



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112018073864-6 B1



(22) Data do Depósito: 15/05/2017

(45) Data de Concessão: 25/10/2022

(54) Título: MÉTODO

(51) Int.Cl.: C07C 67/54; C07C 69/54.

(30) Prioridade Unionista: 25/05/2016 US 62/341,245.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): WILLIAM G. WORLEY.

(86) Pedido PCT: PCT US2017032587 de 15/05/2017

(87) Publicação PCT: WO 2017/205089 de 30/11/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/11/2018

(57) Resumo: A presente invenção fornece métodos que compreendem destilar uma mistura de reação de metacroleína e metanol usada para produzir metacrilato de metila (MMA) na presença de um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos, sendo que a mistura compreende uma mistura de componentes orgânicos aquosos de todos dentre água, MMA, metacroleína, metanol e acetais ou hemiacetais de metacroleína para remover os acetais ou hemiacetais de metacroleína a um nível de 100 ppm ou menos, com base na quantidade de metacrilato de metila. O método reduz a quantidade de acetais ou hemiacetais da metacroleína para níveis bem abaixo do equilíbrio e elimina a necessidade de destilação a jusante adicional para refinar o produto da reação.

MÉTODO

[001] A presente invenção refere-se a métodos que compreendem destilar uma corrente de alimentação de uma mistura de componentes orgânicos aquosos que contém metacrilato de metila (MMA), água, metanol, metacroleína e pelo menos 1% em peso, como pelo menos 3% em peso, de acetais ou hemiacetais de metacroleína, com base no peso total de MMA mais os acetais ou hemiacetais de metacroleína na mistura de componentes orgânicos aquosos, por exemplo, em uma coluna de destilação, reagir a mistura de componentes orgânicos aquosos com um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos que têm um pKa de 1 ou menos ou, de preferência, 0 ou menos, e remover da destilação uma corrente suspensa e uma corrente no fundo compreendendo metacrilato de metila e 100 ppm ou menos, de preferência, 25 ppm ou menos ou, com mais preferência, menos de 5 ppm de acetais ou hemiacetais de metacroleína.

[002] Várias rotas sintéticas são conhecidas na formação de metacrilato de metila (MMA). Independentemente da rota usada, é desejável maximizar o rendimento de MMA recuperando-se subprodutos da reação, tais como acetais e hemiacetais na reação de metacroleína e metanol para formar o MMA. Devido ao fato de que os acetais fervem a cerca de 106 °C, continua a ser muito difícil remover esse subproduto do MMA por destilação, afetando adversamente, assim, a pureza do produto de MMA.

[003] A patente japonesa nº JP03532763B2, de Asahi, revela processos para remover dimetil acetal de metacroleína (MDA) de uma alimentação retirada de um efluente de reator de esterificação oxidativo na produção de MMA. Na primeira etapa, remove-se a maior parte do excesso de metanol e da sobrecarga de metacroleína não reagida em uma coluna de destilação, uma coluna de recuperação de metanol, e o MMA do fundo da coluna (MMA bruto), que pode conter alguma fase aquosa. A corrente no fundo, que tem duas fases, é tratada com um ácido inorgânico para catalisar

hidrólise de MDA em metanol e metacroleína, reduzindo, assim, o teor de MDA do MMA para <20 ppm. No entanto, chegar a um nível de MDA tão baixo depende de ter um teor de MDA relativamente baixo, por exemplo, 0,49% em peso de MDA em uma base de MMA na alimentação, conforme o exemplo 1 de Asahi. Devido ao fato de que a hidrólise do acetal é uma reação de equilíbrio, à medida que o teor do MDA bruto aumenta, aumenta também o teor de MDA após a hidrólise. Seguindo o método de Asahi ensinado no Exemplo 1 da patente, se uma alimentação contém 12% em peso de MDA, com base no peso total de MMA mais MDA, a mistura após a hidrólise resultante tem 150 ppm de MDA (resultados a 70 °C, o equilíbrio é afetado pela temperatura). Esse seria um nível de impureza inaceitável no MMA.

[004] Consequentemente, permanece a necessidade de remoção melhorada de subprodutos da reação de metacroleína e metanol para formar MMA.

[005] Os presentes inventores se esforçaram para melhorar a remoção de acetais ou hemiacetais de metacroleína da reação de metacroleína e metanol para produzir metacrilato de metila.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[006] 1. De acordo com a presente invenção, os métodos para remover subprodutos em uma reação para produzir metacrilato de metila compreendem (a) destilar uma corrente de alimentação de uma mistura de componentes orgânicos aquosos que contém metacrilato de metila, água, metanol, metacroleína e pelo menos 1% em peso, ou até 20% em peso, ou, de preferência, 2% em peso ou mais, por exemplo, de 3% em peso ou mais ou, de preferência, até 15% em peso, de acetais ou hemiacetais de metacroleína, com base no peso total de MMA mais os acetais ou hemiacetais de metacroleína na mistura de componentes orgânicos aquosos, por exemplo, em uma coluna de destilação que compreende uma seção inferior, uma seção intermediária e uma seção superior alimentando-se a seção superior da coluna

de destilação com a mistura de componentes orgânicos aquosos; (b) reagindo-se a mistura de componentes orgânicos aquosos com um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos que têm um pKa de 1 ou menos ou, de preferência, 0 ou menos, tal como alimentando-se a coluna de destilação com o ácido forte ou inorgânico, ou, de preferência, a seção intermediária ou a seção superior da coluna de destilação, como um ponto no ponto médio ou acima do mesmo que marca a metade entre a parte inferior e o topo da coluna de destilação, ou, de preferência, a seção superior da coluna de destilação, e (c) removendo-se da destilação cada uma dentre uma corrente suspensa e uma corrente no fundo compreendendo metacrilato de metila e 100 ppm ou menos, de preferência, 25 ppm ou menos ou, com mais preferência, menos do que 5 ppm de acetais ou hemiacetais de metacroleína, por exemplo, removendo-se cada tal corrente separadamente a partir da coluna de destilação.

[007] 2. O método da presente invenção, conforme apresentado no item 1 acima, sendo que compreende, ainda, reter a corrente no fundo em um reteredor e recircular a corrente de fundo retida na destilação ou coluna de destilação.

[008] 3. O método da presente invenção, conforme apresentado no item 2 acima, em que um tempo de permanência no reteredor da mistura de componentes orgânicos aquosos e do ácido forte ou inorgânico varia de 1 minuto a 120 minutos ou, de preferência, de 2 a 50 minutos.

[009] 4. O método da presente invenção, conforme apresentado em qualquer um dos itens 1, 2 ou 3 acima, em que o ácido forte ou inorgânico é escolhido entre ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos, ácidos inorgânicos que contêm halogênio, ácidos nítricos e outros ácidos próticos que têm um pKa de 1 ou menos ou, de preferência, 0 ou menos.

[0010] 5. O método da presente invenção, conforme apresentado em qualquer um dos itens 1, 2, 3, ou 4 acima, em que a quantidade do um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos varia de 0,01 a 5,0% em peso ou, de preferência,

de 0,05 a 0,5% em peso, com base no peso total de água na corrente de alimentação da mistura de componentes orgânicos aquosos e no um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos.

[0011] 6. O método da presente invenção, conforme apresentado em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4 ou 5, sendo que compreende, ainda, combinar a corrente suspensa com um inibidor de polimerização, tal como fenotiazina, em um solvente, tal como metanol.

[0012] 7. O método da presente invenção, conforme apresentado em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 acima, sendo que compreende, ainda, resfriar a corrente suspensa, tais como condensando-a com o uso de um líquido de resfriamento, tal como água, passar a corrente suspensa resfriada através de um misturador, tal como um misturador estático, e decantar a corrente suspensa para remover a fase aquosa, seguido por recirculação da fase orgânica da corrente suspensa que compreende metacroleína de volta para a seção superior da coluna de destilação.

[0013] 8. O método da presente invenção, conforme apresentado em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7 acima, sendo que compreende, ainda, resfriar a corrente no fundo, tal como condensando-a com o uso de um líquido de resfriamento, tal como água, e decantar a corrente no fundo, resfriada dessa forma para separar a corrente de metacrilato de metila bruto (MMA bruto) resultante da corrente de água residual resultante.

[0014] 9. No método da presente invenção, conforme apresentado em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 acima, em que a coluna de destilação compreende bandejas ou embalagens.

[0015] 10. No método da presente invenção, como no item 9 acima, em que a coluna de destilação compreende de 10 a 50 bandejas ou, de preferência, de 20 a 40 bandejas, ou um número equivalente de estágios de equilíbrio em uma coluna de enchimento.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0016] A Figura 1 é um esquema de um método da presente invenção.

[0017] Todas as composições percentuais são porcentagens em peso (% em peso) e todas as temperaturas estão em °C, a menos que indicado de outra forma.

[0018] A menos que indicado de outra forma, todas as temperaturas estão em temperatura ambiente (21 a 23 °C) e todas as pressões são pressão padrão (~101 kPa ou ~760 mm/Hg).

[0019] Conforme usado no presente documento, “pelo menos um” e “um ou mais” são usados de forma intercambiável. Os termos “compreende,” “inclui” e variações dos mesmos não têm um significado limitante quando esses termos aparecem na descrição e nas reivindicações.

[0020] As formas singulares “um”, “uma”, “o” e “a” incluem os referentes plurais, a menos que o contexto indique claramente o contrário.

[0021] Todas as frases que compreendem parênteses denotam qualquer um ou ambos dentre a matéria entre parênteses incluída e sua ausência. Por exemplo, a frase “(met)acrilato” inclui, alternativamente, acrilato e metacrilato.

[0022] Conforme usado no presente documento, o termo “cromatografia gasosa” ou “GC” refere-se a métodos usados para analisar materiais e quantidades de tais materiais com o uso dos métodos nos quais as amostras são diluídas 10:1 em acetona e são caracterizadas com o uso de um instrumento de GC Agilent 6890N calibrado de acordo com as recomendações do fabricante (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) e equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna da Restek StabilwaxIM (uma distribuição de polietilenoglicol que tem um peso de fórmula de 400 a 20.000 g/mol, Restek Corporation, Bellefonte, PA) (30 m x 0,32 mm de ID x 1 µm de d_f), em que “ID” significa diâmetro interno e “ d_f ” significa espessura do filme. No método de GC, um volume de 1 µl de cada amostra foi injetado por meio de injeção de divisão capilar em uma razão de

20:1 em uma porta do injetor ajustada a 225 °C; a temperatura inicial da coluna era de 50 °C, com um tempo de equilíbrio de 1 minuto e um tempo de espera inicial de 6 minutos, seguido por aquecimento a uma taxa de 10 °C/min para alcançar uma temperatura final de 215 °C, com um tempo de espera final de 2 minutos para gerar um tempo total de execução de 24,5 minutos; as taxas de fluxo inicial e de coluna foram de 1,8 ml/min de fluxo constante de hélio.

[0023] Conforme usado no presente documento, o termo "ppm" significa partes por milhão em peso.

[0024] A presente invenção permite a inversão essencialmente completa da formação de acetais ou hemiacetais de metacroleína durante a reação de metacroleína e metanol e permite a recuperação simultânea de metanol e metacroleína para reutilização para produzir mais metacrilato de metila (MMA). A invenção compreende reagir a mistura na coluna de destilação com um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos em uma reação de hidrólise. Na presente invenção, o ácido forte é adicionado a uma coluna de destilação que é alimentada com o efluente de uma reação, tal como a partir de um reator de esterificação oxidativo, a partir do qual o excesso de metanol e a metacroleína não reagida serão removidos. A realização dos métodos da presente invenção dentro da coluna de destilação permite "quebrar" as limitações de equilíbrio da reação de hidrólise. Assim, de acordo com a presente invenção, os inventores constataram métodos para quebrar as restrições de equilíbrio da reação de hidrólise de dimetilacetal de metacroleína para produzir metacroleína e metanol. Portanto, os subprodutos da reação são removidos em uma coluna de destilação, ao mesmo tempo em que a reação ocorre. Por exemplo, uma proporção de 12% em peso de dimetil acetal ou hemiacetal de metacroleína (MDA) em uma base MMA bruto pode ser reagida abaixo de 20 ppm. Em contrapartida, se os métodos forem realizados fora da destilação, o limite de equilíbrio não seria um nível abaixo de 140

ppm de MDA. Outra vantagem da invenção é que combina uma coluna de destilação adequada para remoção de metanol e metacroleína produzidos por uma reação de hidrólise de um acetal ou hemiacetal de metacroleína com o ácido forte ou inorgânico com um aparelho útil na realização da reação de hidrólise.

[0025] Na reação de metanol e metacroleína para formar metacrilato de metila, o principal constituinte do conteúdo no fundo da coluna de destilação é metacrilato de metila, enquanto que a concentração de metanol e da metacroleína contida pelo vapor é maior nas proximidades do topo da coluna.

[0026] Qualquer ácido forte ou inorgânico adequado é útil na presente invenção desde que o ácido seja suficientemente forte para efetuar a reação em um tempo razoável. Tais ácidos incluem ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos, tais como ácidos organossulfônicos como ácido p-toluenossulfônico ou ácidos alquilsulfônicos, por exemplo, ácido metanossulfônico, ácidos inorgânicos que contêm halogênio como ácido clorídrico, ácido nítrico e outros ácidos próticos que têm um pKa de 1 ou menos ou, de preferência, 0 ou menos.

[0027] Conforme mostrado na Figura 1, seção superior da coluna de destilação (A) é alimentada com uma mistura de componentes orgânicos aquosos ou corrente de alimentação (1) que contém metacrilato de metila, água, metanol, metacroleína e acetais ou hemiacetais de metacroleína, como dimetilacetal de metacroleína (MDA). Separadamente, a coluna de destilação (A) é alimentada com uma mistura aquosa (2) que compreende um ácido forte ou inorgânico, que pode estar, por exemplo, no ponto médio ou acima do mesmo que marca a metade entre a parte inferior e o topo da coluna de destilação (A). Na destilação da mistura de componentes orgânicos aquosos (1), é formada uma corrente no fundo (9) que se trata de metacrilato de metila e acetais ou hemiacetais de metacroleína; e uma corrente suspensa (3) é

formada como uma segunda mistura de componentes orgânicos aquosos que compreende água, metanol e metacroleína. A corrente suspensa (3), que tem uma entrada opcional (4) para um inibidor de polimerização é, então, passada por um condensador (B) com o uso de água de resfriamento para levar a corrente suspensa (3) até a temperatura da água de resfriamento; então, a corrente suspensa resfriada (5) é combinado com uma alimentação de água (6) e passa através de um misturador estático (C) e é decantada no decantador (D) para remover a fase aquosa, incluindo o metanol, que é removido na saída (8). A fase orgânica (7) do decantador (D), que contém metacrilato de metila, metacroleína e hexano, é recirculada de volta para o topo da coluna de destilação (A). O refeedor (E) aquece o conteúdo da coluna e abastece a destilação. A corrente no fundo do produto (9) passa através do resfriador (F) e é resfriada, resultando, assim, em uma corrente no fundo resfriada (10) que é decantada no decantador de fundo (G) para separar a corrente de água residual resultante (12) da corrente de metacrilato de metila bruto (MMA bruto) (11) que contém menos de 100 ppm de acetais ou hemiacetais de metacroleína.

[0028] A coluna de destilação inclui uma entrada para alimentar a coluna de destilação com uma mistura aquosa que compreende um ácido forte ou inorgânico para reagir com a mistura de componentes orgânicos aquosos que contém metacrilato de metila, água, metanol, metacroleína e acetais ou hemiacetais de metacroleína.

[0029] De preferência, pelo menos uma parte da mistura de componentes orgânicos aquosos é aquecida no fundo da coluna de destilação por um refeedor para formar vapor que ascende na coluna de destilação, trocando calor e reagindo com a mistura de componentes orgânicos aquosos que flui para baixo na coluna de destilação. Portanto, as colunas de destilação adequadas usadas para separar a água, a metacroleína e o metanol da mistura de componentes orgânicos aquosos podem ser selecionadas de acordo com

critérios bem conhecidos pelos versados na técnica. Por exemplo, uma coluna de destilação pode incluir bandejas ou embalagens, tais como embalagens estruturada com gaze de arame de baixa pressão.

[0030] De acordo com a presente invenção, o uso de hexano não é necessário. Os métodos de destilação sem o uso de um solvente de arraste funcionarão igualmente bem para reagir aos acetais/hemiacetais na alimentação.

[0031] A coluna de destilação pode ter de 10 a 50 bandejas ou, de preferência, de 20 a 40 bandejas. Mais bandejas funcionarão, mas não são necessárias. A embalagens pode ser usada no lugar das bandejas como é convencional na técnica.

[0032] Nos métodos da presente invenção, a temperatura e pressão na coluna de destilação depende da composição do material a ser destilado. Por exemplo, a coluna de destilação é operada a uma pressão, como de 50 a 500 kPa ou de 65 a 110 kPa. A unidade, 1 atmosfera é equivalente a 101 kPa. A temperatura do refeedor é vantajosamente de 60 a 110 °C ou, de preferência, de 80 a 90 °C.

EXEMPLOS:

[0033] Foram utilizadas as seguintes abreviações químicas: MMA = metacrilato de metila; MAn = metacroleína; MDA = dimetilacetal de metacroleína; HEX = hexano; MeOH = álcool metílico; 4-hidroxi tempo = 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila; MSA = ácido metanossulfônico.

EXEMPLO 1: DESTILAÇÃO PARA REMOVER METACRILATO DE METILA A PARTIR DA REAÇÃO DE METACROLEÍNA E METANOL

[0034] Experiências de laboratório foram realizadas para demonstrar a presente invenção. A coluna de destilação foi operada à pressão atmosférica (101 kPa ou 760 mmHg). A pressão do refeedor depende da queda de pressão na coluna, que operou a cerca de 15 a 20 mmHg ao longo de uma coluna 30 bandejas, então a pressão de refeedor foi de cerca de 775 a 780

mmHg, resultando em uma temperatura lateral do processo de 84 °C no fundo da coluna.

[0035] Para assegurar que o aparelho de destilação tinha capacidade para processar a corrente de alimentação orgânica aquosa sem inundar ou usar um tempo de permanência excessivamente longo no refeedor/reservatório, a corrente de alimentação compreendeu um teor de metanol inferior ao aparelho de larga escala, enquanto ainda mantinha a concentração adequada nas porções inferiores da coluna de destilação.

[0036] No Exemplo 1, foi adicionado ácido forte de modo que o teor de ácido com o qual a coluna foi alimentada com base na quantidade total de fluido com o qual a coluna foi alimentada fosse de 980 ppm (da corrente de alimentação orgânica e da corrente de alimentação de ácido forte ou inorgânico) e resultou em um pH de 2,8 (12, Figura 1). Ácido forte aquoso foi adicionado à coluna de destilação na bandeja 24, contando de baixo para cima, de 30 bandejas. Na corrente de alimentação, a quantidade total de MDA/(MMA + MDA) foi de 12,1% em peso. O tempo de permanência no refeedor foi de 30 minutos. A composição de várias correntes no aparelho de destilação é mostrada na Tabela 1, abaixo. O produto da corrente no fundo de metacrilato de metila tratada foi de 16 ppm de MDA, medido por cromatografia gasosa (GC).

TABELA 1: TEOR DE CORRENTE NOS MÉTODOS DA PRESENTE INVENÇÃO

Componente	Número de Referência (Figura 1) (todas as proporções estão em % em peso)							
	1	2	4	6	7	8	11	12
Água	14,50	99,50		99,96	0,0	60,27	1,2	equilíbrio
Metanol	30,48		99%		2,1	34,54		0,05
Metacrilato de Metila	47,61				28,6	2,82	98,8	1,43
Dimetilacetal de Metacroleína	6,56				2,82	0,01	16 ppm	
Metacroleína	0,24				6,9	2,06		
Formato de Metila	0,19 (0,42)				0,36	0,13 (0,29)		
N-hexano					59,20	0,004		
Ácido Metanossulfônico		0,50						

Componente	Número de Referência (Figura 1) (todas as proporções estão em % em peso)							
	1	2	4	6	7	8	11	12
4-Hidroxi Tempo	0,04		1	0,04				
Fluxo (g/h)	195,8	6,9	3,3	96,5	190,0	185,6	84,1	21,6

[0037] Exemplo 2: O Exemplo 1 foi repetido, exceto com um teor mais baixo de MDA para o começo. No Exemplo 2, o teor de ácido com o qual a coluna foi alimentada com base na alimentação total do fluido foi de 1.040 ppm. Ácido forte aquoso foi adicionado à coluna de destilação na bandeja 24, contando de baixo para cima, de 30 bandejas. Na corrente de alimentação, a quantidade total de MDA/(MMA + MDA) foi de 5,4% em peso. O tempo de permanência no refeedor foi de 30 minutos. A composição de várias correntes no aparelho de destilação é mostrada na Tabela 2 abaixo. O produto da corrente no fundo de metacrilato de metila tratada (Referência 11) foi <3 ppm, conforme medido por GC.

TABELA 2: TEOR DE CORRENTE NOS MÉTODOS DE MDA BAIXO DA PRESENTE INVENÇÃO

Componente	Número de Referência (Figura 1) (todas as proporções estão em % em peso)							
	1	2	4	6	7	8	11	12
Água	14,50	99,50		99,96				
Metanol	34,13		99					
Metacrilato de Metila	48,11							
Dimetilacetal de Metacroleína	2,75						<3 ppm	
Metacroleína	0,09							
Formato de Metila	0,15							
N-hexano								
Ácido Metanossulfônico		0,50						
Fenotiazina			1					
4-Hidroxi Tempo	0,04			0,04				
Fluxo (g/h)	196,0	7,4	6,0	96,2	180,0	192,9		

[0038] Exemplo Comparativo 1: Um processo que usa um reator a jusante de uma coluna de destilação usada para remover o metanol e a metacroleína de uma mistura orgânica aquosa que contém metacrilato de metila (semelhante ao Exemplo 1 da patente Japonesa no JP03532763B2) foi realizado para demonstrar a utilidade da presente invenção. A reação foi realizada em um frasco de 50 ml de fundo redondo agitado com uma barra

giratória revestida com politetrafluoretileno (polímero TeflonTM, Chemours, Wilmington, DE) operado a 70 °C durante um período de 30 minutos para o tratamento de uma corrente de metacrilato de metila aquosa que contém cerca de 10,8% em peso, com base no peso do metacrilato de metila, de dimetil acetal de metacroleína (MDA). Uma amostra de 14,8 g do MDA a 10,8% em MMA foi colocada em contato com 4,8 g de solução de ácido sulfúrico a 5% em peso no reator. Após 30 minutos, o teor de MDA foi reduzido para 150 ppm, medido por GC, com base em MMA mais MDA.

REIVINDICAÇÕES

1. Método caracterizado pelo fato de que compreende destilar uma corrente de alimentação de uma mistura de componentes orgânicos aquosos que contém metacrilato de metila (MMA), água, metanol, metacroleína e pelo menos 1% em peso de acetais ou hemiacetais de metacroleína, com base no peso total de MMA mais os acetais ou hemiacetais de metacroleína na mistura de componentes orgânicos aquosos, reagir a mistura de componentes orgânicos aquosos com um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos que têm um pKa de 1 ou menos e remover da destilação uma corrente suspensa e uma corrente no fundo que compreendem metacrilato de metila e 100 ppm ou menos de acetais ou hemiacetais de metacroleína.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos são escolhidos dentre ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos, ácidos inorgânicos que contêm halogênio, ácidos nítricos e outros ácidos próticos que têm um pKa de 1 ou menos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos têm um pKa de 0 ou menos.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação compreende (a) destilar uma corrente de alimentação de uma mistura de componentes orgânicos aquosos que contém metacrilato de metila, água, metanol, metacroleína e pelo menos 1% em peso de acetais ou hemiacetais de metacroleína, com base no peso total de MMA e acetais ou hemiacetais de metacroleína na mistura de componentes orgânicos aquosos, em uma coluna de destilação que compreende uma seção inferior, uma seção intermediária e uma seção superior alimentando-se a seção superior da coluna de destilação com a mistura de componentes orgânicos aquosos; (b) alimentar a seção intermediária ou a seção superior da coluna de

destilação com o ácido forte ou inorgânico para reagir a mistura de componentes orgânicos aquosos com o um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos, e (c) remover da destilação cada uma dentre uma corrente suspensa e uma corrente no fundo que compreendem metacrilato de metila e 100 ppm ou menos de acetais ou hemiacetais de metacroleína.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ferver novamente a corrente no fundo e recircular a corrente no fundo refervida para a destilação.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um tempo de permanência da mistura de componentes orgânicos aquosos e do ácido forte ou inorgânico em conjunto na destilação e em qualquer refervedor varia de 5 segundos a 90 minutos.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de um ou mais ácidos fortes ou inorgânicos varia de 0,1 a 5,0% em peso, com base no peso total de acetais ou hemiacetais de metacroleína na corrente de alimentação de uma mistura de componentes orgânicos aquosos.

8. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação compreende bandejas ou embalagens.

9. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação compreende de 10 a 50 bandejas ou um número equivalente de estágios de equilíbrio em uma coluna de enchimento.

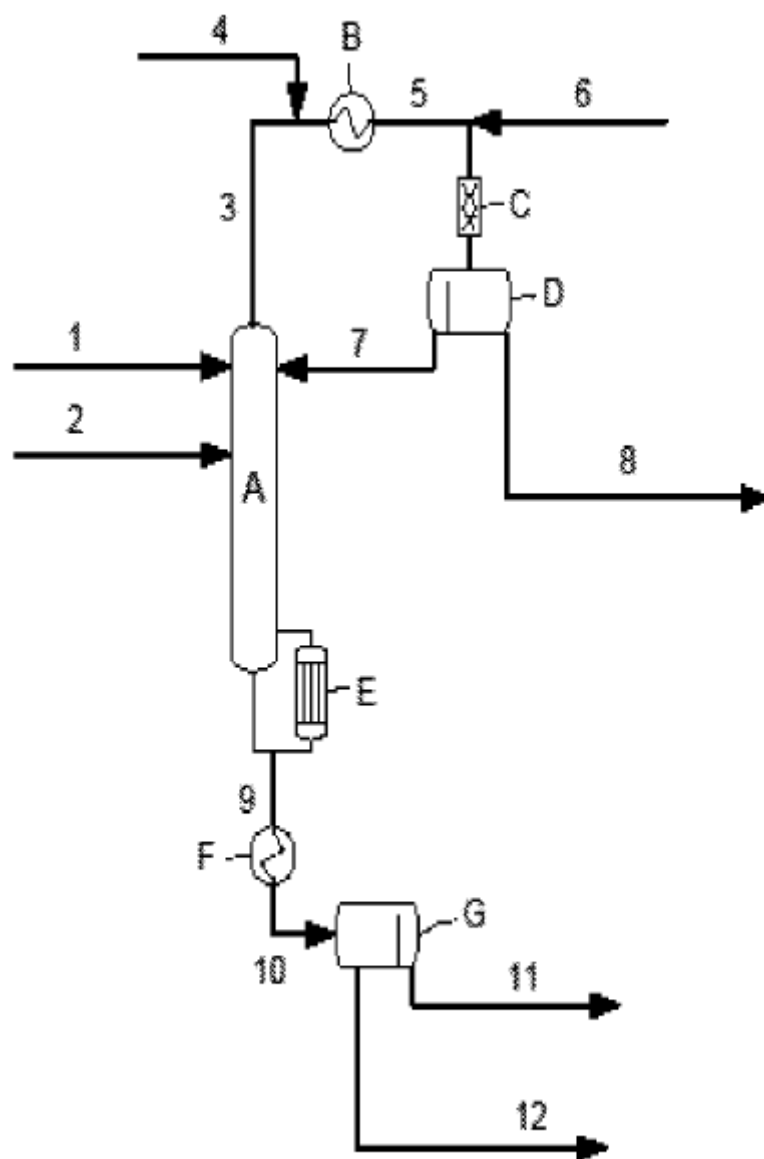


FIG. 1