



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0607493-6 A2**

(22) Data de Depósito: 01/03/2006

(43) Data da Publicação: 06/04/2010
(RPI 2048)



* B R P I 0 6 0 7 4 9 3 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*

C07C 51/43 (2010.01)

C07C 57/04 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA REMOVER ÁCIDO METACRÍLICO A PARTIR DA FASE LÍQUIDA P, QUE COMPREENDE ÁCIDO ACRÍLICO COMO UM CONSTITUINTE PRINCIPAL E PRODUTO ALVO E ÁCIDO METACRÍLICO COMO UM COMPONENTE SECUNDÁRIO**

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2005 DE 10 2005 009 890.8, 05/04/2005 DE 10 2005 015 639.8, 01/03/2005 US 60/656877, 05/04/2005 US 60/668089, 01/03/2005 US 60/656877, 05/04/2005 DE 10 2005 015 639.8, 05/04/2005 US 60/668089, 01/03/2005 US 60/656877

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): Christoph Adami, Jörg Heilek, Klaus Joachim Müller-Engel, Martin Dieterle

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006060354 de 01/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/092405 de 08/09/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA REMOVER ÁCIDO METACRÍLICO A PARTIR DA FASE LÍQUIDA P, QUE COMPREENDE ÁCIDO ACRÍLICO COMO UM CONSTITUINTE PRINCIPAL E PRODUTO ALVO E ÁCIDO METACRÍLICO COMO UM COMPONENTE SECUNDÁRIO. É divulgado um processo para remover ácido metacrílico de uma fase líquida (P) contendo ácido acrílico como um componente principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário. De acordo com o dito processo, o ácido metacrílico é eliminado usando-se cristalização, o ácido acrílico que se acumula no produto cristalizado formado e o ácido metacrílico que se acumula no licor mãe remanescente.

“PROCESSO PARA REMOVER ÁCIDO METACRÍLICO A PARTIR DA FASE LÍQUIDA P, QUE COMPREENDE ÁCIDO ACRÍLICO COMO UM CONSTITUINTE PRINCIPAL E PRODUTO ALVO E ÁCIDO METACRÍLICO COMO UM COMPONENTE SECUNDÁRIO”

5 A presente invenção diz respeito a um processo para remover ácido metacrílico da fase líquida que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário.

10 Ácido acrílico é um monômero importante que encontra uso como tal ou na forma de seus ésteres alquílicos para obter, por exemplo, polímeros adequados como adesivos ou polímeros super absorventes de água (cf., por exemplo, WO 02/055469 e WO 03/078378).

O ácido acrílico é preparado em escala industrial no mundo todo virtualmente, de maneira exclusiva, pelo processo de oxidação parcial heterogeneamente catalisado (no geral, de duas fases) de propileno (cf., por exemplo, EP-A 990 636, US-A 5,198,578, EP-A 10 15 410, EP-A 14 84 303, EP-A 14 84 308, EP-A 14 84 309 e US-A 2004/0242826). O propileno de partida usado é propileno de pureza comparativamente alta (cf. DE-A 101 31 297). É relativamente inconveniente e caro obter tal propileno bruto puro.
20 Este, normalmente, origina-se de hidrocarbonetos parafínicos brutos e, no geral, inclui vários estágios de purificação a fim de isolar o propileno formado na forma altamente pura (cf. DE-A 35 21 458). Estes estágios de purificação, no geral, compreendem separações a partir das olefinas no lugar do propileno e de outros produtos secundários no lugar do propileno, incluindo os
25 componentes secundários já compreendidos no hidrocarboneto parafínico bruto.

De significância particular neste contexto, está a separação de propileno a partir deste propano anexo. Devido à similaridade dos dois componentes, esta remoção em particular é intensiva em capital e energia.

Visto que a quantidade predominante do propileno obtido desta maneira é usado em grandes quantidades para polimerizações subseqüentes (por exemplo, preparar polipropileno), (onde a pureza alta descrita é indispensável) e experimenta uma adição alta de valor, as remoções já mencionadas estão costumeiramente em conjunção com craqueadores de refinaria e craqueadores de vapor a despeito do custo e inconveniência associados e forma o estado da técnica na indústria. A proporção destes propilenos brutos que fluem na oxidação parcial ao ácido acrílico é de menor importância em comparação com a demanda para o propileno e é uma corrente de demanda secundária em preços de material bruto que ainda são aceitáveis.

É característico da preparação de ácido acrílico pela oxidação catalítica parcial na fase gasosa de tal propileno comparativamente puro que o ácido acrílico, a despeito da pureza disponível do material bruto, não é obtido como tal, mas em vez disso, especialmente devido às reações secundárias paralelas, como um constituinte da a mistura de gás de produto a partir da qual este foi subseqüentemente removido.

Esta mistura de gás de produto no geral, também compreende reagentes que não foram totalmente convertidos, se intermediários apropriados que não foram totalmente convertidos e, por razões de transferência de calor melhoradas e para garantir comportamento não explosivo, adicionalmente, usando-se gás diluente inerte.

Neste documento, um gás diluente inerte deve ser entendido ser um gás de reação constituinte que se comporta de maneira inerte sob as condições da reação relevante e, cada gás de reação constituinte inerte visto sozinho, permanece quimicamente não mudado até o ponto de não mais do que 95% em mol, preferivelmente até o ponto de não mais do que 97% em mol ou 98% em mol ou 99% em mol.

Uma característica comum de substancialmente todos os

processos de separação conhecidos sob este aspecto é que, se apropriado após
esfriamento direto e/ou indireto da mistura de gás de produto mencionada
acima, o ácido acrílico compreendido na mistura de gás de produto é
transferido em uma etapa de remoção básica na fase condensada
5 (especialmente líquida).

Isto pode ser realizado, por exemplo, pela absorção em um
solvente adequado (por exemplo, água, solventes orgânicos de ebulição alta,
soluções aquosas) e/ou por condensação parcial ou substancialmente total
(por exemplo, condensação fracional) (neste tema, ver os documentos citados
10 no início e também os documentos EP-A 13 88 533, EP-A 13 88 532, DE-A
102 35 847, EP-A 79 28 67, WO 98/01415, EP-A 10 15 411, EP-A 10 15 410,
WO 99/50219, WO 00/53560, WO 02/09839, DE-A 102 35 847, WO
03/041833, DE-A 102 23 058, DE-A 102 43 625, DE-A 103 36 386, EP-A 85
41 29, US-A 4,317,926, DE-A 198 37 520, DE-A 196 06 877, DE-A 190 50
15 1325, DE-A 102 47 240, DE-A 197 40 253, EP-A 69 57 36, EP-A 98 22 87,
EP-A 10 41 062, EP-A 11 71 46, DE-A 43 08 087, DE-A 43 35 172, DE-A 44
36 243, DE-A 19 924 532, DE-A 103 32 758 e DE-A 19 924 533). Uma
remoção de ácido acrílico também pode ser tentada como descrito em EP-A
98 22 87, EP-A 98 22 89, DE-A 103 36 386, DE-A 101 15 277, DE-A 196 06
20 877, DE-A 197 40 252, DE-A 196 27 847, EP-A 92 04 08, EP-A 10 68 174,
EP-A 10 66 239, EP-A 10 66 240, WO 00/53560, WO 00/53561, DE-A 100
53 086 e EP-A 98 22 88. As maneiras favoráveis de remoção também são os
processos descritos nos documentos WO 2004/063138, WO 2004/035514,
DE-A 102 43 625 e DE-A 102 35 847.

25 A remoção adicional do ácido acrílico das fases líquidas
(condensadas) que compreende o produto alvo de ácido acrílico e são obtidos
na separação básica descrita é tentada no processo da técnica anterior
conhecida, dependendo dos outros sub-produtos, em particular aqueles
dependentes dos catalisadores específicos usados para a oxidação parcial e

outras condições de oxidação parcial selecionadas, compreendidas além do ácido acrílico, por uma ampla variedade de combinações de processos extrativos, dessortivos, retificativos, azeotropicamente destiladores e/ou cristalizadores até o grau de pureza desejado do ácido acrílico.

- 5 Particularmente, as demandas de pureza alta são feitas no ácido acrílico quando este deve ser usado para preparar polímeros super absorventes em água (ácidos poliacrílicos ou sais de metal alcalino destes), visto que tais polímeros encontram uso em particular no setor de higiene, onde padrões médicos aplicam-se. O objetivo do número predominante de processos de
10 preparação de ácido acrílico é, portanto, uma via viável muito econômica a tal ácido acrílico glacial adequado para super absorvente.

Um aspecto característico da via de preparação de ácido acrílico convencional descreve que este inclui formação de sub-produto de ácido metacrílico quando muito em quantidades que são analiticamente
15 indetectáveis ou analiticamente insignificantes, que podem ser atribuídos primariamente ao alto grau de pureza do propileno bruto usado. Desta maneira, nenhum dos seguintes documentos da técnica anterior menciona ácido metacrílico como um possível componente secundário de ácido acrílico, mesmo que a maioria destes documentos compreenda análises detalhadas de
20 componente secundário: WO 98/01414, WO 01/92197, EP-A 648 732, EP-A 1305097, EP-A 14 84 308, EP-A 14 84 309, US-A 2004/0242826, DE-A 103 36 386, WO 02/055469, WO 03/078378, WO 01/77056, WO 03/041833, DE-A 196 06 877, EP-A 792 867, EP-A 920 408, EP-A 10 15 411, EP-A 10 15 410, DE-A 198 38 845, WO 03/041833, WO 02/090310, DE-A 101 22
25 787, WO 03/041832, EP-A 10 68 174, EP-A 10 66 239, EP-A 11 63 201, EP-A 11 59 249, EP-A 11 89 861, EP-A 12 52 129, WO 01/77056, DE-A 102 35 847, DE-A 102 43 625 e WO 2004/035514. O mesmo estabelecimento aplica-se aos documentos referidos como o estado particular da técnica nos documentos mencionados acima.

Por outro lado, ácido metacrílico, seria então formado como um componente secundário anexo em uma preparação de ácido acrílico, deve ser um anexo particularmente desagradável ao ácido acrílico que não permaneceria não mencionado na técnica anterior. Este deve ser o caso em particular porque a tendência do ácido metacrílico à polimerização de radical livre, devido ao efeito indutor positivo do grupo metila que o distingue do ácido acrílico, é significantemente reduzido em comparação com a mesma tendência de ácido acrílico.

Em outras palavras, quando o ácido acrílico que compreende o ácido metacrílico mesmo apenas em traços é usado para preparar polímeros polimerizados radicalmente isentos de super absorvente de água, deve ser assumido que o ácido metacrílico não é suficientemente polimerizado sob as condições de polimerização particulares selecionadas e permanece no polímero formado como um composto vinilicamente insaturado, que é problemático em aplicações no setor de higiene. A presença de ácido metacrílico também pode afetar adversamente a qualidade do polímero (por exemplo, distribuição de peso molecular, grau de reticulação, etc.).

Na pesquisa quanto a uma fonte de propileno mais economicamente viável que pode ser usada para uma oxidação parcial heterogeneamente catalisada ao ácido acrílico, também já foi proposto iniciar a partir do propano bruto e convertê-lo, em um estágio de reação que precede a oxidação parcial de propileno, pela oxi-hidrogenação homogênea e/ou heterogeneamente catalisada e/ou desidrogenação heterogeneamente catalisada, parcialmente a propileno e usar o último para a oxidação parcial relevante sem removê-lo de uma maneira cara e inconveniente a partir do propano não convertido (cf., por exemplo, WO 03/076370, WO 01/96271, EP-A 117 146, WO 03/011804, US-A 3,161,670, DE-A 33 13 573, WO 01/96270 e técnica anterior referida nestes documentos). De acordo com DE-A 102 46 119 e DE-A 102 45 585, o procedimento deve ser tal que as

etapas de separação adequadas garantam que a mistura de gás de reação de partida resultante para a oxidação parcial de propileno compreende um nível mínimo de hidrocarbonetos C_4 como impurezas indesejadas que prejudicam o desempenho do catalisador. Uma desvantagem de um tal procedimento é que as operações de separação mencionadas acima são caras e inconvenientes e são economicamente proibitivas em alguns casos para o propileno bruto considerado meramente como um material bruto de ácido acrílico ou atinge apenas a ação de separação limitada quando são utilizados de maneira mais econômica.

Ao mesmo tempo, os propanos brutos que compreendem hidrocarbonetos C_4 saturados ou insaturados a uma extensão significativa são particularmente disponíveis, baratos no mercado, estes ocorrem com as correntes secundárias deficientemente utilizáveis na via para a preparação de propano bruto ultrapuro ou uma separação de hidrocarboneto C_3/C_4 cara e inconveniente foi dispensada totalmente no curso de sua geração.

No caso individual, um tal preço de material bruto favorável é então capaz de super compensar economicamente uma redução acompanhante no desempenho de catalisador em uma preparação de ácido acrílico heterogeneamente catalisado a jusante por oxidação prematura ou um requerimento prematuro para uma mudança de catalisador.

Uma desvantagem remanescente de um procedimento para a preparação de ácido acrílico que deve ser, de outra maneira, atrativo como descrito é que este é acompanhado, dependendo dos catalisadores usados para a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de propileno afligido com teores de hidrocarboneto C_4 correspondentes para preparar ácido acrílico, pela formação do componente secundário de ácido metacrílico devido a uma oxidação parcial dos hidrocarbonetos C_4 (por exemplo, isobuteno e isobutano) procedendo em paralelo com a oxidação parcial de propileno principal, com as desvantagens descritas (cf. DE-A 102 19 686, DE-A 33 13 573 e EP-A 297

445). As mesmas desvantagens podem resultar dependendo do catalisador e das condições de reação usadas quando o ácido acrílico é obtido pela oxidação direta parcial de propano que compreende hidrocarbonetos C₄ como impurezas, como é detalhado, por exemplo, no EP-A 608 838, DE-A 198 35 247 e também os documentos DE-A 102 45 585 e DE-A 102 46 119. Um outro precursor de C₃ possível que pode ser carregado com hidrocarbonetos C₄ ou seus derivados oxidativos para uma preparação heterogeneamente catalisada por oxidação prematura de ácido acrílico é acroleína (cf. EP-A 700 893 e EP-A 700 714).

Portanto, foi um objetivo da presente invenção fornecer um processo muito eficiente para remover ácido metacrílico da fase líquida que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário.

Conseqüentemente, um processo foi observado remover ácido metacrílico a partir da fase líquida P que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário, que compreende realizar a remoção por cristalização, o ácido acrílico que se acumula nos cristais formados e o ácido metacrílico no líquido principal remanescente.

Um procedimento como descrito acima é eficiente apenas quando não existe, substancialmente, nenhuma incorporação de ácido metacrílico no cristal no curso da formação de um cristal de ácido acrílico. Isto é, no geral, o caso quando o coeficiente de esgotamento A^{MAS} associado com a cristalização é ≥ 15 . O coeficiente de esgotamento A é entendido ser, no geral, a razão de impureza remanescente no líquido principal para impureza remanescente nos cristais (em cada caso expressado como % em peso com base na quantidade total do líquido principal ou da quantidade total de cristais; por exemplo, líquido principal e cristais podem ser separados de maneira substancialmente total um do outro por centrifugação ou por

centrifugação e/ou lavagem e podem ser determinados pela análise subsequente A; para este fim, a remoção do líquido principal até o ponto de não mais do que 90% em peso, preferivelmente até o ponto de não mais do que 95% em peso ou 97 ou 98% em peso ou 99% em peso, desta quantidade total é no geral, suficiente).

No caso de ácido acético (A^{ES}) e ácido propiônico (A^{PS}) como impurezas de ácido acrílico, o coeficiente de esgotamento é tipicamente em valores de ≤ 10 . Em outras palavras, estes também são incorporados nos cristais de ácido acrílico e podem ser apenas extraídos destes cristais com dificuldade, por exemplo, pela lavagem adequada. Em outras palavras, a remoção cristalizadora destas duas impurezas do ácido acrílico no geral, vincula o uso de processos de cristalização de estágio múltiplo de eficiência baixa e de capital intensivo, como são recomendados, por exemplo, no EP-A 616 998 na forma de uma combinação de estágio múltiplo de cristalização dinâmica e estática e que, além dos processos e estágios múltiplos, requerem pelo menos um cristalizador dinâmico e pelo menos um estático. Na melhor das hipóteses, sob condições de limite particulares de cristalização (cf. em particular WO 03/078378 e WO 01/77056), formas de cristal de ácido acrílico são formadas, a partir das quais ácido acético e ácido propiônico pode ser removidos de maneira comparativamente fácil pela lavagem subsequente com fusão de ácido acrílico puro.

Quanto maior o A^{MAS} for, mais atrativa a remoção cristalizadora de ácido metacrílico do ácido acrílico será.

Como um resultado de investigações detalhadas, foi observado que, surpreendentemente, na remoção cristalizadora de ácido metacrílico da fase líquida que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário, mesmo líquido principal de centrífuga sozinho/remoção de cristais é, no geral, acompanhado pelos coeficientes de anulação A^{MAS} de até 30 (em palavras,

trinta) e mais (no caso de uma remoção da coluna de lavagem, este corresponde valores de A^{MAS} de pelo menos ≥ 100 , em casos favoráveis de ≥ 1000), enquanto, no caso inverso da remoção cristalizadora de ácido acrílico a partir da fase líquida que compreende ácido metacrílico como o constituinte principal e produto alvo e ácido acrílico como o componente secundário, os coeficientes de anulação de ácido acrílico A^{AS} são, no geral, ≤ 15 . Estas descobertas são inexplicadas. Estas são inesperadas em particular, porque o ácido acrílico puro (p. f. = 14°C) e ácido metacrílico puro (p. f. = 15°C) têm, virtualmente, pontos de fusão idênticos (em pressão de 1 bar) (cf., por exemplo, Römpps Chemie-Lexikon). Em contraste, seu comportamento de ebulição em pressão padrão (ácido acrílico b.p. = 141°C , ácido metacrílico p.f. = 161°C) difere substancialmente de maneira mais marcada e sugere, por exemplo, uma remoção retificadora de ácido metacrílico. Os fatos físicos mencionados acima também demonstram que, nas purificações cristalizadoras de ácido acrílico que são, no geral, realizados na técnica anterior, o dito ácido acrílico já tendo sido purificado por meio de outros processos de separação térmica (cf., por exemplo, EP-A 616 998), ácidos acrílicos ainda são purificados sendo totalmente isentos de ácido metacrílico. Neste documento, isento de ácido metacrílico significa que o ácido metacrílico não pode ser mais detectado pela cromatografia a gás.

Com as descobertas experimentais mencionadas acima, o procedimento inventivo abre a possibilidade, na via para a preparação de ácido acrílico glacial adequado para super absorvente, de remover as impurezas de ácido metacrílico que obstruem um tal uso em uma etapa de separação simples, em um estágio de cristalização simples de uma maneira satisfatória.

A frase “fase líquida P (ou mistura gasosa ou mistura de gás de produto) que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário” é

pretendido neste documento meramente significar que a fase líquida P (ou a mistura gasosa ou mistura de gás de produto) compreende ácido acrílico e ácido metacrílico em uma razão molar V de ácido acrílico para ácido metacrílico de pelo menos 3:2. V no processo de acordo com a invenção pode, é claro, também ser de pelo menos 2:1 ou pelo menos 3:1 ou pelo menos 4:1 ou pelo menos 5:1 ou pelo menos 6:1 ou pelo menos 7:1 ou pelo menos 8:1 ou pelo menos 9:1 ou pelo menos 10:1. O processo de acordo com a invenção também é apropriado quando V é de pelo menos 15:1 ou pelo menos 20:1 ou pelo menos 25:1 ou pelo menos 30:1 ou pelo menos 35:1 ou pelo menos 40:1 ou pelo menos 45:1 ou pelo menos 50:1 ou pelo menos 60:1 ou pelo menos 70:1 ou pelo menos 80:1 ou pelo menos 90:1 ou pelo menos 100:1.

Em muitos casos relevantes para a aplicação, V será de pelo menos 200:1 ou pelo menos 300:1 ou pelo menos 400:1 ou pelo menos 500:1 ou pelo menos 600:1 ou pelo menos 700:1 ou pelo menos 800:1 ou pelo menos 900:1 ou pelo menos 1000:1.

Entretanto, o processo de acordo com a invenção também é importante quando V é de pelo menos 2000:1 ou pelo menos 3000:1 ou pelo menos 4000:1 ou pelo menos 5000:1 ou pelo menos 6000:1 ou pelo menos 7000:1 ou pelo menos 8000:1 ou pelo menos 9000:1 ou pelo menos 10000:1. V no processo de acordo com a invenção pode, é claro, também ser de pelo menos 20000:1 ou pelo menos 30000:1 ou pelo menos 40000:1 ou pelo menos 50000:1 ou pelo menos 60000:1 ou pelo menos 70000:1 ou pelo menos 80000:1 ou pelo menos 90000:1 ou pelo menos 100000:1.

Em outras palavras, o processo de acordo com a invenção ainda será significativo especialmente no contexto de uma preparação em escala industrial de ácido acrílico quando a fase líquida P (ou a mistura gasosa ou mistura de gás de produto), com base em seu teor de ácido acrílico, compreende apenas 10 ppm em peso de ácido metacrílico.

Em outras palavras, V no processo de acordo com a invenção pode, por exemplo, ser de 3:2 a 100000:1 ou de 2:1 a 70000:1 ou de 3:1 a 50000:1 ou de 4:1 a 30000:1 ou de 5:1 a 10000:1 ou de 6:1 a 8000:1 ou de 7:1 a 6000:1 ou de 8:1 a 5000:1 ou de 9:1 a 2000:1 ou de 10:1 a 1000:1 ou de 20:1 a 800:1 ou de 30:1 a 600:1 ou de 40:1 a 400:1 ou de 50:1 a 300:1 ou de 60:1 a 200:1 ou de 70:1 a 100:1.

As observações acima são especialmente relevantes quando a fase líquida P compreende pelo menos 10% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 20% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 30% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 40% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 50% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 60% (ou pelo menos 65%) em peso de ácido acrílico ou pelo menos 70% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 80% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 90% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 93% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 94% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 95% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 96% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 97% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 98% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 99% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 99,5% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 99,7% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 99,9% em peso de ácido acrílico ou pelo menos 99,95% em peso de ácido acrílico ou ainda mais ácido acrílico.

Com base nas quantidades de ácido acrílico compreendido nas fases líquidas mencionadas acima P, seu teor de ácido metacrílico pode, em uma maneira típica do processo de acordo com a invenção, ser de 0,001 a 15% em peso ou de 0,01 a 15% em peso ou de 0,02% em peso a 10% em peso ou de 0,03% em peso a 7% em peso ou de 0,04% em peso a 5% em peso ou de 0,05% em peso a 3% em peso ou de 0,07% em peso a 2% em peso ou de 0,09% em peso a 1,5% em peso ou de 0,1 ou 0,15 a 1 ou 0,5% em peso.

Cristais de ácido acrílico separam-se ou não no curso do

esfriamento de fase líquidas P tendo uma tal composição depende do caso individual na composição total da fase líquida P. De acordo com a explicação do WO 03/078378, este pode ser o caso mesmo para fases líquidas P que compreende de 0,5 a 90% em peso ou de 7 a 50% em peso ou de 10 a 25% em peso ou ainda de 10 a 85% em peso ou de 15 a 80% em peso ou de 25 a 75% em peso, de água.

O EP-A 002 612 divulga que um eutético de água-ácido acrílico é eliminado, por exemplo, pela adição de sais uma dada solução de ácido aquoso e desta maneira que a cristalização de ácido acrílico pode ser realizada mesmo em teores de ácido acrílico relativamente baixo (esta medida auxiliar também pode ser utilizado no processo de acordo com a invenção).

De uma maneira similar, WO 99/06348 recomenda a adição de polar substâncias orgânicas antes da remoção de ácido acrílico cristalizadora das fases aquosas P (esta medida auxiliar também pode ser utilizada no processo de acordo com a invenção).

O DE-A 198 38 845 explica que ácido acrílico é no geral, separado no curso do esfriamento a partir das fases líquidas P que compreende ácido acrílico e um solvente orgânico tendo um ponto de ebulição mais alto do que o ácido acrílico sob as condições padrão quando a fase líquida P que compreende de > 60 a < 99,9% em peso de ácido acrílico, de 0,1 a 40% em peso de solvente orgânico de ponto de ebulição alto e de > 0 a 35% em peso de componentes secundários obtidos na preparação de ácido acrílico catalítico na fase gasosa. As fases líquidas P da DE-A 198 38 845, que forma uma parte integral deste documento, também são úteis para o processo de acordo com a invenção contanto que estes tenham a impureza de ácido metacrílico requerido de acordo com a invenção.

De acordo com o acima, pode ser assumido que o ácido acrílico cristaliza-se regularmente pelo menos no curso do esfriamento de fase líquidas P que compreende $\geq 65\%$ em peso de ácido acrílico e devem ser

tratados de acordo com a invenção.

O processo de acordo com a invenção, portanto, pode ser aplicado vantajosamente em particular as fases líquidas P contaminadas com ácido metacrílico quando estes compreendem de 65 a 99,5% em peso ou de 70 a 99,5% em peso ou de 80 a 99,5% em peso ou de 85 a 99% em peso ou de 90 a 98% em peso ou de 93 a 97% em peso, de ácido acrílico. Este é o caso em particular quando os teores de ácido metacrílico, com base em ácido acrílico compreendido, são simultaneamente de 0,01 a 15% em peso ou de 0,02 a 10% em peso ou de 0,03 a 7% em peso ou de 0,04 a 5% em peso ou de 0,05 a 3% em peso ou de 0,07 a 2% em peso ou de 0,09 a 1,5% em peso ou de 0,1 ou 0,15 a 1 ou 0,5% em peso.

De outra maneira, as fase líquidas P a serem tratadas de acordo com a invenção podem, de uma maneira conhecida por si, ser obtido a partir da (haste da) mistura de gás de produtos, que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e ácido metacrílico como um componente secundário, de oxidação parcial heterogeneamente catalisadas de precursores de C₃ de ácido acrílico contaminado, por exemplo, da maneira descrita (propano, propileno e/ou acroleína; precursores C₃ possíveis também incluem ácido propiônico, propanol e/ou propionaldeído; neste caso, a oxidação parcial é uma oxidesidrogenação heterogeneamente catalisada) como já descrito na técnica anterior. A composição remanescente desta mistura de gás de produtos serão substancialmente aquelas como conhecido a partir das preparações de ácido acrílico oxidativas conhecidas na fase gasosa. Além disso, o processo de cristalização inventivo pode ser praticado da mesma maneira e ser integrados da mesma maneira no processo total para remover ácido acrílico (glacial) da mistura de produto, como explicado, em particular pelos seguintes documentos da técnica anterior, todos os quais são uma parte integral deste documento (teores de ácido metacrílicos típicos de tais misturas gasosas de produto são, com base na quantidade de ácido acrílico

compreendida neste, por exemplo de 0,01 a 15% em peso ou a 10% em peso ou a 5% em peso, freqüentemente de 0,02 a 4% em peso, em muitos casos de 0,03 a 3% em peso, freqüentemente de 0,04 a 2% em peso, mas também de 0,05 a 1% em peso ou de 0,07 a 0,75% em peso ou de 0,1 a 0,5% em peso ou de 0,2 a 0,4% em peso): WO 02/055469, WO 03/078378, WO 01/77056, WO 03/041833, DE-A 196 06 877, DE-A 103 36 386, WO 98/01414, WO 01/77056, EP-A 14 84 308, EP-A 14 84 309, US-A 2004/0242826, DE-A 102 43 625, DE-A 196 06 877, EP-A 792 867, EP-A 10 15 410, EP-A 920 408, EP-A 11 89 861, EP-A 10 15 411, EP-A 10 68 174, WO 2004/035514, EP-A 10 66 293, EP-A 11 63 201, EP-A 1159 249, WO 02/090310, DE-A 101 22 787, WO 03/041832, DE-A 102 35 847, EP-A 12 52 129, EP-A 616 998, EP-A 13 88 533, EP-A 11 25 912 e EP-A 11 16 709.

O processo de acordo com a invenção é de significância muito particular quando a fase líquida P que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário e a ser tratado de acordo com a invenção é obtido a partir da mistura de gás de produto de uma oxidação de fase gasosa parcial heterogeneamente catalisada de pelo menos um precursor C₃ de ácido acrílico usando-se pelo menos um processo de separação indistinto. Este é o caso, especialmente quando o líquido principal remanescente na reação catalisadora subsequente do ácido metacrílico remanescente é reciclado pelo menos parcialmente em pelo menos um dos processo de separação indistintos.

A estrutura básica de um tal uso combinado de processos de separação indistintos e o processo indistinto de separação de cristalização é explicado, por exemplo, pelo DE-A 196 06 877, EP-A 792 867 e também EP-A 14 84 308, EP-A 14 84 309, EP-A 11 16 709 e em particular EP-A 10 15 410.

Um processo de separação indistinto é definido como um processo de separação em que a composição da fase que é formada quando o

processo de separação é utilizado e compreende produto alvo acumulado é marcadamente dependente da composição da mistura a ser separada, enquanto o tratamento cristalizador inventivo é um processo de separação distinto e a extensão que a composição dos cristais de ácido acrílico que se forma é substancialmente independente (idealmente, existe independência completa) da composição da fase líquida P.

No caso de uma tal combinação de um processo de separação distinto e de um indistinto, o processo de acordo com a invenção é de significância aumentada tanto quanto na operação contínua de um tal procedimento, o ácido metacrílico acumula-se na fase líquida P a ser tratada de acordo com a invenção como um resultado da reciclagem de líquido principal, visto que líquido principal compreende o ácido metacrílico na forma acumulada. Em outras palavras, mesmo teores de ácido metacrílico comparativamente pequenos na mistura de gás de produto da oxidação de fase gasosa pode, desta maneira, desenvolver um problema sério. Teores de ácido metacrílico aumentados também podem estar compreendidos nas fases líquidas P, por exemplo, quando os cristais líquidos obtidos no processo de acordo com a invenção são cristalizados ainda para o propósito de aumentar o rendimento ou quando as correntes secundárias que compreendem ácido metacrílico obtidos no processo de separação indistinto são tratadas de acordo com a invenção aumentam o rendimento.

Isto significa que, no caso de coeficientes de esgotamento $A^{MAS} < 15$, um procedimento deve ser extremamente ineficiente. A eficiência requerida na escala industrial é ganha, surpreendentemente, de acordo com a invenção, por um A^{MAS} de > 15 sendo observado.

No geral, o pelo menos um processo de separação indistinto utilizado na fase líquida P obtida a ser tratada de acordo com a invenção a partir da mistura de gás de produto de uma oxidação de fase gasosa parcial heterogeneamente catalisada de pelo menos um precursor C_3 de ácido acrílico

será uma destilação, retificação, absorção, adsorção, extração, dessorção, remoção, desvio, condensação (parcial), condensação fracional, um processo de separação de membrana, tal como uma pervaporação/permeação por vapor ou uma combinação de tais processos.

5 De maneira particularmente freqüente, uma destilação, retificação, absorção, extração, condensação parcial, condensação fracional, dessorção, remoção e/ou desvio serão utilizados. Frequentemente, a fase líquida P a ser tratada de acordo com a invenção será obtida utilizando-se os processos mencionados acima repetidamente.

10 No caso mais simples, a fase líquida P a ser tratada de acordo com a invenção pode ser o absorvido e/ou condensado parcial e/ou condensado obtido pelo fracionamento, de uma remoção absorvedora e/ou condensadora de ácido acrílico a partir da mistura de gás de produto de uma oxidação de fase gasosa parcial heterogeneamente catalisada de pelo menos
15 um dos precursores C₃ listados neste documento. Naquele caso, preferência é dada de acordo com a invenção ao líquido principal sendo reciclado na absorção e/ou condensação.

De uma maneira apropriada, uma combinação de separação indistinta e distinta a ser utilizada como descrito tem uma saída para pelo
20 menos uma corrente que compreende ácido metacrílico acumulado. Vantajosamente, de acordo com a invenção, este está no lado do processo de separação indistinto. No geral, o líquido da parte inferior de uma coluna de separação será usado como uma tal saída, cuja coluna a partir da qual a fase líquida P por si só ou a corrente a ser convertida depois da fase líquida P ser
25 remoção, por exemplo, por intermédio da remoção lateral e/ou por intermédio da remoção superior.

Entretanto, uma saída de ácido metacrílico pode estar disposta também ou apenas do lado da remoção inventiva, isto é, do lado cristalizador. Neste caso, a saída consistirá de líquido principal que compreende ácido

metacrílico acumulado.

Quando a remoção inventiva é realizada, por exemplo, por meio de uma combinação de cristalização dinâmica e estática de acordo com EP-A 616998, a saída de líquido principal que compreende ácido metacrílico
5 acumulado estará disposto na região da cristalização estática. O último é o caso em particular quando nenhuma reciclagem de líquido principal em uma separação indistinta é realizada quando o processo de acordo com a invenção é utilizado.

O processo de acordo com a invenção não é menos favorável
10 quando a fase líquida P a ser tratada de acordo com a invenção (por exemplo por meio de um dos procedimentos descritos acima) diminui a partir de uma mistura de gás de produto de uma oxidação parcial de pelo menos um precursor C₃ de ácido acrílico, compreende o ácido metacrílico nos teores já estabelecidos com base no teor de ácido acrílico da mistura de gás de produto
15 e de outra maneira compreende:

de 1 a 30% em volume de ácido acrílico,
de ≥ 0 ou 0,005 a 10% em volume de propileno,
de ≥ 0 ou 0,001 a 2% em volume de acroleína,
de ≥ 0 ou 0,001 a 2% em volume de metacroleína,
20 de ≥ 0 ou 0,005 a 10% em volume de oxigênio molecular,
de ≥ 0 ou 0,005 a 3% em volume de ácido acético,
de ≥ 0 ou 0,001 a 2% em volume de ácido propiônico,
de ≥ 0 ou 0,001 a 2% em volume de formaldeído,
de ≥ 0 ou 0,001 a 2% em volume de outros aldeídos,
25 e de 10 a 98% em volume ou de 50 a 98% em volume de gases diluentes (inertes).

Os gases diluentes podem compreender:

de ≥ 0 ou 0,005 a 90% em volume de hidrocarbonetos C₁ a C₆ saturados (especialmente propano, metano e/ou etano),

de ≥ 0 ou 0,05 a 30% em volume de vapor,
de ≥ 0 ou 0,05 a 15% em volume de óxidos de carbono (CO
e/ou CO₂),

e de ≥ 0 ou 1 a 90% em volume de nitrogênio molecular.

5 A mistura de gás de produto de oxidação parcial pode, em particular ser de uma oxidação parcial como descrito nos documentos DE-A 10 2004 032 129 e suas patentes estrangeiras equivalentes, DE-A 10245585, WO 03/076370, WO 01/96271, EP-A 117146, WO 03/011804, US-A 3161670, DE-A 3313573, DE-A 10316039 e WO 01/96270, começando do
10 propileno e/ou propano e tem como a fonte de propileno, se apropriado, uma desidrogenação e/ou oxidesidrogenação de propano (heterogeneamente catalisado se apropriado) como um estágio de reação precedente.

Um exemplo representativo (isto é, um exemplo possível) de uma tal mistura gasosa de composição de produto é uma mistura de gás de
15 produto que compreende (todos os componentes secundários listados devem ser removidos de maneira satisfatória quando o processo de acordo com a invenção é utilizado se estes forem um constituinte da fase líquida P):

	% em vol.	
	nitrogênio	51,54
20	oxigênio	2,3
	propano	29,20
	propeno	0,110
	metano	0
	etano	0,077
25	n-butano	0,101
	isobutano	0,236
	n-butenos	0
	isobuteno	0,001
	1,3-butadieno	0,009

	hidrogênio	0,05
	monóxido de carbono	0,596
	dióxido de carbono	1,72
	água	8,21
5	acroleína	0,09
	ácido acrílico	5,28
	ácido acético	0,240
	ácido propiônico	0,002
	ácido fórmico	0,019
10	formaldeído	0,198
	benzaldeído	0,005
	anidrido maleico	0,047
	metacroleína	0,020
	ácido metacrílico	0,011 e
15	eteno	0,032.

Vantajosamente de acordo com a invenção, a fase líquida P a ser tratada de acordo com a invenção será obtida a partir da mistura de gás de produtos mencionada acima da oxidação parcial do precursor de ácido acrílico C₃ pela condensação de ácido acrílico fora da mistura de gás de produto.

- 20 Vantajosamente de acordo com a invenção, o condensado obtido diretamente forma a fase líquida P. Vantajosamente, a condensação de ácido acrílico fora da mistura de gás de produto (que foi esfriada anteriormente se apropriado) é realizada como uma condensação fracional (em que é, se apropriado, é adicionalmente sobreposto a uma absorção com água e/ou solução aquosa a
- 25 fim de reduzir perdas de ácido acrílico) como descrito em detalhes, por exemplo, nos documentos EP-A 1015410, WO 2004/035514, DE-A 10243625, EP-A 1015411, DE-A 10235847, EP-A 1159249, EP-A 1163201, EP-A 1066239 e EP-A 920408.

Nesta condensação, a mistura de gás de produto é

apropriadamente, se apropriado após o esfriamento direto e/ou indireto precedente (por exemplo com um líquido extinto de acordo com EP-A 1066239 ou de acordo com EP-A 1163201), fracionalmente condensado em uma coluna de separação tendo internos de separação, ascendentes por si só com extração com remoção lateral de ácido acrílico bruto (que preferivelmente forma a fase líquida P a ser tratada de acordo com a invenção; se apropriado o ácido acrílico bruto também é tratado retificativa e/ou destilativamente para obter a fase líquida P).

A fase líquida P obtida de maneira condensadora (e se apropriado, de maneira adicionalmente retificadora) desta maneira, pode ser então tratada de maneira cristalizadora de acordo com a invenção. O líquido principal que compreende ácido metacrílico acumulado que é formado, de acordo com o modelo, por exemplo, da EP-A 920408 ou WO 2004/035514, será reciclado pelo menos parcialmente, preferivelmente, de maneira total, na condensação de ácido acrílico fora da mistura de gás de produto. A saída de ácido metacrílico estará localizada abaixo da remoção lateral do ácido acrílico bruto.

A fase líquida P que foi obtida desta maneira pela condensação total ou parcial e/ou absorção sobreposta com água ou solução aquosa e também, se apropriado, retificadora após tratamento e a serem tratadas de acordo com a invenção, podem, além dos teores de ácido metacrílico com base em ácido acrílico compreendido que já foram indicados (e são essenciais para a invenção), compreendem:

- de 65 ou 75 ou 85 a 99,5% em peso de ácido acrílico,
- de ≥ 0 , no geral, de 0,1 a 40% em peso de água,
- de ≥ 0 , no geral de 0,001 a 5% em peso de acroleína,
- de ≥ 0 , no geral de 0,001 a 10% em peso de metacroleína,
- de ≥ 0 , no geral de 0,01 a 5% em peso de ácido acético,
- de ≥ 0 , no geral de 0,01 a 5% em peso de ácido propiônico,

de ≥ 0 , no geral de 0,001 a 5% em peso de formaldeído,
 de ≥ 0 , no geral de 0,001 a 5% em peso de aldeídos adicionais
 (por aldeído) e

de ≥ 0 , no geral de 0,01 a 5% em peso de ácido maleico.

5 Vantajosamente, os componentes mencionados acima da fase
 líquida P serão:

de 93 a 98% em peso de ácido acrílico,

de 1 a 5% em peso de água,

de 0,001 a 3% em peso de acroleína,

10 de 0,001 a 3% em peso de metacroleína,

de 0,1 a 3% em peso de ácido acético,

de 0,01 a 3% em peso de ácido propiônico,

de 0,001 a 3% em peso de formaldeído,

de 0,001 a 3% em peso de aldeídos adicionais (por aldeído) e

15 de 0,01 a 3% em peso de ácido maleico.

As seguintes especificações do WO 02/055469 e WO
 03/078378, este também pode compreender até 3% em peso de
 protoanemonina.

20 O tratamento cristalizador inventivo de um fase líquida P,
 especialmente de uma fase líquida P obtida de maneira condensadora e/ou
 absorptiva e/ou retificadoramente da maneira já mencionada, em princípio, não
 está sujeito a nenhuma restrição, incluindo o processo para remover o líquido
 principal dos cristais (todos os processos detalhados na técnica anterior
 mencionados podem ser utilizados).

25 Em outras palavras, isto pode ser realizado em um ou mais
 estágios, continuamente ou por bateladas. Em particular, isto também pode
 ser realizado como uma cristalização fracional. Tipicamente, em uma
 cristalização fracional, todos os estágios que geram cristais de ácido acrílico
 que são mais puros (especialmente mais isentos do ácido metacrílico) do que

a fase líquida P fornecidos são conhecidos como estágios de purificação e todos os outros estágios de remoção. Apropriadamente, os processos de estágio múltiplo são operados pelo princípio da contracorrente, em que, após a cristalização em cada estágio, os cristais são removidos do líquido principal e estes cristais do estágio particular são alimentados com o seguinte grau mais alto de pureza, enquanto o resíduo de cristalização do estágio particular é alimentado com o seguinte grau mais baixo de pureza.

No geral, a temperatura de uma fase líquida P durante o processo de acordo com a invenção está entre -25°C e $+14^{\circ}\text{C}$, em particular entre 12°C e -5°C .

Por exemplo, o processo de acordo com a invenção pode ser realizado como uma cristalização de camada (cf. DE-A 2606364, EP-A 616998, EP-A 648520 e EP-A 776875). Neste cristalização, os cristais são congelados na forma de camadas firmemente aderentes contínuas. Os cristais depositados são separados a partir da fusão residual remanescente (o líquido principal) em virtude da fusão residual simplesmente fluir. Em princípio, uma distinção é feita entre processos de cristalização de camada “estáticos” e “dinâmicos”. Um aspecto característico da cristalização de camada dinâmica de fase líquidas P é a convecção forçada de uma fase líquida P. Isto pode ser realizado pela circulação bombeada de uma fase líquida através de tubos com fluxo total, pela introdução de uma fase líquida P como uma película de gotejamento (por exemplo de acordo com EP-A 616998) ou pela introdução de gás inerte em uma fase líquida P ou por pulsação.

Nos processos estáticos, a fase líquida P está em repouso (por exemplo em trocadores de calor de feixe de tubos ou de placa) e deposita-se em camadas como resultado de redução de temperatura lenta do lado secundário. Posteriormente, a fusão residual (líquido principal) é descarregado, frações mais altamente contaminadas são removidas por condensação da camada de cristal pelo aumento de temperatura lento e o

produto puro e subsequente retirado por fusão (cf. WO 01/77056).

De acordo com a invenção, o processo de acordo com a invenção, no caso de todas as fases líquidas P descritas neste documento, entretanto, preferivelmente, serão realizadas de acordo com a explicação do
5 WO 01/77056, WO 02/055469 e WO 03/078378 como uma cristalização de suspensão.

No geral, uma suspensão de cristal que compreende cristais de ácido acrílico em suspensão é obtida pelo esfriamento da fase líquida P, os cristais de ácido acrílico tendo um teor de ácido metacrílico menor e a fusão
10 residual remanescente (líquido principal) um teor de ácido metacrílico mais alto (relativamente, com base na quantidade total particular) do que a fase líquida P a ser purificada. O cristais de ácido acrílico podem se desenvolver diretamente na suspensão e/ou ser depositado como uma camada em uma parede esfriada a partir da qual estes são subsequente raspados e
15 recolocados em suspensão em uma fusão residual (líquido principal).

Todos os cristalizadores de suspensão e processos de cristalização detalhados em WO 01/77056, WO 02/055469 e WO 03/078378 são úteis de acordo com a invenção. No geral, a suspensão de cristal de ácido acrílico gerada tem um teor de sólidos de 20 a 40% em peso.

20 Além disso, todos os processo especificados nas publicações WO já mencionadas são adequadas para a separação de cristais de suspensão que se formaram e o líquido principal remanescente (por exemplo processos de separação metálica tais como centrifugação). Preferência é dada de acordo com a invenção à separação em uma coluna de lavagem. Esta é
25 preferivelmente uma coluna de lavagem com transporte forçado dos cristais de ácido acrílico depositados. A fração de volume de cristal no leito de cristal no geral, atinge valores de $> 0,5$. No geral, a coluna de lavagem é operada em valores de 0,6 a 0,75. O líquido de lavagem usado é, vantajosamente, a fusão de cristais de ácido acrílico purificados (removidos) anteriormente na coluna

de lavagem. A lavagem é normalmente realizada em contra-corrente. O processo de acordo com a invenção, desta maneira, em particular compreende processos que compreendem as seguintes etapas de processo:

- a) cristalização de ácido acrílico fora de uma fase líquida P;
- 5 b) separação dos cristais de ácido acrílico do líquido principal remanescente (fusão residual, fase residual líquida);
- c) pelo menos fusão parcial dos cristais de ácido acrílico removido e
- d) pelo menos reciclagem parcial dos cristais de ácido acrílico
- 10 fundido à etapa b) e/ou à etapa a).

Preferência é dada à realização da etapa b) pela lavagem em contra-corrente com cristais de ácido acrílico que foram removidos anteriormente, fundidos e reciclados na etapa b).

Vantajosamente de acordo com a invenção, a fase líquida P

15 compreende água quando o processo de acordo com a invenção é utilizado, visto que a formação de cristais de ácido acrílico na presença de água, de acordo com a explicação do WO 01/77056 e WO 03/078378, causa uma forma de cristal particularmente favorável para a separação subsequente dos cristais do líquido principal remanescente. Isto é especialmente verdade

20 quando a cristalização é realizada como uma cristalização de suspensão e ainda mais verdade quando a remoção principal subsequente é realizada em uma coluna de lavagem e ainda mais verdade quando a lavagem líquida usada é a fusão de cristais de ácido acrílico que já foi purificada na coluna de lavagem.

25 Em outras palavras, o processo de acordo com a invenção compreende, em particular, processos em que a fase líquida P a ser purificada é convertida sob a ação de condições frias a uma suspensão de cristal que consiste de cristais de ácido acrílico e fase residual líquida (fusão residual), a proporção em peso de ácido metacrílico nos cristais de ácido acrílico sendo

menores e a proporção em peso da fase residual líquida (o líquido principal) de ácido metacrílico sendo maior do que a proporção em peso de ácido metacrílico na fase líquida P, uma proporção do líquido principal remanescente é removido mecanicamente se apropriado a partir da suspensão de cristal e os cristais de ácido acrílico são isentados em uma coluna de lavagem de líquido principal remanescente, com a condição de que

a) a fase líquida P, com base em o ácido acrílico compreendida neste, que compreende de 0,20 a 30% em peso, freqüentemente até 20% em peso, freqüentemente até 10% em peso, de água e

b) a lavagem líquida usada é a fusão de cristais de ácido acrílico purificados na coluna de lavagem.

Em particular, o processo de acordo com a invenção compreende os processo mencionados acima, a fase líquida P que compreende $\geq 80\%$ em peso de ácido acrílico ou $\geq 90\%$ em peso de ácido acrílico ou $\geq 95\%$ em peso de ácido acrílico. A razão molar V na fase líquida P a ser purificada pode, em cada caso ter todos os valores especificados neste documento.

Além disso, é vantajoso de acordo com a invenção quando o teor de água de uma fase líquida P nos procedimentos descritos acima (ou muito no geral, quando o processo de acordo com a invenção é utilizado), com base em ácido acrílico compreendido na fase líquida P, é de 0,2 ou 0,4 a 8 ou a 10 ou a 20 ou a 30% em peso ou de 0,6 a 5% em peso ou de 0,60 a 3% em peso.

O processo de acordo com a é claro, também pode ser aplicado a todos os ácidos brutos de WO 98/01414, contanto que estes compreendem adicionalmente ácido metacrílico como um componente secundário.

Todo o mencionado acima aplica-se em particular quando a coluna de lavagem é uma coluna de lavagem tendo transporte forçado dos cristais de ácido acrílico, em particular quando esta é uma coluna de lavagem

hidráulica ou mecânica de acordo com WO 01/77056 e é operado como detalhado neste.

De todos os mencionados acima, é verdade em particular quando a coluna de lavagem é projetada e operada de acordo com as explicações de WO 03/041832 e de WO 03/041833.

O processo de acordo com a invenção, desta maneira, permite, com a seqüência de oxidação parcial de pelo menos um precursor C₃, condensação de ácido acrílico fracional a partir da mistura de gás de produto da oxidação parcial, cristalização por suspensão do condensado de ácido acrílico, extração e remoção dos cristais da suspensão a partir do líquido principal remanescente em uma coluna de lavagem usando-se uma fusão de cristal pura como a lavagem líquida, a preparação líquida de ácido acrílico adequada para super absorventes de uma maneira altamente eficiente e usando-se apenas um estágio de cristalização (tal ácido, é claro, também pode ser usado para todos os outros usos indicados em WO 02/055469 e WO 03/078378, mesmo quando o material de partida for uma oxidação parcial é uma fonte de material bruto de precursor C₃ barato que causa a formação de sub-produto de ácido metacrílico).

É claro, todas as etapas do processo detalhadas neste documento são realizadas com inibição por polimerização. O procedimento pode ser como descrito na técnica anterior listada. Uma excelente posição entre a totalidade dos estabilizadores de processo de ácido acrílico disponível é assumido por dibenzo-1,4-tiazina (PTZ), 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino 1-oxila (4-OH-TEMPO) e p-metoxifenol (MEHQ), que, sozinho ou em pares ou como uma mistura de três substâncias pode ser parte de uma fase líquida P a ser tratada de acordo com a invenção. Tipicamente, a quantidade total de inibidores de polimerização compreendida na fase líquida P, com base na quantidade total de ácido acrílico e ácido metacrílico compreendida neste, é de 0,001 a 2% em peso.

Devido à formação indesejada de oligômeros de ácido acrílico (adutos de Michael) na fase líquida P quando este é deixado sozinho, o processo de acordo com a invenção é utilizado tão prontamente quanto possível após a geração de uma fase líquida P.

- 5 De uma maneira vantajosa de acordo com a invenção, quando o processo de acordo com a invenção é utilizado, outros produtos de oxidação parcial C₄ (por exemplo, buteno-1, butadieno, n-butano, etc.) subseqüentes compreendido na fase líquida P, por exemplo metacroleína, ácidos butíricos, butiraldeídos, etc. também são removidos. Com base em ácido acrílico, estes
- 10 podem estar presentes nas mesmas quantidades como ácido metacrílico na fase líquida P (em particular em todas as fases líquidas P detalhadas explicitamente neste documento). O mesmo aplica-se a propionaldeído e todos os produtos parciais de oxidação C₅ e C₆.

Exemplos e exemplos comparativos

15 Exemplo comparativo

430 g de um ácido metacrílico foi carregado com uma temperatura de 25° C em um recipiente de vidro agitado (volume interno de 1 litro) com camisa de esfriamento. A agitação foi realizada por meio de um agitador hélico de liberação próxima.

- 20 O ácido metacrílico compreendido de:

69,1% em peso de ácido metacrílico,

18,2% em peso de água,

3,6% em peso de ácido acético e

0,5% em peso de ácido acrílico.

- 25 Isto foi obtido pela oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de metacroleína e condensação fracional subseqüente da mistura de gás de produto. Adição de menos do que 200 ppm em peso de hidroquinona (com base na soma de ácido acrílico e ácido metacrílico) inibiu a polimerização do ácido metacrílico.

Em uma taxa de esfriamento de 0,5 K/h, a temperatura do líquido de esfriamento conduzido dentro da camisa (mistura água/glicol ou água/etanol) foi reduzido até a suspensão de cristal resultante (cristais de ácido metacrílico colocados em suspensão em fusão residual) tem um teor de sólidos de 16% em peso. Uma porção da suspensão de cristal foi então remoção e centrifugada em 2000 rpm em uma centrífuga de laboratório em um recipiente de peneira equipado com um tecido de filtro de polipropileno por 30 segundos. Isto retirou por centrifugação a maioria do líquido principal remanescente. Subseqüentemente, a remoção do líquido principal foi completada repetidamente por centrifugação como descrito por 30 segundos e lavando-se os cristais simultaneamente com um ácido metacrílico (teor de ácido metacrílico > 98% em peso, teor de ácido acrílico < 0,1% em peso, temperatura deste ácido acrílico de lavagem = 25° C) em uma razão em peso de 1:1. Análise dos cristais remanescentes e do líquido principal retirado por centrifugação anteriormente deu os seguintes coeficientes de esgotamento A para os componentes secundários diferentes compreendidos no ácido metacrílico:

Componente Secundário	A
Água	41,7
Ácido acético	33,3
Ácido acrílico	9,09

Ao contrário da água e do ácido acético, o ácido acrílico é incorporado nos cristais de ácido metacrílico depositados.

Exemplos

Em cada caso, aproximadamente 1800 g de vários ácidos acrílicos foram carregados em um tanque metálico agitado (volume interno de 2 litros, agitador hélico de liberação próxima). Estes foram inibidos por polimerização pela adição de 100 a 200 ppm em peso de éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) e < 100 ppm em peso de fenotiazina (com base em ácido acrílico compreendido).

Em uma taxa de esfriamento de 1 K/h, a temperatura do

líquido de esfriamento dentro da camisa foi diminuída até a suspensão de cristal resultante (cristais de ácido acrílico colocados em suspensão em fusão residual) ter um teor de sólidos, em cada caso, de aproximadamente 18% em peso. Uma porção da suspensão de cristal foi então removida e centrifugada em 2000 rpm em uma centrífuga de laboratório como no exemplo comparativo por 180 segundos e o líquido principal remanescente virtualmente, retirado por centrifugação totalmente. A análise dos cristais remanescentes e do líquido principal que foi retirado por centrifugação deu os coeficientes de esgotamento listados abaixo para os ácidos acrílicos contaminados diferentes (fase líquidas P a serem tratadas de acordo com a invenção) para os componentes secundários compreendidos neste. Os ácidos acrílicos foram obtidos começando do ácido acrílico que origina-se de uma oxidação parcial de propileno heterogeneamente catalisada pela fase gasosa tendo uma fração de C₄ pequena pela adição de ácido metacrílico glacial deste. O ácido acrílico de partida compreendeu os seguintes teores:

- 95,201% em peso de ácido acrílico,
- 0,042% em peso de ácido metacrílico,
- 0,604% em peso de benzaldeído,
- 0,062% em peso de ácido propiônico,
- 0,687% em peso de furan-2-aldeído,
- 0,663% em peso de ácido acético,
- 0,004% em peso de furan-3-aldeído,
- 0,002% em peso de acrilato de alila,
- 0,009% em peso de acroleína e
- 2,20% em peso de água.

Este ácido acrílico foi misturado uma vez com 0,2% em peso de ácido metacrílico (amostra 1), uma vez com 1% em peso de ácido metacrílico (amostra 2) e uma vez com 5% em peso de ácido metacrílico (amostra 3) (com base, em cada caso no peso do ácido acrílico de partida) e as

amostras diferentes foram tratadas como descrito. Da mesma maneira, o ácido de partida, por si só, foi tratado. Os coeficientes de esgotamento determinados para os componentes secundários compreendidos nas amostras diferentes e no ácido de partida foram como segue:

Componente Secundário	A (amostra 1)	A (amostra 2)	A (amostra 3)	A (ácido de partida)
ácido metacrílico	31,3	45,5	30,3	Não mais detectável nos cristais
benzaldeído	31,3	45,4	31,2	31,2
ácido propiônico	3,9	4,1	3,85	3,86
furan-2-aldeído	31,3	47,6	30,3	31,25
ácido acético	5,8	6,4	5,59	5,85

5 Notavelmente, as taxas são invertidas a partir do caso do exemplo comparativo. Enquanto ácido acético e ácido propiônico são incorporados aqui, este não é o caso do ácido metacrílico nem dos dois aldeídos.

10 O Pedido de Patente Condicional US Nº 60/668.089, depositado em 5 de abril de 2005 e 60/656.877, depositado em 1 de março de 2005, são incorporados no presente pedido pela literatura de referência. Com respeito às explicações mencionadas acima, numerosas alterações da presente invenção são possíveis. Portanto, pode ser assumido que a invenção, dentro do escopo das reivindicações anexas, podem ser realizadas de uma maneira

15 diferente daquela descrita especificamente neste.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para remover ácido metacrílico a partir da fase líquida P, que compreende ácido acrílico como um constituinte principal e produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a remoção por cristalização, o ácido acrílico que se acumula nos cristais formados e o ácido metacrílico no licor mãe remanescente.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P compreende ácido acrílico e ácido metacrílico em uma razão molar V de ácido acrílico para ácido metacrílico de pelo menos 3:2.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que V na fase líquida P é de 3:2 a 100.000:1.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P compreende pelo menos 10% em peso de ácido acrílico.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P compreende pelo menos 65% em peso de ácido acrílico.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P, com base na quantidade de ácido acrílico compreendida neste, que compreende de 0,01 a 15% em peso de ácido metacrílico.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P que compreende de 65 a 99,5% em peso de ácido acrílico.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P, com base no ácido acrílico compreendida neste, que compreende de 0,2 a 30% em peso de água.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P origina-se da mistura de gás de produto de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor de C_3 de ácido acrílico.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto precursor de C_3 é propano.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto precursor de C_3 é propileno.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto precursor de C_3 é propileno acompanhado por propano como um constituinte de gás inerte.

15 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o propileno e o propano associado onde um constituinte da mistura de gás de produto de uma desidrogenação e/ou oxidesidrogenação parcial de propano que precedeu a oxidação parcial em fase gasosa.

20 14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a fase líquida P origina-se da mistura de gás de produto de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor de C_3 de ácido acrílico e foi obtida a partir deste usando-se pelo menos um processo de separação indistinto.

25 15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um processo de separação indistinto compreende pelo menos um processo de separação do grupo que compreende absorção, condensação parcial, condensação fracional, retificação, extração e dessorção.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que o licor mãe que compreende ácido metacrílico acumulado é reciclado em pelo menos um dos pelo menos um processo de

separação indistinto.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o licor mãe que compreende ácido metacrílico acumulado é reciclado em uma condensação fracional da mistura de gás de produto da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada dos pelo menos um composto precursor de C₃ de ácido acrílico.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, caracterizado pelo fato de que a remoção cristalizadora é tentada por meio de uma cristalização de suspensão.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a separação de cristais de suspensão e do licor mãe remanescente é tentada por meio de uma coluna de lavagem.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o líquido de lavagem usado é a fusão de cristais de ácido acrílico removidos anteriormente na coluna de lavagem.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas de processo:

- a) cristalização de ácido acrílico fora da fase líquida P;
- b) separação dos cristais de ácido acrílico do licor mãe remanescente;
- c) pelo menos fusão parcial dos cristais de ácido acrílico removido e
- d) pelo menos reciclagem parcial dos cristais de ácido acrílico fundidos à etapa b) e/ou à etapa a).

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 21, caracterizado pelo fato de que é seguido por um processo em que os cristais de ácido acrílico são fundidos e radicalmente livres polimerizados a polímeros.

RESUMO

“PROCESSO PARA REMOVER ÁCIDO METACRÍLICO A PARTIR DA
FASE LÍQUIDA P, QUE COMPREENDE ÁCIDO ACRÍLICO COMO UM
CONSTITUINTE PRINCIPAL E PRODUTO ALVO E ÁCIDO
5 METACRÍLICO COMO UM COMPONENTE SECUNDÁRIO”

É divulgado um processo para remover ácido metacrílico de
uma fase líquida (P) contendo ácido acrílico como um componente principal e
produto alvo e ácido metacrílico como um componente secundário. De acordo
com o dito processo, o ácido metacrílico é eliminado usando-se cristalização,
10 o ácido acrílico que se acumula no produto cristalizado formado e o ácido
metacrílico que se acumula no licor mãe remanescente.