerizable, como ácido (met)acrílico, desde una mezcla de sustancias líquida, mediante destilación en un dispositivo de destilación, donde en la parte inferior del dispositivo de destilación se extrae un flujo de retorno que, como flujo de retorno líquido, sobrecalentado, se distiende en el dispositivo de destilación. El compuesto fácilmente polimerizable se separa de ese modo, por ejemplo de disolventes.

40 En la solicitud WO 2011/110257 A2 se describe la separación de un éster etilénicamente insaturado, de ácido carboxílico etilénicamente insaturado que no ha reaccionado. Esa separación por destilación, de dos compuestos fácilmente polimerizables, es exigente, puesto que las composiciones que se producen durante la separación deben ser inhibidas de modo suficiente en cuanto a la polimerización, sobre la totalidad del dispositivo de destilación. Además, los terc-butil-ésteres son relativamente de alta ebullición en comparación con los ésteres reducidos, lo cual 45 aumenta la carga térmica durante la destilación.

En la solicitud DE 10 2008 002 923 A1 se describe un procedimiento para la producción de ésteres de alquilo terciarios de ácido (met)acrílico y una olefina, donde la separación (por destilación) del éster, desde el ácido (met)acrílico, tiene lugar mediante un compuesto N-oxilo.

50 [0010] En la solicitud DE 195 392 95 A1 se describe un procedimiento para la separación por destilación continua de mezclas líquidas que contienen ácido (met)acrílico como componente principal, en un dispositivo de destilación. Se extrae flujo parcial del líquido conducido al dispositivo de destilación y, en forma sobrecalentada, se reconduce al dispositivo de destilación. El ácido (me)acrílico purificado se extrae del dispositivo de destilación, de forma superior.

Los copolímeros de terc-butil(met)acrilato, entre otras cosas, se emplean para producir formulaciones de laca que se endurecen mediante reticulación, las cuales se utilizan por ejemplo como lacas para vehículos o lacas de reparación. Para ello se considera deseable un contenido de ácido más reducido.

5 El objeto se soluciona mediante un procedimiento para la producción continua del terc- butil-éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, en el cual

a) un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se hace reaccionar con isobuteno en presencia de un catalizador ácido, produciendo una mezcla de esterificación;

b) se separa el catalizador ácido;

c) se separan componentes de baja ebullición; y

10 d) un líquido que contiene un terc- butil- éster se conduce a un dispositivo de destilación y se somete a una destilación pura en el dispositivo de destilación, donde

d1) el líquido que contiene el terc-butil éster, en el dispositivo de destilación, se separa en un producto superior gaseoso que contiene terc-butil-éster y un producto de residuo de destilación líquido que contiene un ácido carboxílico;

15 d2) el producto superior gaseoso que contiene terc- butil- éster se condensa al menos de forma parcial y el condensador se reconduce parcialmente, como reflujo, hacia el dispositivo de destilación;

d3) el producto de residuo de destilación líquido que contiene ácido carboxílico se reconduce al menos parcialmente a la etapa a);

20 d4) se extrae el producto de residuo de destilación líquido que contiene ácido carboxílico y se conduce a un calentador, se extrae del calentador un flujo de retorno líquido, sobrecalentado, y el flujo de retorno sobrecalentado se distiende en el dispositivo de destilación; y

d5) al menos en el área superior del dispositivo de destilación, la pared del dispositivo de destilación que se encuentra en contacto con el vapor al menos se calienta en subáreas y/o se aísla térmicamente.

25 Como producto de residuo de destilación se entiende un producto líquido, extraído en la parte inferior del dispositivo de destilación, por ejemplo una fase líquida extraída en el punto geodésicamente más bajo del dispositivo de destilación o de uno a tres fondos que se sitúan directamente encima. Como producto superior se entiende un producto gaseoso o líquido, extraído en la parte superior del dispositivo de destilación, por ejemplo una fase líquida extraída en la parte superior del dispositivo de destilación o de uno a tres fondos que se sitúan directamente debajo.

30 En el calentamiento realizado según la invención y la reconducción del producto de residuo de destilación líquido extraído, se evita la formación de un espacio de gas-vapor libre en todo el recorrido del conducto, hacia el calentador y desde el mismo. De este modo se evitan esencialmente fases gaseosas que se condensan en el recorrido del conducto y que pueden formar fases líquidas no estabilizadas, propensas a la polimerización.

35 En el procedimiento según la invención, además, las paredes que están en contacto con el vapor, al menos en el área superior del dispositivo de destilación, se calientan y/o se aíslan térmicamente al menos en subáreas. Mediante esa medida, la temperatura de las paredes en esa área se mantiene preferentemente mediante la temperatura de condensación del terc-butil-éster. De este modo se evita una condensación del vapor en las paredes, que puede causar la formación de fases líquidas no estabilizadas, propensas a la polimerización.

40 Como área superior del dispositivo de destilación se denomina el área libre de elementos montados por encima de la base más superior, así como por debajo de la capa de envoltura más superior. La misma se forma en general desde una base arqueada (cubierta, por ejemplo, fondo toriesférico o fondo curvado), que forma el elemento de cierre del dispositivo de destilación.

Como temperatura de condensación de un compuesto se denomina la temperatura a partir de la cual el compuesto se condensa a una presión dada, es decir que pasa desde el estado de agregación gaseoso al líquido.

45 En la esterificación, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se hace reaccionar con isobuteno en presencia de un catalizador ácido, formando una mezcla de esterificación. El ácido carboxílico etilénicamente insaturado preferentemente está seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etilacrílico, ácido

acético alílico, ácido vinilacético y ácido vinilpropiónico. En una forma de ejecución preferente, se trata de ácido acrílico o ácido metacrílico, donde el ácido metacrílico se considera como especialmente preferente.

5 En una forma de ejecución preferente, el ácido carboxílico etilénicamente insaturado presenta un contenido de ácido acético de menos de 300 ppm, de modo especialmente preferente de menos de 100 ppm, de modo completamente preferente de menos de 20 ppm, y un contenido de ácido propiónico de menos de 300 ppm, de modo especialmente preferente de menos de 200 ppm, de modo completamente preferente de menos de 130 ppm. Puesto que el ácido
10 etilénicamente insaturado con un contenido especificado de ácido acético o de ácido propiónico. El contenido de ácido acético y de ácido propiónico se determina habitualmente mediante cromatografía de gas.

15 La esterificación en general tiene lugar en ausencia de un disolvente y en fase líquida. Como catalizadores se utilizan por tanto aquellos que al menos son parcialmente solubles en la mezcla de reacción. Los catalizadores adecuados son ácidos fuertes, orgánicos o inorgánicos. Por ejemplo, son ácidos inorgánicos fuertes los ácidos minerales, como el ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido polifosfórico, preferentemente el ácido sulfúrico. Por ejemplo, son ácidos orgánicos fuertes los ácidos sulfónicos, como ácido p-toluenosulfónico, bencenosulfónico, dodecibencenosulfónico y metanosulfónico, preferentemente el ácido p-toluenosulfónico y el ácido metanosulfónico. En particular los catalizadores inorgánicos, al inicio de la reacción sólo son solubles de forma parcial en la mezcla de
20 reacción. En el curso de la reacción, el catalizador se disuelve mejor (en primer lugar debido a la formación de un éster parcial del catalizador, por ejemplo del semiéster del ácido sulfúrico). Al menos en la última sección, por tanto, el mismo se encuentra presente en general disuelto en la mezcla de reacción.

La concentración del catalizador en la mezcla de esterificación en general se ubica en general entre 0,1 a 10 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 5 % en peso, referido a la cantidad total de la mezcla de esterificación.

25 La reacción del ácido carboxílico etilénicamente insaturado con isobuteno en presencia de un catalizador ácido, de manera preferente, tiene lugar en recipientes de reacción convencionales o en columnas (DE-A-11 28 428). Un reactor adecuado, a modo de ejemplo, se describe en la solicitud WO 02/10109 A1.

30 Preferentemente, la reacción se realiza en un reactor que en particular se trata de un reactor cilíndrico. El reactor está dividido en varias secciones separadas unas de otras, preferentemente 3, 4 ó 5. Las secciones se separan unas de otras mediante paredes de separación que se extienden perpendicularmente con respecto al eje longitudinal del reactor. Las mismas presentan respectivamente al menos una abertura para posibilitar el paso de la mezcla de reacción desde una sección del reactor hacia la próxima sección. El número de las aberturas por pared separadora se orienta según el tamaño del reactor. Preferentemente, las paredes separadoras presentan una abertura que en particular se encuentra en el centro de la pared separadora. La superficie total de las aberturas por pared separadora en particular se ubica aproximadamente entre 1/2000 y 1/500 de la superficie de la sección transversal
35 del reactor.

El volumen de las secciones del reactor puede ser igual o diferente. Preferentemente, el volumen de la primera sección del reactor es mayor que aquel de las secciones restantes. En un reactor con cuatro secciones han resultado preferentes las siguientes partes de las secciones individuales en el volumen del reactor total:

Sección del reactor 1: de 25 a 50%

40 Sección del reactor 2: de 10 a 25%

Sección del reactor 3: de 10 a 25%

Sección del reactor 4: de 25 a 50%

45 Las secciones del reactor, de manera ventajosa, pueden estar equipadas con elementos incorporados para mejorar el mezclado del volumen de reacción. Los elementos incorporados adecuados son por ejemplo elementos de mezclado estáticos y elementos de montaje que actúan de forma similar, como rejillas soporte, placas de distribución o bases de cribado. Se considera especialmente preferente equipar la primera sección del reactor con elementos incorporados de esa clase, que en particular se proporcionan en la mitad superior de la sección del reactor.

50 El ácido carboxílico, en forma líquida, se suministra a la primera sección del reactor, en particular en el área de la base del reactor. El suministro puede tener lugar de forma directa, por ejemplo mediante un tubo de inmersión, pero se considera preferente proporcionar medios que posibiliten una distribución uniforme y un mezclado de las sustancias utilizadas. Los medios de esa clase son conocidos por el experto, por ejemplo se tratan de placas de distribución, placas perforadas y tubos, boquillas, etc. De manera preferente, el ácido carboxílico se suministra

5 mediante una boquilla que provoca el mezclado de un gas y de un líquido, y el mezclado del contenido del reactor. Preferentemente, el mismo está dispuesto en la base del reactor. Las boquillas adecuadas son conocidas por el experto (boquilla de chorro, boquilla de mezclado, boquilla de dos componentes, etc.) y están descritas por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, quinta edición, 1992, página 280. En particular en el caso de la utilización de una boquilla de esa clase el flujo en las dos primeras secciones del reactor es turbulento, pero en las siguientes secciones del reactor es esencialmente laminar. Esto permite la conexión en cadena de secciones de reacción de diferentes características, por ejemplo turbulenta con remezclado elevado, como en el tipo depósitos de agitación, o de forma laminar con un remezclado reducido, como en el tipo reactor tubular, debido a lo cual la respectiva sección del reactor puede conformarse de forma especialmente ventajosa.

10 El catalizador se suministra en la mezcla con el ácido carboxílico, donde puede emplearse catalizador nuevo o catalizador recuperado, o una mezcla de los mismos.

15 Ha resultado ventajoso suministrar al reactor al menos una parte de la fase líquida de la sustancia de alto punto de ebullición, desde la separación de catalizador que se describe a continuación y/o al menos una parte del producto de residuo de destilación, de la destilación pura. De ese modo se recicla una cantidad principal del catalizador ácido y del ácido carboxílico que no ha reaccionado.

El isobuteno puede suministrarse de forma líquida y/o gaseosa. Preferentemente, se suministra mediante un tubo anular con una pluralidad de aberturas de salida.

20 Desde la primera y/o la segunda sección del reactor puede extraerse una parte de la mezcla de reacción y puede reconducirse nuevamente a la sección correspondiente. Gracias a esto se garantiza un mejor mezclado de la mezcla de reacción. La reconducción del flujo parcial, de manera conveniente, tiene lugar mediante la boquilla de mezclado antes mencionada, hacia la primera sección del reactor y/o mediante otra boquilla en el área de la abertura que se encuentra en la pared separadora, hacia la segunda sección del reactor. La otra boquilla puede tratarse de una boquilla del tipo antes mencionado para la boquilla de mezclado. Preferentemente se utiliza una boquilla cónica. De manera preferente, la misma está dispuesta de manera que su abertura de salida se encuentra aproximadamente a la altura de la pared separadora que separa la primera de la segunda sección. Para controlar o regular la temperatura, el flujo parcial respectivamente extraído puede guiarse mediante un cambiador de calor.

25 La mezcla de esterificación obtenida se extrae en el extremo superior del reactor y se conduce a otro tratamiento. El isobuteno gaseoso, que no ha reaccionado, se acumula en el área superior del reactor. Preferentemente, desde el flujo de gas que contiene isobuteno, extraído en el extremo superior del reactor, se condensan compuestos orgánicos condensables, como ácido carboxílico que no ha reaccionado, y se liberan de ese modo de gases inertes con respecto a la esterificación, como aire y butano. El isobuteno que no ha reaccionado se disuelve parcialmente en los componentes condensados. Los componentes orgánicos condensados se suministran después en forma líquida, por ejemplo mediante la boquilla de mezclado, a la primera sección del reactor.

35 La temperatura de esterificación se sitúa en total en el rango de aproximadamente 10 a 40 °C. Preferentemente, la misma se controla de manera que es elevada de forma máxima en la primera sección del reactor. Preferentemente, la temperatura de reacción en la primera sección del reactor se ubica en el rango de aproximadamente 30 a 40 °C. En la segunda sección es más reducida, preferentemente aproximadamente en 5 a 15°C. La temperatura en las secciones subsiguientes después de la segunda sección puede ser igual o diferente. La misma en general no es más elevada que en la segunda sección, preferentemente es más reducida, en particular aproximadamente entre 3 y 40 10 °C. En la cuarta sección la misma en general es tan elevada como en la tercera sección o aproximadamente de 1 a 5 °C más reducida. La temperatura en la última sección del reactor, de manera preferente, se ubica en el rango de aproximadamente 10 a 25 °C.

La distribución de temperatura en un reactor con 4 secciones preferentemente es del siguiente modo:

45 Sección 1: de 33 a 38 °C
 Sección 2: de 23 a 28 °C
 Sección 3: de 15 a 22 °C
 Sección 4: de 15 a 22 °C

La temperatura en la sección 3 y 4 puede ser igual o diferente.

50 Puesto que la adición de ácidos carboxílicos en isobuteno es exotérmica, para regular la temperatura de reacción es conveniente disipar el calor de reacción, al menos en las dos primeras secciones del reactor. Lo mencionado tiene

lugar en particular con la ayuda de intercambiadores de calor que pueden estar realizados situados en el exterior o en el interior. También es posible una refrigeración de las paredes del reactor. Ha resultado conveniente efectuar el control de temperatura en las dos primeras secciones del reactor con la ayuda de intercambiadores de calor situados en el exterior, mediante los cuales se guía un flujo parcial de la mezcla de reacción que se encuentra en la respectiva sección del reactor y se reconduce nuevamente.

La esterificación puede realizarse con presión negativa, sin presión o bajo sobrepresión leve (de 100 a 300 mbar absoluto), o preferentemente con sobrepresión (por ejemplo de 0,5 a 3 bar).

La mezcla de reacción que sale desde el reactor contiene una parte elevada del éster deseado. Además contiene reactantes que no han reaccionado, catalizador, estabilizador, ésteres o ácido del catalizador y otros productos secundarios mínimos. La mezcla de reacción contiene sólo cantidades muy reducidas de producto de oligomerización -isobuteno, en general < 2 % en peso, referido a la mezcla de reacción.

Desde la mezcla de esterificación se separa primero el catalizador ácido. Para separar el catalizador ácido la mezcla de esterificación preferentemente se evapora de forma parcial, debido a lo cual se obtiene una fase líquida de la sustancia de alto punto de ebullición que contiene el catalizador ácido y un vapor que contiene terc-butil-éster e isobuteno. La fase líquida de la sustancia de alto punto de ebullición se reconduce en general al reactor, al menos de forma parcial.

La evaporación parcial puede realizarse de cualquier modo, pero preferentemente se realiza en dos etapas. En general, la evaporación tiene lugar a una temperatura aumentada y a una presión reducida. Las condiciones se orientan según el producto respectivamente deseado. En general, las mismas se seleccionan de manera que la temperatura se ubica en el rango de aproximadamente 50 a 150°C. La presión se regula de manera que la evaporación tiene lugar de forma rápida y cuidadosa. Preferentemente, la presión se ubica por ejemplo en el rango de 10 a 200 mbar absoluto, de modo especialmente en el rango de 30 a 90 mbar absoluto, de modo completamente preferente en el rango de 50 a 70 mbar absoluto.

Para generar el vacío son adecuadas todas las bombas de vacío. Para evitar la contaminación ha dado buenos resultados utilizar bombas libres de aceite lubricante. De manera especialmente preferente se utilizan bombas de vacío Roots sin aceite lubricante y las así llamadas bombas de vacío helicoidales que funcionan en seco. De manera alternativa pueden utilizarse bombas de vacío de anillo líquido, en las cuales el éster- diana se utiliza por ejemplo como líquido de bloqueo.

La evaporación de dos etapas preferentemente se realiza de manera que en una primera etapa se evapora de 40 a 95 % en peso, preferentemente de 60 a 90 % en peso del éster deseado. El vapor, junto con el terc-butil-éster y ácido carboxílico, contiene los componentes de baja ebullición, como terc-butanol, terc-butilacetato y diisobuteno. El residuo de destilación que se produce en la primera destilación, como primera fase de la sustancia de alto punto de ebullición comprende esencialmente el terc-butil-éster restante, ácido carboxílico, catalizador ácido y componentes de alto punto de ebullición, por ejemplo compuestos poliméricos de (met)acrilato, en el caso de la utilización de ácido (met)acrílico. De 10 a 100 % de la primera fase de alto punto de ebullición se conducen a la segunda etapa de evaporación. En el caso de que sólo una parte de la primera fase de la sustancia de alto punto de ebullición se suministre a la segunda etapa de evaporación, el resto de la primera fase de la sustancia de alto punto de ebullición se reconduce al reactor. En la segunda etapa de evaporación se evaporan el éster-diana restante y la cantidad principal de ácido carboxílico (de hasta aproximadamente 90 % en peso).

El residuo de destilación de la segunda etapa de evaporación, como segunda fase de la sustancia de alto punto de ebullición, comprende esencialmente el catalizador ácido, el ácido carboxílico restante y los componentes de alta ebullición. La segunda fase de la sustancia de alto punto de ebullición se expulsa al menos de forma parcial, preferentemente por completo. No obstante, la misma también puede conducirse parcialmente al reactor. Los vapores de las dos etapas se combinan y se condensan. El destilado contiene en general < 20 ppm, en particular < 10 ppm de catalizador.

Las dos etapas de evaporación pueden realizarse en dispositivos habituales. Sin embargo, preferentemente se utilizan dispositivos que permiten una destilación rápida, por ejemplo evaporadores de película. El experto conoce evaporadores de película adecuados, véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición, volumen B3,2-21 a 2-24, así como 3-1 a 3-25, 1988.

Preferentemente, en la primera etapa de evaporación se utilizan evaporadores de película descendente o evaporadores de flujo descendente, y en la segunda etapa evaporadores de capa delgada con escobillas o evaporadores de tubo helicoidal.

Ha resultado especialmente preferente utilizar en la primera etapa de evaporación un evaporador de de película descendente, como el descrito a modo de ejemplo en la solicitud WO 02/10110.

ES 2 779 776 T3

5 El vapor que esencialmente contiene el éster-diana, ácido carboxílico y componentes de baja ebullición, como terc-butano, terc-butilacetato y diisobuteno, habitualmente se condensa. Preferentemente, la condensación tiene lugar en uno o en una pluralidad de condensadores de placas o de haz tubular conectados en serie. Preferentemente se utilizan condensadores de haz tubular con tubos dispuestos de forma vertical, por los cuales circula vapor desde arriba hacia abajo. Preferentemente, el vapor no condensado se reconduce al reactor.

10 En una forma de ejecución, la condensación del vapor tiene lugar como condensación de dos etapas, en la cual una cantidad principal del éster se condensa a una primera temperatura y otra cantidad del éster se condensa a una segunda temperatura que es menor que la primera temperatura. Debido a esto se alcanza una separación lo más completa posible del terc-butil éster, en el caso de una co-condensación lo más reducida posible de isobuteno que no ha reaccionado. La condensación de fraccionamiento, de manera preferente, tiene lugar en dos condensadores conectados en serie.

15 Para evitar acumulaciones de sólidos en las superficies de contacto del condensador, de manera conveniente, un flujo parcial del condensado acumulado recircula para lavar las superficies de contacto de manera continua. El condensado que ha recirculado, por ejemplo mediante un distribuidor, puede distribuirse de modo uniforme sobre el tubo del condensador de haz tubular y circula hacia abajo en las paredes internas de los tubos del condensador. En el caso de la utilización de ácidos carboxílicos con capacidad de polimerización, de ese modo, se logra también una distribución de un estabilizador descrito a continuación en detalle.

20 El condensado (combinado) de la condensación del vapor se suministra a una separación del componente de bajo punto de ebullición, que preferentemente se realiza mediante una destilación. En la separación del componente de la sustancia de bajo punto de ebullición, los componentes de baja ebullición, es decir, componentes distintos de isobuteno, cuyo punto de ebullición es menor que aquél del éster-diana, preferentemente se separan mediante destilación en la parte superior. En la separación de la sustancia de bajo punto de ebullición se producen además otras cantidades de isobuteno que no ha reaccionado, las cuales preferentemente se separan de los componentes de bajo punto de ebullición y se reconducen a la etapa. En la producción de terc-butil-metacrilato, como sustancias de bajo punto de ebullición se presentan por ejemplo terc-butilacetato y diisobuteno.

30 Para la separación de las sustancias de bajo punto de ebullición, condensado proveniente de la separación del catalizador se conduce a una columna de destilación de las sustancias de bajo punto de ebullición, donde en el residuo de destilación se obtiene un producto líquido liberado por las sustancias de bajo punto de ebullición y en la parte superior se obtiene un vapor de la sustancia de bajo punto de ebullición. El producto líquido liberado por las sustancias de bajo punto de ebullición, que esencialmente comprende éster-diana y ácido carboxílico, se conduce a otro tratamiento. El vapor de la sustancia de bajo punto de ebullición se condensa. Preferentemente, el condensado se reconduce parcialmente como reflujo hacia la parte superior de la columna de destilación de la sustancia de bajo punto de ebullición.

35 El vapor no condensado de las sustancias de bajo punto de ebullición puede contener hasta 5 % en peso de éster-diana, referido al producto superior. El vapor de la sustancia de bajo punto de ebullición contiene además isobuteno y preferentemente se conduce a la esterificación.

40 La temperatura de destilación (temperatura del residuo de destilación) en la columna de destilación de la sustancia de bajo punto de ebullición se ubica en general en el rango de 30 a 110°C. La presión se selecciona de modo correspondiente, dependiendo del producto. Durante la producción de terc-ácido butil metacrílico-éster la presión se ubica por ejemplo en el rango de 0,1 a 0,25 bar (absoluto).

Como columna de destilación de la sustancia de bajo punto de ebullición se consideran columnas habituales con lechos o envases preparados o bases con campanas, válvulas o cribas. Preferentemente, sin embargo, se utiliza una columna de base con 30 a 50 bases de flujo dual. La entrada de flujo hacia la columna de destilación de la sustancia de bajo punto de ebullición en general tiene lugar en el área central.

45 La condensación de los componentes de bajo punto de ebullición, de manera preferente, tiene lugar en uno o en una pluralidad de condensadores conectados en serie, en particular condensadores de placas o de haz tubular. Preferentemente se utilizan condensadores de haz tubular con tubos dispuestos de forma vertical, por los cuales circula vapor desde arriba hacia abajo.

50 El diisobuteno es el componente principal de las sustancias de bajo punto de ebullición separadas. El diisobuteno es una mezcla de diferentes isómeros de isoocteno. Su punto de condensación en la práctica se ubica bien próximo. Como punto de referencia puede ser válido por ejemplo el punto de condensación de 2,4,4-trimetilpent-1-eno.

En una forma de ejecución, la condensación del vapor de la sustancia de bajo punto de ebullición tiene lugar como condensación de dos etapas, en la cual una cantidad principal del diisobuteno se condensa a una primera temperatura y otra cantidad del diisobuteno se condensa a una segunda temperatura que es menor que la primera

temperatura. Debido a esto se alcanza una separación lo más completa posible del diisobuteno, en el caso de una co-condensación lo más reducida posible de isobuteno que no ha reaccionado. La condensación de fraccionamiento, de manera preferente, tiene lugar en dos condensadores conectados en serie.

5 Después de la separación del catalizador ácido (etapa b), así como de los componentes de bajo punto de ebullición (etapa c) desde la mezcla de esterificación, el líquido que contiene terc-butil-éster se somete a una destilación pura en un dispositivo de destilación (etapa d).

10 En la destilación pura, el líquido que contiene el terc-butil éster, en el dispositivo de destilación, se separa en un producto superior gaseoso que contiene terc-butil-éster y un producto de residuo de destilación líquido que contiene un ácido carboxílico. El producto de residuo de destilación, al menos de forma parcial, en particular de forma completa, se reconduce a la esterificación.

La temperatura de destilación se ubica en general en el rango de 40 a 130 °C. La presión se selecciona en correspondencia con el éster que debe destilarse.

15 El dispositivo de destilación habitualmente se trata de una columna de destilación, por ejemplo de una columna de base convencional, por ejemplo de una columna con 30 a 50 bases de flujo dual y entrada en el área central de la columna. El éster-diana esencialmente puro se separa sobre la parte superior de la columna. El procedimiento según la invención puede realizarse como una destilación continua, por ejemplo en una columna de destilación, pero también como una destilación realizada de forma desplazada, por ejemplo en una ampolla de destilación.

20 En la destilación pura, se calientan y/o al menos se aíslan térmicamente las paredes en el área superior del dispositivo de destilación. Mediante el calentamiento, así como mediante el aislamiento térmico de las paredes en el área superior, se evita una condensación de productos gaseosos en las paredes, que puede condicionar la formación de fases líquidas no estabilizadas, propensas a una polimerización.

25 En general, el dispositivo de destilación está conformado de manera que una cubierta está unida a la parte cilíndrica del dispositivo de destilación mediante una brida. La brida representa un puente térmico; de este modo pueden predominar temperaturas más reducidas que en el resto del área superior, debido a lo cual predomina un potencial de condensación aumentado. Por lo tanto, en este punto es ventajosa una inhibición adicional de la polimerización.

30 De manera preferente, en el tubo de vapor, mediante el cual el producto superior gaseoso que contiene el terc-butil-éster sale desde el dispositivo de destilación, se dosifica un inhibidor de polimerización. Preferentemente, la dosificación tiene lugar mediante un medio de limitación de flujo, preferentemente de un medio que permite una distribución fina del líquido. Preferentemente, como medio de limitación de flujo se utiliza un diafragma, una válvula, un limitador, un disco perforado, una boquilla, un tubo capilar o combinaciones de los mismos, en particular una boquilla. La utilización de un medio de limitación de flujo permite una distribución mejorada del estabilizador en las paredes en el área superior del dispositivo de destilación, así como en la brida que une la cubierta y la parte cilíndrica del dispositivo de destilación.

35 Debido a las diferentes volatilidades de las sustancias que deben separarse se presentan perfiles de concentración sobre la longitud de la columna. De este modo, en el área superior del dispositivo de destilación predomina el terc-butil-éster y en el área inferior el ácido carboxílico etilénicamente insaturado, que no ha reaccionado. También los inhibidores de polimerización utilizados para la estabilización presentan diferentes volatilidades. El punto de ebullición de los inhibidores de polimerización en general es más alto que aquél del terc-butil-éster. De este modo puede suceder que el terc-butil-éster, así como el ácido carboxílico se evaporen y se condensen en un punto más frío del dispositivo de destilación. Los condensados aquí están inhibidos potencialmente de modo insuficiente en cuanto a la polimerización. La formación de esos condensados se previene calentando las paredes en el área superior del dispositivo de destilación y/o mediante su aislamiento térmico. La distribución fina del inhibidor de polimerización en el tubo de vapor, además, conduce a una distribución más uniforme del inhibidor de polimerización en las paredes en el área superior del dispositivo de destilación y, con ello, a condensados menos propensos a la polimerización.

45 El calentamiento de las paredes en el área superior del dispositivo de destilación preferentemente tiene lugar debido a que el área que debe calentarse se pone térmicamente en contacto con un revestimiento por el que circula un medio calentador, por ejemplo vapor caliente.

50 Preferentemente, el revestimiento se trata de un revestimiento doble, de un serpentín semitubular, o de tubos o conductos de calentamiento, en particular de un serpentín semitubular. Por un serpentín semitubular se entiende un segmento tubular en forma de semicasco que se coloca alrededor del área que debe calentarse y se suelda con su pared externa. El serpentín semitubular preferentemente funciona con vapor caliente a una presión de 1,2 a 2,5 bar, de modo especialmente preferente de 1,3 a 1,7, por ejemplo de 1,5 bar. Habitualmente la presión puede regularse. Generalmente, la temperatura se ubica en el rango de 105 a 130 °C, preferentemente en el rango de 108 a 113 °C.

De manera alternativa puede utilizarse también un calentamiento eléctrico, por ejemplo mediante alambres calentadores o esteras de calentamiento.

5 La temperatura de las paredes en el área superior del dispositivo de destilación también puede mantenerse por encima de la temperatura de condensación del terc-butil-éster, mediante el aislamiento térmico. No obstante, se considera preferente un calentamiento activo de las paredes en el área superior del dispositivo de destilación.

El aislamiento térmico de las paredes en el área superior del dispositivo de destilación puede tener lugar mediante la aplicación de materiales de aislamiento habituales en la pared externa del área superior como lana (de vidrio), materiales compuestos, paneles o placas, o tubos.

10 La temperatura de las paredes calentadas preferentemente se ubica en el rango de 2 a 20 °C, de modo especialmente preferente de 2 a 15 °C, por ejemplo de 5 a 10 °C por encima de la temperatura de condensación del terc-butil-éster, en el caso de la presión que predomina en el dispositivo de destilación.

El producto superior gaseoso que contiene terc-butil-éster se condensa al menos de forma parcial. El condensado se reconduce parcialmente como reflujo hacia el dispositivo de destilación. La otra parte del condensado sale del procedimiento, como producto.

15 Cuanto más elevada es la relación de reflujo en el dispositivo de destilación, tanto mejor resulta la separación de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y el terc-butil-éster. Por la relación de reflujo se entiende la relación de la cantidad de condensado reconducido al dispositivo de destilación, del producto superior gaseoso que contiene terc-butil-éster, con respecto a la cantidad de condensado conducido posteriormente, del producto superior gaseoso que contiene terc-butil-éster. De este modo, mediante la utilización de una relación de reflujo elevada, puede obtenerse
20 un terc-butil-éster con menos ácido carboxílico. Una relación de reflujo elevada, sin embargo, condiciona una temperatura del residuo de destilación elevada y una carga térmica más elevada del ácido carboxílico etilénicamente insaturado y del terc-butil-éster. Preferentemente, la relación de reflujo se ubica en el rango de 2 a 4, de modo especialmente preferente en el rango de 2,5 a 3,5. En particular bajo esas condiciones se vuelven efectivas las ventajas del procedimiento según la invención.

25 De manera preferente, el producto final presenta un contenido total de ácido acético, ácido propiónico y ácido carboxílico etilénicamente insaturado de menos de 300 ppm, de modo especialmente preferente de menos de 200 ppm, de modo completamente preferente de menos de 130 ppm. De modo especialmente preferente, el producto final presenta un contenido total de ácido de menos de 300 ppm, de modo especialmente preferente de menos de
30 200 ppm, de modo completamente preferente de menos de 130 ppm. Para la determinación del contenido de ácido, el índice de acidez se determina habitualmente de forma titrimétrica y se indica como contenido de ácido metacrílico.

La condensación del producto superior gaseoso, de manera preferente, tiene lugar en uno o en una pluralidad de condensadores conectados en serie, en particular condensadores de placas o de haz tubular. Preferentemente se utilizan condensadores de haz tubular con tubos dispuestos de forma vertical, por los cuales circula vapor desde arriba hacia abajo.

35 Si se utiliza un condensador individual, entonces la presión en el condensador preferentemente se ubica en el rango de 10 a 200 mbar absoluto, de modo especialmente preferente en el rango de 30 a 100 mbar absoluto, de modo completamente preferente en el rango de 50 a 90 mbar absoluto. La temperatura en el condensador preferentemente se ubica en el rango de 45 a 80 °C, de modo especialmente preferente de 50 a 65 °C, por debajo de la temperatura de condensación del terc-butil-éster, a la presión utilizada. Preferentemente, la temperatura se
40 ubica en el rango de -25 a 0 °C, de modo especialmente preferente en el rango de -20 a -5 °C.

Por ejemplo, la temperatura de condensación del terc-butilacrilato a 60 mbar absoluto asciende a 43 °C. En ese caso, de manera conveniente, el condensador funciona con refrigeración de salmuera.

45 En una forma de ejecución, la condensación del producto superior gaseoso tiene lugar como condensación parcial de dos etapas. Debido a esto se alcanza una separación lo más completa posible del terc-butil éster, en el caso de una co-condensación lo más reducida posible de las sustancias de bajo punto de ebullición no separadas. La condensación parcial de dos etapas, de manera preferente, tiene lugar en dos condensadores conectados en serie. Las temperaturas indicadas de las condensaciones parciales se refieren a la temperatura del condensado durante la extracción del respectivo condensador.

50 La temperatura del refrigerante del segundo condensador es aproximadamente de 30 a 60 °C más reducida que aquella del primer condensador, en el cual el refrigerante presenta una temperatura en el rango de aproximadamente 10 a 35°C.

ES 2 779 776 T3

Preferentemente, la primera temperatura se ubica entre 0 y 45 °C, de manera preferente entre 5 y 35 °C, por debajo de la temperatura de condensación del terc-butil-éster a la primera presión, y la segunda temperatura se ubica entre 45 y 80 °C, preferentemente entre 50 y 65 °C, de modo completamente preferente entre 50 y 55 °C, por debajo de la temperatura de condensación del terc-butil-éster a la segunda presión.

- 5 La segunda temperatura se ubica al menos 5°C por debajo de la primera temperatura. Preferentemente, la segunda temperatura se ubica al menos 10 °C, de modo especialmente preferente al menos 20 °C, de modo completamente preferente al menos 30 °C y del modo más preferente 40 °C, por debajo de la primera temperatura.

- 10 La primera presión se ubica preferentemente en el rango de 10 a 200 mbar absoluto, de modo especialmente preferente en el rango de 30 a 100 mbar absoluto, de modo completamente preferente en el rango de 50 a 90 mbar absoluto. La segunda presión se ubica preferentemente en el rango de 10 a 200 mbar absoluto, de modo especialmente preferente en el rango de 30 a 100 mbar absoluto, de modo completamente preferente en el rango de 50 a 90 mbar absoluto. Mayormente, el primer y el segundo condensador están conectados del lado del gas. La primera y la segunda presión entonces son iguales.

- 15 Por ejemplo, la temperatura de condensación del terc-butilacrilato a 60 mbar absoluto asciende a 43 °C. En ese caso, para la refrigeración del primer condensador, de manera conveniente, puede utilizarse agua de río o agua de refrigeración templada de forma adecuada, mientras que el segundo condensador se utiliza operado con refrigeración de salmuera.

El condensado (combinado) sale del procedimiento de forma parcial, como producto.

- 20 El producto de residuo de destilación líquido que contiene ácido carboxílico se reconduce a la esterificación, al menos de forma parcial. De manera ventajosa, el producto de residuo de destilación líquido que contiene ácido carboxílico, el cual se reconduce a la esterificación, se enfría a una temperatura en el rango de 25 a 40°C, preferentemente de 25 a 35 °C. Usualmente se utiliza para ello un refrigerador de agua caliente, que funciona a una temperatura en el rango de 25 a 35 °C, por ejemplo a 30°C.

- 25 Después de la refrigeración, el flujo parcial del flujo del residuo de destilación, que se reconduce a la esterificación, es conducido para la separación de impurezas sólidas, preferentemente mediante un dispositivo. Preferentemente, éste se trata de un filtro. De ese modo, en gran medida pueden eliminarse impurezas no disueltas, sólidas, como por ejemplo partículas de polimerizado. De este modo pueden evitarse atascamientos, por ejemplo en los conductos. Se considera conveniente proporcionar al filtro un conducto de derivación que pueda conectarse, para poder extraer el mismo para limpiarlo o para un cambio, sin interrumpir el procedimiento.

- 30 Otro flujo parcial del producto de residuo de destilación líquido es conducido mediante un evaporador de circulación forzada, por tanto es extraído, y es conducido a un calentador desde el cual se extrae un flujo de retorno líquido, sobrecalentado, y se distiende hacia el dispositivo de destilación.

- 35 La presión en el producto de residuo de destilación líquido, extraído desde el dispositivo de destilación, que es reconducido al dispositivo de destilación, se aumenta mediante sobrecalentamiento. El flujo de retorno sobrecalentado se distiende mediante un medio de limitación de flujo. Debido a esto tiene lugar un sobrecalentamiento del líquido por sobre su punto de ebullición, con respecto a la presión en el interior del dispositivo de destilación.

- 40 Al pasar el líquido sobrecalentado por el medio de limitación de flujo e ingresar nuevamente en el dispositivo de destilación tiene lugar una evaporación abrupta del líquido. Esa evaporación abrupta, que se desarrolla bajo un aumento considerable del volumen, conduce a una aceleración del flujo de fluido que ingresa en el dispositivo de destilación, debido a lo cual se reduce el riesgo de una formación de acumulaciones, por ejemplo de polímeros, en el punto de entrada hacia el dispositivo de destilación. Por lo tanto, se considera ventajoso que el medio de limitación de flujo se disponga inmediatamente antes del nuevo ingreso del líquido sobrecalentado en el dispositivo de destilación, o incluso en el interior del mismo.

- 45 En una forma de ejecución, el dispositivo de destilación funciona de manera adecuada mediante la dosificación de inhibidores de polimerización (estabilizadores) en puntos adecuados, por ejemplo en la parte superior del dispositivo de destilación. De ese modo se evita que se produzcan vapores del compuesto levemente polimerizable o condensados de esos vapores en recipientes y conductos tubulares que están humedecidos con soluciones de estabilizador.

- 50 Se considera ventajoso que mediante el funcionamiento del evaporador en una circulación forzada se logre una velocidad de flujo aumentada en comparación con un funcionamiento con circulación natural, del líquido en el dispositivo de calentamiento, por ejemplo en el haz tubular del intercambiador de calor. Debido a esto se alcanza un limpiado continuo de las superficies de intercambio de calor, mediante el producto que circula. Otra ventaja de la

invención es la transferencia térmica mejorada mediante la velocidad de flujo aumentada, entre el intercambiador de calor y el líquido calentado, la cual a su vez contribuye a evitar sobrecalentamientos locales.

5 En la realización del procedimiento según la invención, como dispositivo transportador se utiliza una bomba, para posibilitar el funcionamiento de calentador con circulación forzada. De manera preferente, la bomba se dispone entre el conducto de extracción y el calentador, de manera que se incrementa la presión en el calentador consecutivo en la dirección de flujo, para impedir una evaporación del líquido, aguas abajo del mismo. Puede utilizarse otra bomba para descargar el flujo de producto de residuo de destilación líquido.

10 Se considera preferente agregar un agente de anti- biocorrosión al flujo guiado hacia el dispositivo transportador, por ejemplo seleccionado entre los derivados de succinimida comercializados bajo la denominación KOMAD, para proteger al mismo de la corrosión, de una obstrucción o de daños. De ese modo pueden eliminarse en gran medida impurezas no disueltas, sólidas, como por ejemplo partículas de polimerizado, antes de que lleguen al calentador y puedan producir allí obstrucciones.

15 Como calentadores pueden emplearse intercambiadores de calor habituales, preferentemente se utiliza un intercambiador de calor que funciona en un intercambio térmico indirecto con respecto a un medio calentador, en particular un intercambiador de calor de haz tubular. Preferentemente, el mismo funciona en una instalación horizontal. También es posible la utilización de intercambiadores de calor de placas o intercambiadores de calor de espiral, en lugar de intercambiadores de calor de haz tubular, puesto que en ese caso, observando las velocidades de flujo correspondientes, así como con una evaporación suprimida, pueden alcanzarse las mismas ventajas que con un intercambiador de calor de haz tubular.

20 También es posible calentar con energía eléctrica el líquido extraído desde el dispositivo de destilación.

25 Preferentemente, como medio de limitación de flujo se utiliza un diafragma, una válvula, un limitador, un disco perforado, una boquilla, un tubo capilar o combinaciones de los mismos, en particular una válvula. Por ejemplo puede utilizarse una válvula de cono giratorio. Se considera especialmente preferente que pueda regularse la característica de apertura del medio de limitación de flujo. De este modo, la presión en el evaporador también puede mantenerse siempre sobre la presión de ebullición del líquido, referido a la presión en el interior del dispositivo de destilación, también en el caso de velocidades de flujo modificadas, tal como pueden producirse por ejemplo en el caso de una puesta en funcionamiento o de un apagado.

30 En el estado estacionario, en el reactor, los eductos se encuentran presentes como solución en el éster -diana, lo cual permite una homogeneización de la reacción y una disipación de calor especialmente ventajosa. Para poner en funcionamiento el reactor, por tanto, el reactor se llena preferentemente con el éster-diana. A continuación, los eductos y el catalizador se introducen en el reactor y comienza la reacción.

35 Al apagarse la instalación, el contenido del reactor se conduce preferentemente a un recipiente colector. El recipiente colector está dispuesto en el punto geodésicamente más bajo de la instalación y está conectado al reactor mediante conductos separados. En el caso de una fuga, de este modo, es posible vaciar rápidamente el reactor. Habitualmente, para ello no se necesita un sistema de bombeo. El recipiente colector dispone de una compensación de presión y está llenado con un gas que contiene oxígeno, con un contenido de oxígeno de 10 % en volumen de oxígeno o menos, preferentemente de 5 % en volumen de oxígeno o menos, en gas inerte, preferentemente nitrógeno. La refrigeración del recipiente colector tiene lugar mediante una bomba y un intercambiador de calor externo. El contenido del recipiente colector puede procesarse posteriormente de modo independiente.

40 Los eductos, en particular el ácido carbónico, preferentemente se utilizan en gran medida libres de agua. Las superficies que se encuentran en contacto con los componentes de reacción durante el procedimiento preferentemente se componen de materiales que, en cuanto a la resistencia técnica a la corrosión, están adaptados a la corrosividad del ácido carboxílico utilizado, como por ejemplo acero inoxidable de la calidad 1.4541, 1.4571, o aceros inoxidables al menos equivalentes en cuanto al comportamiento frente a la corrosión. Debido al contenido de agua muy reducido en el sistema del proceso, en esos materiales, tampoco en el caso de la utilización de ácidos inorgánicos fuertes como catalizador, no se produce un ataque corrosivo más allá de la resistencia relevante técnica. En las instalaciones de producción para ésteres etilénicamente insaturados habitualmente existe la necesidad de limpiar con lejía de sosa caliente, debido a lo cual los materiales utilizados experimentan una carga alternada entre el ácido orgánico y el agente limpiador lejía de sosa. La utilización de los así llamados aceros dúplex, como 1.4462, puede ser ventajosa para una resistencia a largo plazo mejorada del equipamiento relativo a los aparatos.

45 En particular en las áreas, en donde junto con la carga corrosiva descrita, debido a ácidos orgánicos, y a un ácido inorgánico fuerte como catalizador, adicionalmente se encuentran presentes además una temperatura elevada y una carga mecánica, como en el evaporador de capa delgada para la separación del catalizador ácido de la parte principal de la sustancia orgánica, se considera ventajoso utilizar materiales marcadamente más resistentes a la corrosión, por ejemplo materiales a base de níquel, 2.4602, 2.4605, 2.4610 o 2.4819. Esos materiales, junto con la

5 durabilidad mejorada a largo plazo, conforme a la experiencia, debido a tasas de remoción aún menos corrosivas en comparación con los aceros inoxidable, poseen además reservas considerables en el caso de la presencia no prevista de agua como agente que favorece la corrosión. La utilización de esos materiales posibilita propiedades ventajosas de funcionamiento de emergencia sin temer la pérdida total rápida de los aparatos. El agua, a diferencia del funcionamiento de regulación, puede estar presente en el sistema, por ejemplo mediante una introducción temporaria no deseada en el sistema, por ejemplo mediante sustancias auxiliares o de utilización cargadas con agua, mediante una fuga en la refrigeración del reactor o en los condensadores utilizados para la condensación fraccionada, o debido a una fuga de vapor en el proceso, en los aparatos calentados directamente con vapor.

10 Para limpiar el reactor, el reactor vaciado preferentemente se llena con solución de hidróxido de sodio calentada aproximadamente a 80°C (por ejemplo 5 % en peso en agua desmineralizada) y la solución recircula en el reactor. La lejía refrigerada, que ha quedado después de la limpieza, se desecha, eventualmente después de un tratamiento adecuado para la descarga en un dispositivo de tratamiento de agua residual (por ejemplo una planta de tratamiento de aguas). Después del limpiado del reactor, en particular de suciedad orgánica, los restos de la solución en el sistema del reactor u otras partes de la instalación limpiadas pueden eliminarse mediante un enjuague con agua.

15 El isobuteno es altamente inflamable y en presencia de oxígeno puede formar mezclas explosivas que, en presencia de determinadas concentraciones de oxígeno, pueden encenderse en superficies calientes. La instalación funciona de manera adecuada en el funcionamiento normal, así como en procesos de puesta en funcionamiento y de apagado, de manera que la concentración de oxígeno en la fase gaseosa se ubica en todo momento por debajo de la concentración de oxígeno requerida para una explosión. Para ello, la instalación, antes de la puesta en funcionamiento, preferentemente se lava y se llena con un gas con un contenido de oxígeno de 10 % en volumen de oxígeno o menos, preferentemente de 6 % en volumen de oxígeno o menos, en la mezcla con un gas inerte, preferentemente nitrógeno. Preferentemente, el gas que contiene oxígeno se trata del así llamado aire pobre, con un contenido de oxígeno de 10 % en volumen de oxígeno o menos, producido por ejemplo mediante una dilución adecuada de aire con nitrógeno, por ejemplo molecular. Todos los componentes que deben conducirse en el proceso, de manera preferente, se suministran bajo una atmósfera de aire pobre. Una exclusión de oxígeno completa en particular no se considera deseable cuando uno de los estabilizadores, indicados a continuación, necesita oxígeno para desplegar su efectividad. Si se necesita oxígeno durante el procedimiento, entonces en puntos adecuados aire pobre nuevo se suministra preferentemente de forma continua, por ejemplo en el residuo de destilación del dispositivo de destilación. La utilización de aire pobre evita que, también en el caso de una falta de homogeneidad en la composición de la fase gaseosa, se atraviese un área de la composición de gas, peligrosa en cuanto a una explosión.

35 Para detectar fugas de aire, en particular dentro de componentes de la instalación que funcionan a presión negativa, preferentemente en los distintos puntos de la instalación están instaladas mediciones de oxígeno en línea. De manera especialmente preferente, esas mediciones de oxígeno en línea se instalan en los conductos del vapor no condensable de las condensaciones de fraccionamiento.

40 El reactor está completamente lleno de líquido y, por tanto, de manera preferente, está asegurado con una válvula de seguridad contra una dilatación térmica. Además, de manera preferente, el reactor dispone de un sistema de aislamiento rápido, de vaciado y de distensión (SAEES) mediante el cual, en el caso de una fuga, todo el contenido del reactor puede dejarse salir sin contacto con el medio ambiente, hacia un recipiente colector ventilado, que está aireado o ventilado de forma artificial de forma segura en cuanto a explosiones. El contenido de ese recipiente colector, de manera preferente, puede refrigerarse mediante un intercambiador de calor, para poder disipar de forma controlada el calor producido eventualmente después de la reacción. El recipiente colector y sus equipos asociados están realizados de manera que su contenido, preferentemente, puede suministrarse de nuevo al proceso en distintos puntos.

45 Los ácidos carboxílicos utilizados en el presente procedimiento, si se tratan de ácidos carboxílicos con grupos etilénicamente insaturados, ante todo en el caso de una temperatura más elevada, pueden presentar una fuerte tendencia a la polimerización. En particular en el caso de la destilación, esos compuestos generalmente están expuestos a temperaturas que pueden iniciar con facilidad una polimerización radical no deseada. Por una parte, esto tiene como consecuencia un ensuciamiento de los aparatos, la obstrucción de conductos y bombas y la ocupación de las bases de las columnas y superficies del intercambiador de calor. El limpiado de las instalaciones es un proceso complejo, costoso y que implica una carga para el medioambiente y, debido a ello, la disponibilidad de las instalaciones se reduce en alto grado. Por otra parte, las polimerizaciones radicales no controladas pueden representar un riesgo en cuanto a la seguridad. La utilización de estabilizadores adecuados puede impedir polimerizaciones de esa clase.

55 Para la inhibición de la polimerización se utilizan habitualmente estabilizadores o inhibidores. Esos estabilizadores generalmente son sólidos y se suministran al procedimiento en una solución. La producción de las soluciones de estabilizador, de manera preferente, tiene lugar de forma discontinua como carga por lotes.

Son estabilizadores adecuados por ejemplos los compuestos de N-oxilo, compuestos nitrosados, compuestos fenol, fenotiazinas o mezclas de los mismos. El efecto de inhibición de la polimerización de los estabilizadores se refuerza generalmente mediante la presencia de oxígeno molecular. En algunos casos, se requiere forzosamente la presencia de oxígeno molecular para la actividad efectiva del estabilizador. Por lo tanto, se considera preferente que en la instalación se encuentre presente oxígeno molecular.

Los compuestos N-oxilo adecuados comprenden 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4-HT), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-n-propoxipiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-metoxietoxi)piperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-metoxietoxi-acetoxi) piperidina; 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-estearato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-acetato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-butilrato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-2-etilhexanoato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-octanoato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-laurato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilbenzoato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-4-terc-butylbenzoato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-succinato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-adipato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-sebacato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-n-butilmalonato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)ftalato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-isofalato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-tereftalato, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-hexahidrotereftalato, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-alliloxi-piperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-acetamidopiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-(N-butil-formamido)piperidina, N,N'-bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)adipamida, N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-caprolactama, N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-dodecilsuccinimida, 2,4,6-tris-(N-butil-N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-striaizina, 4,4'-etilenbis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-onas), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,3-dihidroxi-propoxi) piperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-hidroxi-4-oxapentoxi)piperidina, di-terc-butilnitroxilo y 4,4',4"-tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)fosfito.

Se considera especialmente adecuado el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4-HT).

Los compuestos nitrosados adecuados comprenden nitrosfenol, N-nitrosodifenilamina, isoamilnitrito, N-nitrosociclohexilhidroxilamina, N-nitroso-N-fenilhidroxilamina y sus sales.

Los compuestos fenol adecuados comprenden hidroquinona, 2-metoxifenol, 3-metoxifenol, 4-metoxifenol (MEHQ), 2-etoxifenol, 3-etoxifenol y 4-etoxifenol. El 4-metoxifenol (MEHQ) se considera especialmente adecuado.

Las fenotiazinas adecuadas comprenden fenotiazina (PTZ), 2-metilfenotiazina, 2-octilfenotiazina, 2-nonilfenotiazina, 2,8-dimetilfenotiazina, 3,7-dimetilfenotiazina, 3,7-dietilfenotiazina, 3,7-dibutilfenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina y 2,8-dioctilfenotiazina, 3,7-dinonilfenotiazina, 2,8-dinonilfenotiazina, 2-(α,α -dimetilbencil) fenotiazina, 3,7-bis(α,α -dimetilbencil)fenotiazina y 2,8-bis(α,α -dimetilbencil)fenotiazina. La fenotiazina (PTZ) se considera especialmente adecuada.

También pueden utilizarse varios estabilizadores al mismo tiempo. Los estabilizadores se emplean generalmente en cantidades de aproximadamente 2 a 2000 ppm, referido a la cantidad total de ácido carboxílico e isobuteno.

De manera preferente, el estabilizador se agrega diluido en un disolvente. En principio son adecuados todos los disolventes en los cuales sea soluble el respectivo estabilizador, y que pueda mezclarse con la fase líquida que debe estabilizarse. Para evitar una contaminación con disolventes (externos) no requeridos primero en el proceso, o la necesidad de la separación de un disolvente externo, preferentemente se utiliza como disolvente un líquido que de todos modos se encuentra presente en el proceso. De manera especialmente preferente, el éster-diana puro se utiliza como disolvente.

La introducción del estabilizador tiene lugar respectivamente de forma habitual, mediante el suministro con bombas, controlado en cuanto a la cantidad; preferentemente, la solución de estabilizador se pulveriza para una mejor distribución, mediante dispositivos de pulverización, como boquillas de pulverización.

Algunos de los estabilizadores mencionados sólo son efectivos en presencia de oxígeno, por ejemplo MEHQ, debido a lo cual sería ventajosa una concentración de oxígeno relativamente elevada, como se encuentra presente en el aire. Por otra parte, la concentración de oxígeno debe estar limitada a valores relativamente reducidos, para que no se produzcan mezclas que puedan provocar una explosión. El procedimiento se realiza de manera adecuada, de manera que la concentración de oxígeno en la fase gaseosa, en todos los puntos relevantes y en todo momento, se ubica por debajo del límite de explosión. Preferentemente, la relación de volumen del oxígeno con respecto al nitrógeno, en todas las mezclas gaseosas que se presentan en las etapas a) a d); se ubica en el rango de 0,03 a 0,11.

La tendencia a la polimerización, ante todo en la fase líquida, existe en el caso de concentraciones reducidas de estabilizadores y eventualmente oxígeno. Puesto que los estabilizadores en general son poco volátiles, en los pasos de evaporación se acumulan en el residuo de destilación de la respectiva instalación de evaporación. Por lo tanto,

normalmente es necesario agregar nuevamente estabilizador después de la evaporación de compuestos con capacidad de polimerización, cuando los compuestos se condensan, ya que el condensado en general resulta en gran medida libre de estabilizadores.

5 El procedimiento según la invención comprende una pluralidad de pasos del procedimiento, en los cuales mezclas de sustancias con composiciones muy diferentes se encuentran presentes en el caso de las más diversas condiciones del proceso. Para asegurar un funcionamiento seguro y económicamente ventajoso se necesita una variación de los estabilizadores respectivamente agregados, que se introducen en distintos puntos en el procedimiento.

10 En una forma de ejecución preferente, durante la reacción del ácido carboxílico con isobuteno se encuentra presente un estabilizador seleccionado entre fenotiazinas, de modo especialmente preferente PTZ. El ácido (met)acrílico utilizado ya puede estabilizarse previamente con PTZ, lo cual especialmente es ventajoso durante la puesta en funcionamiento de la instalación. Otras cantidades de PTZ pueden dosificarse en el reactor. El PTZ, durante la separación del catalizador ácido, mediante la evaporación parcial de la mezcla de esterificación, pasa a la fase líquida de la sustancia con alto punto de ebullición, que se separa del flujo principal que contiene el producto.
15 Preferentemente, la fase líquida de la sustancia con alto punto de ebullición se reconduce nuevamente al reactor, de manera que en general sólo cantidades complementarias reducidas de PTZ deben suministrarse de nuevo continuamente al proceso.

20 En una forma de ejecución preferente, durante los pasos de condensación se agrega un estabilizador seleccionado entre compuestos N-oxilo. De manera especialmente preferente se agrega una solución de 4-HT en el éster-diana. La adición del estabilizador, de manera preferente, tiene lugar en la entrada de vapor en el condensador; en el caso de una condensación parcial de dos etapas, en la entrada de vapor en el primer condensador. Con un flujo de retorno del condensado hacia la entrada de vapor del segundo condensador, ese estabilizador llega también al segundo condensador.

25 La columna de destilación de la sustancia con bajo punto de ebullición, del mismo modo, de manera preferente, se estabiliza con un estabilizador seleccionado entre compuestos N-oxilo, de modo especialmente preferente 4-HT. El flujo de entrada en la columna de destilación de la sustancia con bajo punto de ebullición contiene 4-HT desde el paso precedente, otra cantidad de 4-HT se agrega en la parte superior de la columna de destilación de la sustancia con bajo punto de ebullición, en particular en la entrada de vapor del primer condensador, y con el reflujo de condensado llega también a la columna de destilación de la sustancia con bajo punto de ebullición.

30 En una forma de ejecución preferente, a la entrada del dispositivo de destilación se agrega un estabilizador seleccionado entre compuestos N-oxilo, de modo especialmente preferente 4-HT.

35 El residuo de destilación y la parte de salida del dispositivo de destilación se estabilizan mediante el compuesto N-oxilo. Se considera preferente no estabilizar la parte de refuerzo del dispositivo de destilación con compuestos N-oxilo, ya que no podría evitarse por completo la conversión de los compuestos de esa clase. Los compuestos N-oxilo no se consideran deseables en el éster-diana, porque pueden conducir a cambios de color del producto y a sustancias producidas debido a ello. Por lo tanto, en la parte de refuerzo del dispositivo de destilación se agrega un estabilizador seleccionado entre compuestos fenol, en particular MEHQ. Ese estabilizador se utiliza también para estabilizar el producto y, por tanto, no actúa de forma desventajosa, así como no debe separarse en un paso posterior. El MEHQ, de manera preferente, se agrega al flujo de recirculación mediante los condensadores y/o al reflujo de condensado, en el dispositivo de destilación. De manera conveniente, esto tiene lugar mediante inyección, con una boquilla instalada en el centro de la salida del tubo de vapor.
40

45 Para garantizar la efectividad del MEHQ, en el residuo de destilación del dispositivo de destilación preferentemente se suministra un gas que contiene oxígeno molecular, preferentemente aire pobre (5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno). Mediante esas medidas es posible impedir la formación de polimerizado en los condensadores, los tubos de vapor y en el dispositivo de destilación, o al menos suprimirla de manera que, de modo económicamente ventajoso, sean posibles periodos operativos largos del funcionamiento sin una detención para un limpiado.

La invención se ilustra en detalle mediante las figuras que se adjuntan y los ejemplos.

La figura 1 es una representación esquemática de una instalación adecuada para la realización del procedimiento según la invención.

50 La figura 2 es una representación esquemática de una instalación de destilación adecuada para la realización de la destilación pura.

La figura 3 muestra la presión diferencial en un dispositivo de destilación según la figura 2, el cual funciona con un evaporador de circulación natural y sin un calentamiento del área superior del dispositivo de destilación, en función del tiempo.

5 La figura 4 muestra la potencia de calentamiento en un dispositivo de destilación según la figura 2, el cual funciona con un evaporador de circulación natural y con un calentamiento del área superior del dispositivo de destilación, como consumo de vapor, en función del tiempo.

La figura 5 muestra la presión diferencial y la potencia de calentamiento (como consumo de vapor) en un dispositivo de destilación según la figura 2, el cual funciona con un evaporador de circulación forzada y con un calentamiento del área superior del dispositivo de destilación, en función del tiempo.

10 Según la figura 1, mediante un mezclado M1, un ácido carboxílico C₁-C₄ etilénicamente insaturado, un estabilizador I1 y el catalizador ácido se suministra como mezcla al reactor R1 mediante un conducto 1 y una boquilla E1 (no representado en la figura 1). En el residuo de destilación del reactor R1 se introduce isobuteno. Mediante la boquilla E1, al reactor R1 se suministran además vapores B3 y B6 no condensados, que contienen isobuteno, de los condensadores C2 y C4. El condensado del refrigerador de retorno W1 se suministra al reactor R1.

15 En el reactor R1 tiene lugar la reacción de adición de isobuteno y el ácido carboxílico C₁-C₄ etilénicamente insaturado. El reactor tiene cuatro zonas de reacción refrigeradas. Las zonas de reacción están separadas unas de otras por placas separadoras, donde el paso desde una zona de reacción hacia la siguiente se compone de un orificio con una sección transversal reducida. La mezcla de los reactivos en el reactor tiene lugar mediante la boquilla E1 y mediante vorticidad en el paso desde una zona a la siguiente.

20 La descarga del producto de reacción líquido G1 en la parte superior del reactor R1 tiene lugar mediante una regulación del estado, de manera que se encuentra presente siempre un límite de fase líquido/gas constante. La fase gaseosa que se compone esencialmente de gases inertes, isobuteno y cantidades reducidas del terc-butil-éster se suministra al refrigerador de retorno W1 mediante el conducto 2. El condensado del refrigerador de retorno W1 contiene isobuteno y ácido acrílico, y se suministra al reactor R1 mediante el conducto 3. La fase gaseosa del refrigerador de retorno W1, mediante el conducto 4, sale del procedimiento.

25 El producto de reacción líquido G1 se extrae lateralmente en la parte superior del reactor R1 y, de forma controlada en cuanto a la cantidad, se suministra a la unidad de evaporación V1, compuesta por un evaporador de película descendente y un recipiente de separación (no representado en detalle en la figura 1). La presión del producto de reacción líquido, mediante una válvula de estrangulación (no representado en la figura 1), desde la presión del reactor se reduce a una presión negativa, con la cual tiene lugar la siguiente separación del catalizador. En el evaporador de película descendente de la unidad de evaporación V1, la mezcla de reacción se evapora de forma parcial y se conduce posteriormente al recipiente de separación. El recipiente de separación, de manera preferente, contiene un separador por goteo, para separar de forma segura los componentes con alto punto de ebullición, como ácido sulfúrico y el estabilizador I1. Los componentes no gaseosos se acumulan en el recipiente de separación como primera fase de la sustancia con alto punto de ebullición y se refrigera mediante un refrigerador externo (no ilustrado en la figura 1), para impedir una reacción reversa del terc-butil-éster contenido dentro, que produzca ácido carboxílico e isobuteno.

30 Una parte de la primera fase de la sustancia con alto punto de ebullición, de manera controlada en cuanto a la cantidad, se suministra al evaporador de capa delgada V2, para posibilitar la otra separación del ácido carboxílico, así como del terc-butil-éster, como gas. La fase gaseosa generada en el evaporador de capa delgada V2, mediante el conducto 5, se reconduce al recipiente de separación de la unidad de evaporación V1, mientras que una parte de la segunda fase líquida SPh2 se conduce al recipiente de sedimentación A1. Preferentemente, flujos parciales de la segunda fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh2 se utiliza para precalentar el flujo de suministro hacia el evaporador de capa delgada de la unidad de evaporación V1. Mediante la variación de los flujos parciales calientes puede variar la composición del flujo de suministro hacia el evaporador de capa delgada de la unidad de evaporación V1, así como la temperatura del flujo de suministro.

35 Otra parte de la primera fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh1 y otra parte de la segunda fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh2, una con otra, o respectivamente de forma individual mediante la boquilla E1, se reconduce al reactor R1 (la reconducción de la segunda fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh2 no se ilustra en la figura 1).

40 Los componentes gaseosos, provenientes del recipiente de separación de la unidad de evaporación V1, se condensan con fraccionamiento en los condensadores C1 y C2, donde el vapor B2 del condensador C1 se conduce al condensador C2. Un estabilizador I2 se agrega en la parte superior del condensador C1 y un estabilizador I3 se agrega en la parte superior del condensador C2. Para la refrigeración del condensador C1 puede utilizarse por ejemplo agua de río o agua templada de modo adecuado, mientras que el condensador C2 funciona con

55

refrigeración de salmuera. El vapor B3 no condensado en el condensador C2 se conduce al reactor R1 mediante la boquilla E1.

5 Los condensados K1 y K2 que se producen en los condensadores C1 y C2 se combinan y se conducen lateralmente a la columna de destilación D1. En la columna de destilación D1 se separan sustancias con bajo punto de ebullición, ante todo diisobuteno e isobuteno. El calentamiento del residuo de destilación de la columna de destilación D1 tiene lugar mediante un evaporador de circulación (no representado en la figura 1), mediante el cual recircula una parte del residuo de destilación. Las sustancias con bajo punto de ebullición B4 se descargan en forma de vapor en la parte superior de la columna de destilación D1 y se condensan con fraccionamiento en los condensadores C3 y C4. El vapor B5 del condensador C3 se conduce al condensador C4. Para la refrigeración del condensador C3 puede utilizarse por ejemplo agua de río o agua templada de modo adecuado, mientras que el condensador C4 funciona con refrigeración de salmuera. El vapor B6 no condensado en el condensador C4 se conduce al reactor R1 mediante la boquilla E1. Un estabilizador I4 se agrega en la parte superior del condensador C3. Los condensados K3 y K4 que se producen en los condensadores C3 y C4 se combinan; un flujo parcial es conducido como reflujo hacia la columna de destilación D1, el resto se suministra al recipiente de sedimentación A2.

15 El flujo del residuo de destilación S1 de la columna de destilación D1 es conducido lateralmente a la columna de destilación D2. En la entrada de la columna de destilación D2 se dosifica estabilizador I5. El calentamiento del residuo de destilación de la columna de destilación D2 tiene lugar mediante un evaporador de circulación (no representado en la figura 1), mediante el cual recircula una parte del residuo de destilación. En el marco de la recirculación, al residuo de destilación de la columna de destilación D2 se conduce además aire pobre.

20 En la columna de destilación D2, el terc-butil-éster se separa del ácido carboxílico etilénicamente insaturado que ha quedado. Habitualmente, el punto de ebullición del ácido carboxílico se ubica por encima del punto de ebullición del terc-butil-éster, por lo cual el terc-butil-éster puro se extrae desde la parte superior y el ácido carboxílico se encuentra presente en el residuo de destilación de la columna de destilación D2. Para evitar una condensación del terc-butil-éster en la parte superior de la columna, la parte superior de la columna se calienta con vapor. De este modo se previene también una polimerización del terc-butil-éster, que resulta eventualmente de la condensación. El flujo del residuo de destilación S2 de la columna de destilación S2 se reconduce al reactor R1 mediante un intercambiador de calor (no representado en la figura 1), y eventualmente mediante un filtro (no representado en la figura 1). El filtro puede estar provisto de un conducto de derivación, para poder extraer el mismo para limpiarlo o para un cambio, sin interrumpir el procedimiento.

30 El vapor B7 de la columna de destilación D2 se condensa con fraccionamiento en los condensadores C5 y C6; el vapor B8 del condensador C5 se conduce al condensador C6. Un estabilizador I7 se agrega en la parte superior del condensador C5 y un estabilizador I8 se agrega en la parte superior del condensador C6. El vapor B9 no condensado en el condensador C6 se disipa como gas residual, desde el procedimiento. El gas residual se suministra por ejemplo a una antorcha o a una quema de gas residual.

35 Un flujo parcial de los condensados P1 y P2 combinados, desde los condensadores C5 y C6, se proporciona a los condensadores C5 y C6 (no ilustrado en la figura 1), así como mediante la adición del estabilizador I6, como reflujo, hacia la columna de destilación D2. Otro flujo parcial de los condensados P1 y P2 combinados, desde los condensadores C5 y C6, sale del procedimiento como terc-butil-éster puro, mediante un intercambiador de calor (no ilustrado en la figura 1). Para una estabilización del almacenamiento, al terc-butil-éster puro puede agregarse otro estabilizador I9.

45 La instalación, de manera preferente, dispone de un sistema de aislamiento rápido, de vaciado y de distensión (SAEES) mediante el cual, en el caso de una fuga, todo el contenido del reactor R1 puede dejarse salir hacia un recipiente colector ventilado (no representado en la figura 1). El contenido de ese recipiente colector puede refrigerarse mediante un intercambiador de calor, para poder disipar el calor producido debido a la reacción. El contenido del recipiente colector puede suministrarse nuevamente al procedimiento en distintos puntos, en particular al reactor R1, al evaporador de película descendente V2 o al evaporador de capa delgada de la unidad de evaporación V1.

50 La figura 2 es una forma de ejecución preferente de la figura 1. Según la figura 2, el flujo del residuo de destilación S1 de la columna de destilación D1 se conduce lateralmente a la columna de destilación D2. En la entrada de la columna de destilación D2 se dosifica estabilizador I5. Un flujo parcial de los condensados P1 y P2 combinados, desde los condensadores C5 y C6 (no ilustrado en la figura 2), mediante la adición del estabilizador I6, como reflujo, se proporciona a la columna de destilación D2.

55 El calentamiento del residuo de destilación de la columna de destilación D2 tiene lugar mediante un evaporador de circulación forzada Z1, mediante el cual una parte del residuo de destilación S2 recircula mediante la bomba V1. El flujo calentado desde el evaporador de circulación se reconduce a la columna de destilación D2 mediante una boquilla E2. Al residuo de destilación de la columna de destilación D2 se suministra aire pobre L1.

5 En la columna de destilación D2, el terc-butil-éster se separa del ácido carboxílico etilénicamente insaturado que ha quedado. Habitualmente, el punto de ebullición del ácido carboxílico se ubica por encima del punto de ebullición del terc-butil-éster, por lo cual el terc-butil-éster puro se extrae desde la parte superior y el ácido carboxílico se encuentra presente en el residuo de destilación de la columna de destilación D2. Para evitar una condensación del terc-butil-éster en la parte superior de la columna, la parte superior de la columna se calienta con vapor. De este modo se previene también una polimerización del terc-butil-éster, que resulta eventualmente de la condensación. Esa polimerización se previene además mediante la dosificación de un inhibidor I10 en el tubo de vapor B7, mediante una boquilla D3.

Ejemplo 1

10 El siguiente ejemplo se realizó en una instalación según la figura 1. Todos los porcentajes indicados están referidos al peso, en tanto no se indique otra cosa. Ácido metacrílico e isobuteno se hicieron reaccionar mediante la adición de ácido sulfúrico, formando terc-butil-metacrilato. La instalación se limpió y llenó con aire pobre (5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno).

15 Ácido metacrílico (MAS, 99,97%, 0,012% ácido acético, 0,011% ácido propiónico, 575 kg/h), en un mezclador M1, se mezcló con el ácido metacrílico reconducido desde el residuo de destilación de la columna de destilación D2 (91,35% MAS, 5,15% sustancia con alto punto de ebullición, 3,32% TBMA, 485 kg/h) y con una solución de fenotiazina (PTZ) (97,97% MAS, 2,10% PTZ, 0,01 m³/h) como estabilizador I1. Ácido sulfúrico (técnicamente, 96%, 3,7 kg/h) se dosificó mediante nitrógeno (3,5 bar absoluto). Además, un flujo parcial (1,500 kg/h) de la fase líquida se suministró a la mezcla desde el recipiente de separación de la unidad de evaporación V1.

20 Los eductos líquidos y los flujos de retorno se suministraron como mezcla, mediante el conducto 1, un refrigerador (haz tubular, 180 m², acero inoxidable 1.4571, no representado en la figura 1) y la boquilla E1, al reactor R1, de una columna de soplado en cascada. La temperatura de salida del refrigerador ascendía a 33 °C.

25 El isobuteno (402 kg/h) se dosificó directamente en el residuo de destilación del reactor. Además, los vapores B3 y B6 que contienen isobuteno, provenientes de los condensadores C2 y C4 (122 m³/h), junto con el condensado que contiene terc-butil-metacrilato, desde el refrigerador de retorno W1, se dosificaron en el reactor R1 mediante la boquilla E1. La boquilla E1 se trataba de una boquilla de chorro de eyector. En la boquilla tiene lugar un aumento de presión, mediante el chorro impulsado, en aproximadamente 2 bar absoluto.

30 El reactor R1 tenía cuatro zonas de reacción, donde el paso consistía en un orificio con una sección transversal reducida (diámetro 24 mm). Las zonas de reacción respectivamente se refrigeraron (zona 1: refrigerador externo con agua de río con 121 kW, zona 2: refrigerador externo de salmuera con 28 kW, zona 3: refrigerador interno de salmuera con 14 kW, zona 4: refrigerador interno de salmuera con 14 kW, donde la temperatura de la salmuera ascendía en cada caso a -20 °C). En el reactor R1 tuvo lugar la reacción de adición levemente exotérmica (-37,6 kJ/mol) de isobuteno y ácido metacrílico a una temperatura de 35°C en la zona 1, de 25 °C en la zona 2, de 20 °C en la zona 3 y de 16 °C en la zona 4, y a una presión de 1,92 bar absoluto.

35 El mezclado de los reactivos en el reactor tuvo lugar, por una parte, mediante la boquilla E1 y, por otra parte, mediante vorticidad en el paso desde una zona hacia la siguiente. En la parte superior del reactor (zona 4) se reguló un límite de fase líquido/gas mediante una regulación del estado.

40 La fase gaseosa comprendió 41,18% de isobuteno, 0,74% de terc-butilmetacrilato (TBMA) y gases inertes y, mediante el conducto 2, se condujo al refrigerador de retorno W1. El TBMA arrastrado fue condensado mediante refrigeradores de retorno W1 y, mediante el conducto 3, mezclado con el vapor que contiene isobuteno, desde los condensadores C2 y C4, se recondujo al reactor R1 mediante la boquilla E1. La presión en la parte superior del reactor R1 se reguló a 1,21 bar absoluto en el conducto de gas residual. En la base del reactor se presentó una presión de 1,92 bar. Los componentes gaseosos del refrigerador de retorno W1 (4,37 m³/h) salieron del proceso mediante el conducto 4.

45 El producto de reacción líquido proveniente del reactor R1 tuvo la siguiente composición:

8,58% isobuteno

41,63% MAS

44,00% TBMA

0,68% diisobuteno

2,66% sustancia con alto punto de ebullición

2,10% ácido sulfúrico

0,35% otros componentes

5 El producto de reacción líquido desde el reactor R1 (3,39 m³/h, 16 °C) se descargó en el extremo superior del reactor R1 y mediante un filtro de criba (0,1 m², no ilustrado en la figura 1), se suministró al evaporador de película descendente (71,5 °C, 309 kW, 47 m²) de la unidad de evaporación V1. Mediante una válvula de control (regulación de flujo), la presión se redujo en 60 mbar absoluto. Se formó una mezcla de dos fases mediante la evaporación de una parte de los componentes con bajo punto de ebullición. En el evaporador de película descendente de la unidad de evaporación V1, la mezcla de dos fases, controlada en cuanto a la temperatura, a 55,2 °C y 70 mbar absoluto, se evaporó aún más, y a continuación se condujo al recipiente de separación de la unidad de evaporación V1. El recipiente de separación estaba equipado con un separador de goteo, para separar de manera segura ácido sulfúrico y PTZ.

15 Los componentes no gaseosos en el recipiente de separación de la unidad de evaporación V1, como primera fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh1, mediante un flujo de recirculación, se refrigeraron con un refrigerador de salmuera, a 2 °C. En el recipiente de separación se presentó de ese modo una temperatura de la mezcla de aproximadamente 8 a 10 °C. Una parte del flujo de recirculación (1.500 kg/h) de la primera fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh1 se suministró nuevamente al reactor R1 para la reconducción de ácido sulfúrico. Además, una parte del flujo de recirculación de la primera fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh1 (82 kg/h) se condujo al evaporador de capa delgada V2 (4 m², aleación de níquel-cromo-molibdeno 2.4610), para separar otros productos valiosos (TBMA, MAS) mediante la parte superior del evaporador de capa delgada V2 (89 °C, 70 mbar absoluto). El calentamiento del evaporador de capa delgada V2 tuvo lugar mediante vapor de baja presión. A la salida del residuo de destilación del evaporador de capa delgada V2 una bomba estaba conectada aguas abajo (no representado en la figura 1), que guiaba la segunda fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh2 que debe expulsarse, en un flujo parcial, hacia el recipiente de sedimentación A1. En el recorrido hacia el recipiente de sedimentación A1, el flujo parcial de la segunda fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh2 se enfrió de 89°C a 35°C. Lo mencionado tuvo lugar mediante un tubo encamisado, a través del cual, en un flujo opuesto, fue conducida agua con una temperatura de 30°C.

30 Un segundo flujo parcial de la segunda fase de la sustancia con alto punto de ebullición SPh2 del evaporador de capa delgada V2, a su vez, se agregó directamente al flujo de suministro hacia el evaporador de capa delgada V2, como flujo de retorno caliente. Mediante la variación del flujo de retorno caliente, el flujo de suministro, así como también la temperatura del flujo de suministro, pueden regularse en un rango amplio. En combinación con la adaptación de la cantidad de vapor caliente y la temperatura del vapor caliente, el evaporador de capa delgada V2 estaba en condiciones de cubrir un gran rango de carga.

35 También otro flujo parcial de la segunda sustancia con alto punto de ebullición SPh2 del evaporador de capa delgada fue agregado al flujo de recirculación frío, en el lado de succión de la bomba, hacia el evaporador de capa delgada V2, el cual sin embargo sólo se calentó poco debido a esto. El flujo de suministro hacia el evaporador de capa delgada V2 fue extraído del lado de presión de la bomba.

40 El vapor del evaporador de capa delgada V2, mediante el conducto 5, fue suministrado al recipiente de separación de la unidad de evaporación V1. El vapor B1 proveniente del recipiente de separación de la unidad de evaporación V1 (aproximadamente 68°C) tenía la siguiente composición:

57% TBMA

24% MAS

16% isobuteno

3% otros componentes

45 El vapor B1 se condensó con fraccionamiento y para ello se condujo a la parte superior del condensador C1 (intercambiador de haz tubular, 75 m², refrigeración: agua de río (27 °C), 60 mbar absoluto, acero inoxidable 1.4571). En el condensador C1, la mezcla suministrada se enfrió a 29 °C.

50 El vapor B2 del condensador C1 (que comprende aproximadamente 35% de TBMA, 5% de MAS, 60% de isobuteno) fue conducido hacia la parte superior del condensador C2 (intercambiador de haz tubular 30 m², refrigeración: salmuera de refrigeración (-20 °C), 60 mbar absoluto, acero inoxidable 1.4571). El condensado K2 del condensador

C2 (que comprende aproximadamente 86% de TBMA, 5% de MAS, 4% de isobuteno, aproximadamente - 17 °C) se combinó en un recipiente (no representado en la figura 1) con el condensado K1 del condensador C1. El vapor B3 del condensador C2 (que comprende aproximadamente 95 % de isobuteno) se mezcló mediante una bomba (no representado en la figura 1) con el vapor B6 del condensador C4, y fue reconducido al reactor R1.

- 5 El condensado K1 del condensador C1 (que comprende aproximadamente 68% de TBMA, 28% de MAS, 0,7% de isobuteno) se combinó en un recipiente (no representado en la figura 1) con el condensado K2 del condensador C2. El condensado combinado de C1 y C2 tenía la siguiente composición:

68,09% TBMA

28,17% MAS

10 1,13% diisobuteno

0,74% isobuteno

0,61% otros componentes

- 15 Un flujo parcial de los condensados combinados de C1 y C2, junto con una solución de 4-hidroxi-TEMPO (4- HT) (2% en TBMA), como estabilizador I2, fue conducido a la parte superior del condensador C1; a su vez, un flujo parcial del mismo, como estabilizador I3, fue conducido a la parte superior del condensador C2.

- 20 Otro flujo parcial de los condensados combinados desde los condensadores C1 y C2 fue suministrado a la columna de destilación D1 (40 bases de flujo dual, 91 °C en el residuo de destilación de la columna, 120 mbar absoluto en la parte superior de la columna), en la base 23. La columna de destilación D1 se calentó mediante un evaporador de circulación natural (4 bar absoluto vapor). La regulación de la temperatura de la columna de destilación D1 tuvo lugar mediante una válvula de control en el conducto de retorno. El vacío fue controlado mediante la válvula de control en el conducto de succión, hacia la unidad de vacío.

- 25 El vapor B4 proveniente de la columna de destilación D1 se condensó con fraccionamiento y para ello se condujo al condensador C3 (intercambiador de haz tubular, 110 m², refrigeración: agua de río (27 °C), 120 mbar absoluto, acero inoxidable 1.4571). En el condensador C3, la mezcla suministrada se enfrió a 29 °C. El condensado K3 del condensador C3 se combinó en un recipiente con el condensado K4 del condensador C4.

- 30 El vapor B5 del condensador C3 fue conducido al condensador C4 (intercambiador de haz tubular, 8m², refrigeración: salmuera de refrigeración (-20 °C), 120 mbar absoluto, acero inoxidable 1.4571) y se enfrió a -2° C. El condensado K4 del condensador C4 se combinó en un recipiente (no representado en la figura 1) con el condensado K3 del condensador C3. El vapor B6 del condensador C4 (65,12 m³/h, 62,94% isobuteno) se mezcló mediante una bomba (no representado en la figura 1) con el vapor B3 del condensador C2 y con el condensado del refrigerador de retorno W1, y fue reconducido al reactor R1.

Un flujo parcial de los condensados combinados provenientes de C3 y C4 fue conducido hacia la parte superior de la columna de destilación D1; a su vez, un flujo parcial del mismo, como mezcla con una solución 4-HT (2 % en TBMA), fue conducido como estabilizador I4 hacia la parte superior del condensador C3.

- 35 El producto del residuo de destilación de la columna de destilación 1 tenía la siguiente composición:

69,63% TBMA

28,65% MAS

1,72% otros componentes

- 40 El producto del residuo de destilación S1 de la columna de destilación D1 fue mezclado con una solución 4-HT (2% en TBMA), como estabilizador I5, y se condujo a la columna de destilación D2 (40 bases de flujo dual, 99°C en el residuo de destilación de la columna, 60 mbar absoluto en la parte superior de la columna) en la base 18. La columna de destilación D2 se calentó mediante un evaporador de circulación forzada (4 bar absoluto vapor). Se trataba de un evaporador de circulación natural o de un evaporador de circulación forzada (véanse las variantes 1 a 3). La regulación de la temperatura de la columna de destilación D2 tuvo lugar mediante una válvula de control en el conducto de retorno. El vacío fue controlado mediante la válvula de control en el conducto de succión, hacia la
- 45 unidad de vacío.

ES 2 779 776 T3

En el residuo de destilación de la columna de destilación D2 se dosificaron 6 m³/h de aire pobre (5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno).

5 El vapor B7 proveniente de la columna de destilación D2 (que comprende 99,83% de TBMA) se condensó con fraccionamiento y para ello se condujo al condensador C5 (intercambiador de haz tubular, 72 m², refrigeración: agua de río (27 °C), 60 mbar absoluto, acero inoxidable 1.4571). En el condensador C5, la mezcla suministrada se enfrió a 29 °C. El condensado P1 del condensador C5 se combinó en un recipiente (no representado en la figura 1) con el condensado P2 del condensador C6.

10 El vapor B8 del condensador C5 fue conducido a la parte superior del condensador C6 (intercambiador de haz tubular, 12 m², refrigeración: salmuera de refrigeración (-20 °C), 55 mbar absoluto, acero inoxidable 1.4571) y se enfrió a -17 °C. El condensado P2 del condensador C6 se combinó en un recipiente (no representado en la figura 1) con el condensado P1 del condensador C5, como producto. El vapor B9 del condensador C6 salió del procedimiento mediante una bomba (no representado en la figura 1).

15 Un flujo parcial de los condensados P1 y P2 combinados, provenientes de los condensadores C5 y C6, mediante la adición de solución de 4-metoxifenol (MEHQ, 2% en TBMA), como estabilizador I6, se condujo como reflujo a la columna de destilación D2. Otros flujos parciales de los condensados P1 y P2 combinados, provenientes de los condensadores C5 y C6, mediante la adición de solución de 4-metoxifenol (MEHQ, 2% en TBMA), como estabilizadores I7 y I8, se condujeron hacia los condensadores C5, así como C6.

20 De este modo, la estabilización de la columna se efectuó con un contenido más elevado de MEHQ, mientras que el contenido de 4-metoxifenol en los condensadores C5 y C6 ascendió a 15 +/- 5 ppm. Para evitar la condensación de TBMA en la parte superior de la columna, de la columna de destilación D2, que también podría conducir a la polimerización de TBMA, la parte superior de la columna fue calentada con vapor (4 bar absoluto).

25 También otro flujo parcial de los condensados P1 y P2 combinados, provenientes de los condensadores C5 y C6, después de un aumento de presión a 4 bar absoluto, mediante un intercambiador de calor (intercambiador de calor de espiral, refrigeración: salmuera de refrigeración (-20 °C), no representado en la figura 1), se enfrió en 20 °C y salió del procedimiento, como producto. Un flujo parcial del mismo fue utilizado como disolvente para los estabilizadores 4-HT y MEHQ.

El producto tenía la siguiente composición:

99,68% TBMA

0,30% isobuteno

30 100 ppm ácido (MAS, ácido acético, ácido propiónico)

17 ppm MEHQ

35 El residuo de destilación S2 de la columna de destilación D2 (que comprende 91,35% de MAS), después de un aumento de presión a 4 bar absoluto, mediante un intercambiador de calor (intercambiador de calor de espiral, 5 m², refrigeración: agua caliente, acero inoxidable 1.4571, no representado en la figura 1), se enfrió a 35°C y un flujo parcial se combinó con el flujo de suministro del ácido metacrílico y se suministró al reactor R1.

La presión negativa requerida en la unidad de evaporación V1 y en las unidades conectadas aguas abajo fue generada mediante una unidad de vacío. Se utilizaron compresores de pistón rotativos sin aceite lubricante.

40 Para producir la solución del estabilizador de fenotiazina, ácido metacrílico se colocó puro en un recipiente de agitación (calentado de forma asociada con agua, 30° C, ventilado). PTZ, como sustancia sólida, se introdujo en el recipiente de agitación mediante una estación de vaciado de bolsas y un sistema neumático de transferencia de polvo, mediante la aplicación de vacío, con una bomba. Se agregaron cantidades reducidas de aire pobre (5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno). PTZ se disolvió mediante agitación y la solución de PTZ se condujo a un recipiente receptor (calentado de forma asociada con agua, 30° C, ventilado), desde el cual se efectuó la dosificación hacia el procedimiento.

45 Para la producción de la solución de estabilizador de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina, terc-butil-metacrilato (proveniente de los condensados P1 y P2 combinados de los condensadores C5 y C6) se colocó en un recipiente de agitación (ventilado). 4-HT, como sustancia sólida, se introdujo en el recipiente de agitación mediante una estación de vaciado de bolsas y un sistema neumático de transferencia de polvo, mediante la aplicación de vacío, con una bomba. Se agregaron cantidades reducidas de aire pobre (5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno).

4-HT se disolvió mediante agitación y la solución de 4-HT se condujo a un recipiente receptor (ventilado), desde el cual se efectuó la dosificación hacia el procedimiento.

5 Para la producción de la solución de estabilizador de 4-metoxifenol, terc-butil-metacrilato (proveniente de los condensados P1 y P2 combinados de los condensadores C5 y C6) se colocó en un recipiente de agitación (ventilado). MEHQ, como sustancia sólida, se introdujo en el recipiente de agitación mediante una estación de vaciado de bolsas y un sistema neumático de transferencia de polvo, mediante la aplicación de vacío, con una bomba. Se agregaron cantidades reducidas de aire pobre (5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno). MEHQ se disolvió mediante agitación y la solución de MEHQ se condujo a un recipiente receptor (ventilado), desde el cual se efectuó la dosificación hacia el procedimiento.

10 La salmuera utilizada en los refrigeradores de salmuera se sintetizó como circuito de presión. La salmuera se enfrió a -20 °C en una instalación de refrigeración de amoníaco, y se suministró a los respectivos elementos del procedimiento. A continuación, la salmuera se homogeneizó en un recipiente receptor de salmuera y, mediante una bomba, se suministró a la instalación de refrigeración de amoníaco. El sistema de salmuera disponía de un recipiente de compensación, que fue cubierto con aire pobre (5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno).

15 El gas residual que se produce durante el procedimiento, no utilizable, fue guiado mediante un separador, y los componentes no condensados fueron quemados en una antorcha, mientras que el condensado fue descargado.

Puede observarse que el procedimiento permite la producción de terc-butil-ácido metacrílico-éster con una pureza elevada (en este caso 99,68%), al mismo tiempo que con una separación energéticamente conveniente de isobuteno, que pudo aislarse con un grado elevado de separación desde la mezcla de esterificación.

20 **Ejemplo 1 - Variante 1 (Ejemplo comparativo)**

El procedimiento se realizó según el Ejemplo 1. La destilación pura se realizó con un evaporador de circulación natural (4 bar absoluto vapor, 114 tubos) y sin un calentamiento adicional de la pared en el área superior.

Temperatura en el residuo de destilación, de la destilación pura: aproximadamente 102 °C

Temperatura en la parte superior de la destilación pura: aproximadamente 58 °C

25 Temperatura de la pared en el área superior: aproximadamente 53 °C

Relación de reflujo: 3,1

Vapor caliente hacia el evaporador de circulación natural: aproximadamente 400 kg/h

Presión diferencial en la columna: aproximadamente 55 mbar

30 La presión diferencial en la columna pura D2 se analizó en función del tiempo. La presión diferencial y la potencia de calentamiento son válidas como indicadores para el grado de polimerización en la columna. Se observó un aumento de la presión diferencial en la columna pura D2 de aproximadamente 55 mbar en aproximadamente 110 mbar durante un periodo de aproximadamente 8 días (figura 3). El aumento de presión fue causado por la condensación de productos gaseosos en las superficies en el área superior de la columna, los cuales no formaron fases líquidas estabilizadas propensas a la polimerización, y condujo a una capa sobre las superficies en el área superior de la columna.

35 Se determinó además una potencia de calentamiento decreciente (transferencia térmica) del evaporador de circulación natural. La cantidad de vapor caliente requerida aumentó desde aproximadamente 400 kg/h a aproximadamente 500 kg/h.

40 Las dos bases superiores de la columna se desarmaron y debieron limpiarse, puesto que estaban cubiertas de fragmentos de polímeros. Aproximadamente el 30 % de los tubos internos del evaporador estaban obstruidos con polímero e igualmente debieron limpiarse con una gran inversión.

Ejemplo 1 - Variante 2 (Ejemplo comparativo)

45 El procedimiento se realizó según el Ejemplo 1. La destilación pura se realizó con un evaporador de circulación natural (4 bar absoluto vapor, 114 tubos) y con un calentamiento de la pared en el área superior mediante revestimiento, con un serpentín semitubular (110 °C, 1,5 bar).

ES 2 779 776 T3

Temperatura en el residuo de destilación, de la destilación pura: aproximadamente 102 °C

Temperatura en la parte superior de la destilación pura: aproximadamente 58 °C

Temperatura de la pared en el área superior: aproximadamente 66 °C

Relación de reflujo: 3,1

5 Vapor caliente hacia el evaporador de circulación natural: aproximadamente 400 kg/h

Presión diferencial en la columna: aproximadamente 55 mbar

10 La potencia de calentamiento del evaporador de circulación natural se analizó en función del tiempo. La potencia de calentamiento es válida como indicador para el grado de polimerización en la columna. Se determinó una potencia de calentamiento decreciente (transferencia térmica) del evaporador de circulación natural. La cantidad de vapor caliente requerida aumentó desde aproximadamente 400 kg/h a aproximadamente 500 kg/h.

El procedimiento debió interrumpirse después de 15 días. La parte superior de la columna fue abierta y una capa de polímeros no pudo determinarse en la parte superior de la columna o en la base más superior. Aproximadamente el 30 % de los tubos internos del evaporador, sin embargo, estaban obstruidos con polímero y debieron limpiarse con una gran inversión.

15 **Ejemplo 1 - Variante 3**

El procedimiento se realizó según el Ejemplo 1. La destilación pura se realizó con un evaporador de circulación forzada (4 bar absoluto vapor, 308 tubos) y con un calentamiento de la pared en el área superior mediante revestimiento, con un serpentín semitubular (110 °C, 1,5 bar).

Temperatura en el residuo de destilación, de la destilación pura: aproximadamente 102 °C

20 Temperatura en la parte superior de la destilación pura: aproximadamente 58 °C

Temperatura de la pared en el área superior: aproximadamente 66 °C

Relación de reflujo: 3,1

Vapor caliente hacia el evaporador con circulación forzada: aproximadamente 400 kg/h

Presión diferencial en la columna: aproximadamente 55 mbar

25 La presión diferencial en la columna pura D2, así como la potencia de calentamiento del evaporador de circulación forzada, se analizaron en función del tiempo. La presión diferencial y la potencia de calentamiento son válidas como indicadores para el grado de polimerización en la columna. Durante un periodo de 30 días no se observó ningún aumento significativo de la presión diferencial en la columna pura.

30 El procedimiento fue interrumpido. La parte superior de la columna fue abierta y una capa de polímeros no pudo determinarse en la parte superior de la columna, en la base más superior o en los tubos del evaporador de circulación forzada.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción continua del terc- butil-éster de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, en el cual
 - 5 a) un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se hace reaccionar con isobuteno en presencia de un catalizador ácido, produciendo una mezcla de esterificación;
 - b) se separa el catalizador ácido;
 - c) se separan componentes de baja ebullición; y
 - d) un líquido que contiene un terc- butil- éster se conduce a un dispositivo de destilación y se somete a una destilación pura en el dispositivo de destilación, donde
 - 10 d1) el líquido que contiene el terc-butil éster, en el dispositivo de destilación, se separa en un producto superior gaseoso que contiene terc-butil-éster y un producto del residuo de destilación líquido que contiene un ácido carboxílico;
 - d2) el producto superior gaseoso que contiene terc- butil- éster se condensa al menos de forma parcial y el condensador se reconduce parcialmente, como reflujo, hacia el dispositivo de destilación;
 - 15 d3) el producto del residuo de destilación líquido que contiene ácido carboxílico se reconduce al menos parcialmente a la etapa a);
 - d4) se extrae el producto del residuo de destilación líquido que contiene ácido carboxílico y se conduce a un calentador, se extrae del calentador un flujo de retorno líquido, sobrecalentado, y el flujo de retorno sobrecalentado se distiende en el dispositivo de destilación; y
 - 20 d5) al menos en el área superior del dispositivo de destilación, la pared del dispositivo de destilación que se encuentra en contacto con el vapor al menos se calienta en subáreas y/o se aísla térmicamente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el ácido carboxílico etilénicamente insaturado está seleccionado entre ácido acrílico y ácido metacrílico.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde el ácido carboxílico etilénicamente
 - 25 insaturado presenta un contenido de ácido acético de menos de 300 ppm y un contenido de ácido propiónico de menos de 300 ppm.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde d1') el producto del residuo de destilación líquido es guiado mediante un dispositivo que lo libera de impurezas sólidas.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el dispositivo es un filtro.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde el calentador es un intercambiador de calor
 - 30 de haz tubular que trabaja en un intercambio de calor indirecto con respecto a un medio calentador.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde la distensión del flujo de retorno sobrecalentado tiene lugar mediante un medio de limitación de flujo, seleccionado entre un diafragma, una válvula, un limitador, un disco perforado, una boquilla, un tubo capilar o combinaciones de los mismos.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde el catalizador ácido es un ácido inorgánico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde el catalizador ácido es un ácido orgánico.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde la mezcla de esterificación comprende de 0,1 a 10 % en peso del catalizador ácido.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde la reacción en la etapa a) se realiza en
 - 40 presencia de un estabilizador seleccionado entre fenotiazinas.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde en la parte de refuerzo del dispositivo de destilación se dosifica un estabilizador seleccionado entre compuestos fenol.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde en la entrada del dispositivo de destilación se dosifica un estabilizador seleccionado entre compuestos N-oxilo.
- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde la relación de volumen del oxígeno con respecto al nitrógeno, en todas las mezclas gaseosas que se presentan en las etapas a) a d); se ubica en el rango de 0,03 a 0,11.

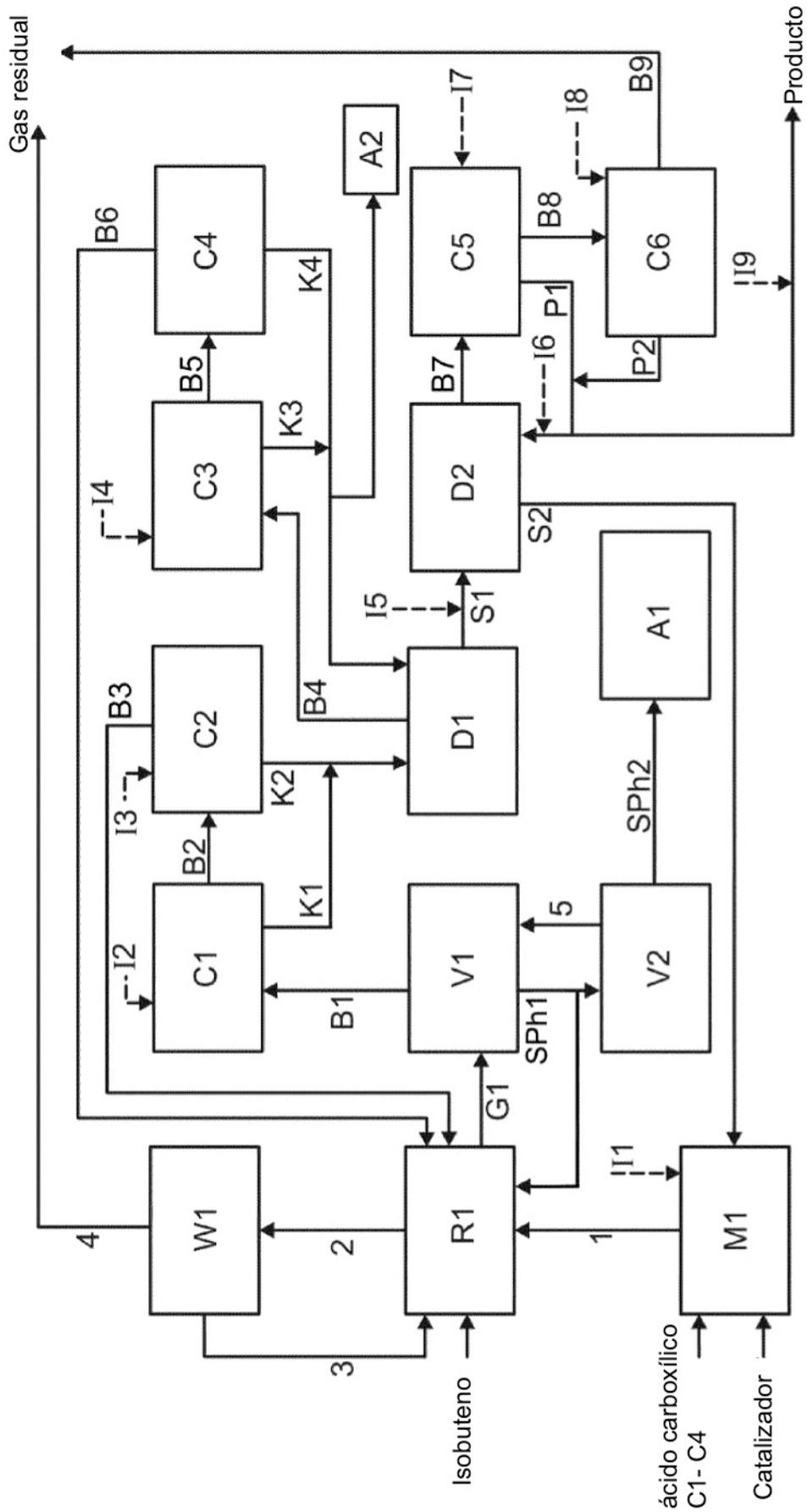


Fig. 1

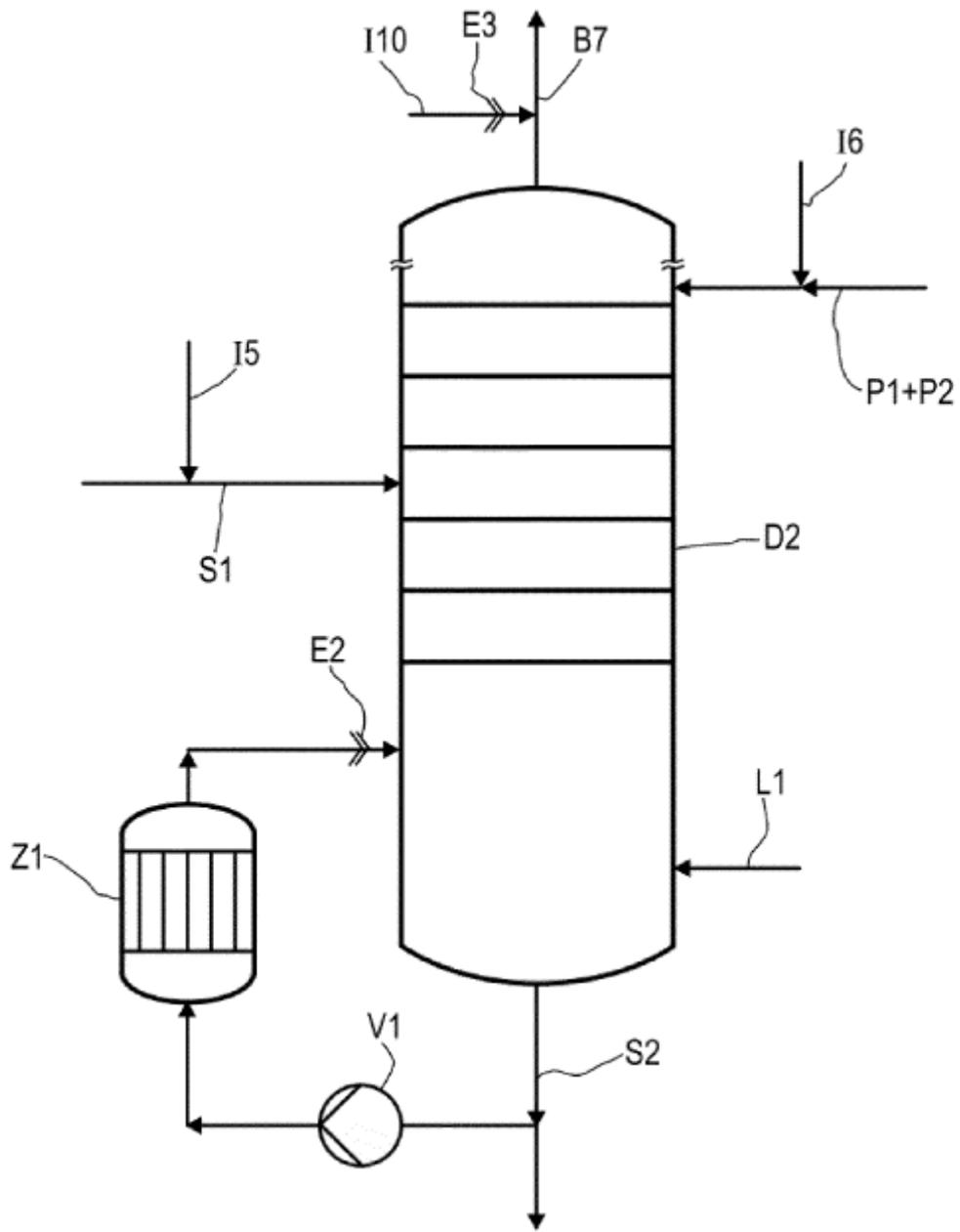


Fig. 2

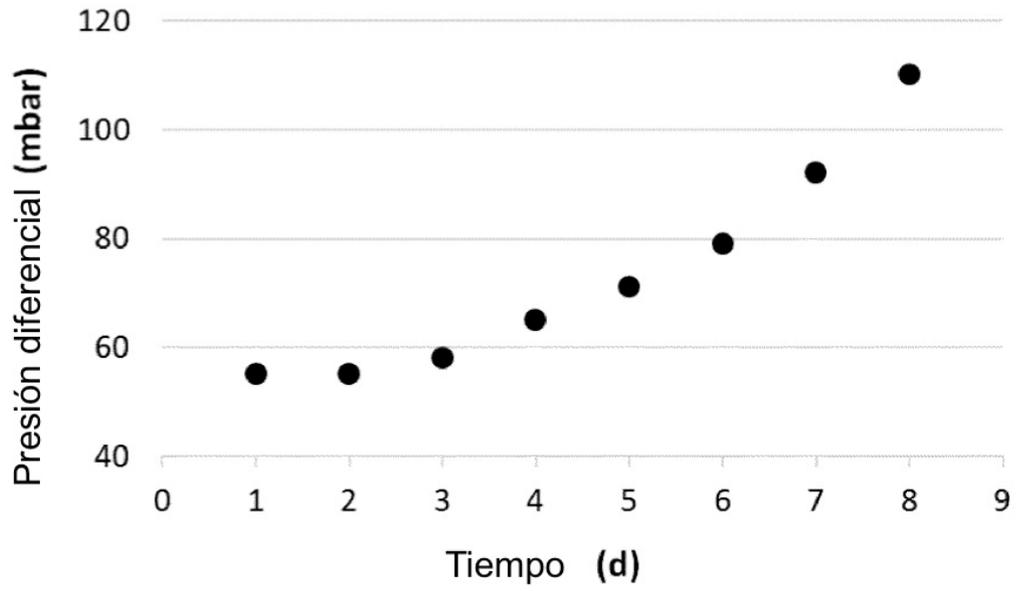


Fig. 3

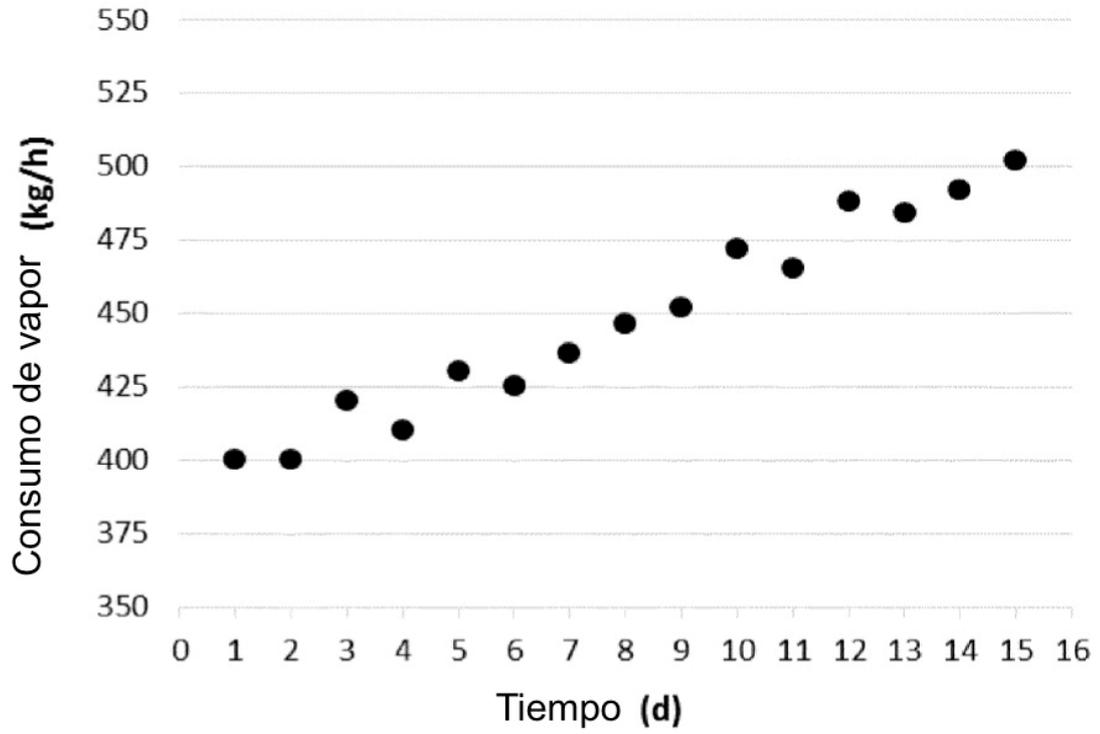


Fig. 4

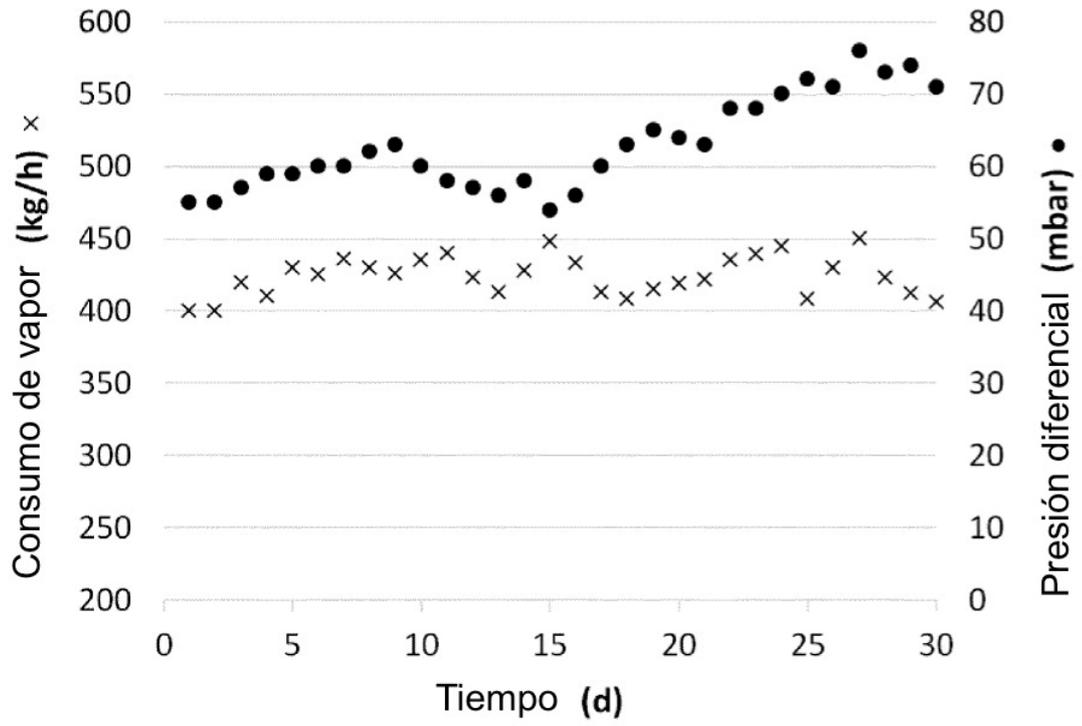


Fig. 5