



PI06101550
PI06101550

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0610155-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0610155-0

(22) Data do Depósito: 06/04/2006

(43) Data da Publicação do Pedido: 02/11/2006

(51) Classificação Internacional: C07C 51/44; C07C 51/50; C07C 57/04

(30) Prioridade Unionista: 27/04/2005 DE 10 2005 019 911.9; 27/04/2005 US 60/675087

(54) Título: PROCESSO PARA SEPARAR POR RETIFICAÇÃO UM LÍQUIDO

(73) Titular: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Companhia Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, Alemanha (DE).

(72) Inventor: GUNTER LIPOWSKY; KLAUS JOACHIM MULLER-ENGEL

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 06/04/2006, observadas as condições legais.

Expedida em: 7 de Julho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



“PROCESSO PARA SEPARAR POR RETIFICAÇÃO UM LÍQUIDO”

Descrição

A presente invenção está relacionada a processo para, por retificação, separar um líquido II cujo conteúdo de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico, com base no peso total do líquido II, é de pelo menos 10% em peso, e o qual, em adição ao ácido metacrílico e/ou ácido acrílico, compreende ambos, acroleína e/ou metacroleína e acetona, em uma quantidade total de não mais de 5% em peso, com base na quantidade de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico presentes no líquido II, com a condição de que a relação em peso da acroleína presente no líquido II para a acetona presente no líquido II seja diferente de 3,5, e a qual tenha sido gerada sem adição de acroleína ou metacroleína, na forma de uma substância pura, a outro líquido I compreendendo ácido acrílico e/ou ácido metacrílico.

O ácido acrílico e o ácido metacrílico, tanto como eles próprios como na forma de seus ésteres, são significativos, especialmente para a preparação de polímeros para uma ampla diversidade de aplicações, como por exemplo, uso como adesivos, uso como materiais superabsorventes de água, além de possuírem uma elevada tendência a polimerizar, via radicais livres, especialmente em fase líquida. Uma armazenagem segura de líquidos compreendendo ácido acrílico e/ou ácido metacrílico é possível em baixas temperaturas somente com a adição de inibidores de polimerização. O ácido acrílico e o ácido metacrílico são obteníveis por métodos que incluem uma oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente de compostos precursores tais como alcanos, alcanóis, alquenos e/ou alquenais que compreendem 3 ou 4 átomos de carbono (ou de uma mistura dos mesmos). O ácido acrílico é obténível vantajosamente pela oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente de propano, propeno e/ou acroleína. O ácido metacrílico é obténível vantajosamente pela oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente de terc-butanol, isobuteno, isobutano,

isobutiraldeído e/ou metacroleína. No entanto, são concebíveis também como compostos de partida aqueles dos quais os reais compostos de partida C_3/C_4 são formados somente como intermediários durante a oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente. Um exemplo é o metil éter de terc-
5 butanol.

Os gases de partida mencionados são geralmente diluídos com gases inertes tais como nitrogênio, CO_2 , outros hidrocarbonetos saturados, CO , gases nobres (He, Ar, etc.) e/ou vapor, passados em mistura com oxigênio, em temperaturas elevadas (tipicamente de 200 a 400 ou até 450° C)
10 e, caso apropriado, uma pressão elevada acima da pressão padrão, sobre, de preferência, catalisadores de óxidos misturados de metais de transição (compreendendo, por exemplo, Mo, Fe e Bi ou Mo, e V ou Mo e P) e convertidos de forma oxidante a ácido acrílico e/ou ácido metacrílico (cf., por exemplo, as DE-A 4405059, EP-A 253409, EP-A 092097, DE-A 4431949,
15 EP-A 990636, EP-A 1106598, EP-A 1192987, EP-A 529853, EP-A 1350784, DE-A 19855913 e DE-A 10101695, e ainda a tecnologia precedente citada nesses documentos).

De modo geral, o ácido acrílico é preparado de precursores C_3 , separadamente da preparação do ácido metacrílico o qual é preparado a partir
20 de precursores C_4 . Quando o material de partida é uma mistura de precursores C_3 e C_4 , o ácido acrílico e o ácido metacrílico podem ser, não obstante, preparados em uma mistura pela oxidação catalítica parcial na fase gasosa.

No entanto, devido a numerosas reações em paralelo e subseqüentes que se processam no decurso da oxidação parcial em fase
25 gasosa catalisada heterogeneamente, e devido aos gases inertes diluentes que são usados e também às impurezas presentes nos alcanos, alcanóis, alquenos e/ou alquenais em bruto (cf., por exemplo, DE-A 10245585, WO 01/96270 e WO 03/011804 (por exemplo, o uso de propileno tipo polímero ou tipo químico)), são obtidos não somente ácido acrílico e/ou ácido metacrílico na

oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente, mas, mais propriamente, uma mistura gasosa de reação a qual, em adição ao ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico e os gases diluentes inertes, compreende subprodutos dos quais o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico, desejados como os produtos visados, precisam ser removidos.

Tipicamente, o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico são removidos da mistura gasosa da reação de oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente por, inicialmente, convertendo o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico da fase gasosa a uma fase líquida em uma remoção básica.

Isto pode ser efetuado, por exemplo, submetendo a mistura gasosa produto da oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente a uma etapa de condensação que pode ser induzida por resfriamento direto e/ou indireto. É dada preferência à condução da etapa de condensação de uma maneira fracionada (cf., por exemplo, DE-A 19924532, DE-A 19924533, DE-A 19740253, DE-A 19627847 e DE-A 10332758).

De modo alternativo, o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico podem ser convertidos também à fase condensada pela absorção deles da mistura de reação da oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente, em um absorvente apropriado (cf., por exemplo, US 2004/0242826, DE-A 19606877, DE-A 19631645, EP-A 982289, EP-A 982288, EP-A 982287, EP-A 792867, EP-A 784046, DE-A 10336386, DE-A 4308087, DE-A 2136396, EP-A 648732 (em especial o exemplo de operação), EP-A 1125912 e EP-A 1212280).

Os absorventes úteis são, por exemplo, água, soluções aquosas e solventes orgânicos. Os absorventes orgânicos preferidos são aqueles cujos pontos de ebulição em condições padrão (1 bar) são acima do ponto de ebulição do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico, e que são de preferência comparativamente hidrofóbicos, com a finalidade de evitar, de forma muito

substancial, a co-absorção da água da reação.

Esses absorventes orgânicos apropriados são, por exemplo, uma mistura de 70 a 75% em peso de difenil éter e de 25 a 30% em peso de difenil, e também as misturas de 0,1 a 25% em peso de o-dimetil ftalato e de
5 75 a 99,9% em peso de uma mistura como acima mencionada de difenil éter/difenil (cf., por exemplo, DE-A 4308087 e DE-A 2136396).

Será observado que a absorção e a condensação podem ser empregadas em combinação, conforme descrito, por exemplo, pela EP-A 784046 e pela DE-A 4436243.

10 Dependendo do objetivo, é possível remover do condensado ou do absorvato os componentes secundários de baixo ponto de ebulição por meio de dessorção e/ou esgotamento, por meio de gases tais como nitrogênio ou ar. Subseqüentemente, o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico podem ser removidos, em qualquer pureza, da fase condensada remanescente, por meio
15 de seqüências de separação por retificação. Deve ser observado que a remoção por retificação do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico poderá ser conduzida também diretamente do absorvato ou do condensado. Quando a conversão da fase gasosa a uma fase condensada é levada a efeito de uma maneira tal que ela compreende o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico em
20 uma forma comparativamente diluída (como por exemplo, somente até um ponto de 30% em peso, ou somente até um ponto de 20% em peso, ou somente até um ponto de 10% em peso), a tecnologia precedente recomenda ainda enriquecer o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico removido da fase condensada obtida diretamente, em um extraente apropriado, por extração por
25 meio do dito extraente (antes ou após uma dessorção e/ou esgotamento) (cf., por exemplo, a patente 54354 da República Democrática Alemã, e a EP-A 312191) e, subseqüentemente, conduzindo a remoção por retificação do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico a partir do extrato.

Quando uma fase aquosa foi usada como o absorvente, uma

primeira etapa de separação por retificação poderá consistir também da remoção da água da fase condensada, com o auxílio de um agente de arraste azeotrópico (cf., por exemplo, US 2004/0242286, EP-A 695736, EP-A 778255, EP-A 1041062 e EP-A 1070700).

5 Uma desvantagem dos procedimentos descritos é que a mistura gasosa da reação de oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente, compreende ainda inevitavelmente resíduos do aldeído precursor do ácido acrílico e/ou ácido metacrílico, i.e., acroleína e/ou metacroleína. Isto pode ser atribuído ao fato de que a preparação oxidante
10 catalítica catalisada heterogeneamente do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico em fase gasosa sempre se processa por meio do aldeído precursor correspondente, como o precursor (cf., por exemplo, a JP-A 7-10802).

 Isto é desvantajoso pelo fato de que, de acordo com a DE-A 19539295, por exemplo, a tendência à polimerização de ambos, o ácido
15 acrílico e o ácido metacrílico, fica aumentada de forma significativa na presença de mesmo as menores quantidades de seus precursores aldeído (na faixa de ppm). Isto é desvantajoso em particular porque as acima descritas fases condensadas compreendendo ácido acrílico e/ou ácido metacrílico normalmente compreendem, em geral, pequenas quantidades do aldeído
20 precursor correspondente (dependendo da contaminação da matéria prima usada para a oxidação parcial, ambos os aldeídos precursores, i.e., acroleína e metacroleína, poderão estar presentes tanto no caso do ácido acrílico como do ácido metacrílico), o que é uma causa do fato de que, sob a tensão térmica de uma retificação em particular, a separação por retificação dos líquidos que,
25 em adição ao ácido acrílico e/ou ao ácido metacrílico, compreendem ainda acroleína e/ou metacroleína, necessita ser interrompida de tempos em tempos devido à indesejada formação de polímero.

 Como uma medida defensiva, a tecnologia precedente recomenda conduzir ambas as condições, da oxidação parcial em fase gasosa

catalisada heterogeneamente e a conversão do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico da fase gasosa para uma fase líquida e do tratamento desta última antes de uma subsequente separação por retificação, de tal modo que o líquido que é para ser tratado por retificação e que compreende o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico, venha a compreender uma quantidade mínima de acroleína e/ou metacroleína, e ainda uma quantidade mínima de outros sub-produtos de aldeído, como por exemplo, formaldeído, glioxal, acetaldeído, propionaldeído, n-butiraldeído, isobutiraldeído, furfural, benzaldeído e crotonaldeído (todos os quais possuem igualmente uma ação promotora de polimerização; no entanto, os aldeídos precursores (também devido às suas propriedades físicas) são da maior importância no que diz respeito à quantidade e ao efeito). Os parâmetros que influenciam e a serem selecionados de forma apropriada a este respeito são, a seleção dos catalisadores de óxidos de multimetals, a seleção das matérias primas, a seleção da temperatura de reação, a seleção da conversão, a seleção do grau de diluição na mistura gasosa de reação, a seleção do absorvente, a seleção das condições de absorção, etc.

Todas as medidas acima mencionadas são afetadas por desvantagens. Em particular, as matérias primas puras são comparativamente mais caras.

As altas conversões do composto aldeído precursor aos produtos ácido acrílico e/ou ácido metacrílico visados são típica e necessariamente associadas com uma proporção aumentada de uma combustão total a CO_2 e H_2O . A redução no conteúdo de aldeído levada a efeito pela dessorção e/ou por meio de esgotamento com baixo ponto de ebulição normalmente causa perdas de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico. Os catalisadores de óxidos de multimetals altamente seletivos são em geral comparativamente mais caros e inconvenientes no que diz respeito à sua preparação, etc.

De modo alternativo, a tecnologia precedente recomenda unir quimicamente os componentes secundários de aldeído por um tratamento prévio de retificação por meio de compostos que possuam um grupo amina (cf., por exemplo, EP-A 312191, DE-A 2207184, DE-A 19539295, EP-A 5 270999, DE-A 196614, etc.).

No entanto, uma desvantagem desse procedimento é que ele requer um material adicional.

A EP-A 1041062 chama à atenção pela primeira vez para o papel de um componente secundário adicional que é inevitavelmente formado também na preparação oxidante catalítica em fase gasosa do ácido acrílico a partir de compostos precursores C₃ (em particular, propileno, acroleína e/ou propano) e na preparação oxidante catalítica em fase gasosa do ácido metacrílico a partir de compostos precursores C₄ (em particular, isobuteno, metacroleína, terc-butanol, isobutiraldeído, isobutano e/ou o metil éter de 15 terc-butanol). Esse componente secundário é acetona.

De acordo com o ensinamento da EP-A 1041062 e o depósito de oposição que acompanha, a acetona é postulada como possuindo a mesma ação que os aldeídos precursores acroleína e metacroleína. Em outras palavras, é assumido que a presença de acetona promove, de forma 20 indesejável, a tendência do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico a polimerizarem via radicais livres, da mesma maneira como a presença de acroleína e/ou de metacroleína na fase condensada. A este respeito, até mesmo uma interação sinérgica da acetona com os aldeídos precursores é assumida.

25 No entanto, a EP-A 1041062 não compreende as correspondentes e significativas investigações experimentais. Ela meramente recomenda baixar muito substancialmente a quantidade total de acetona e de aldeídos C₂ a C₄ (em particular a acroleína e a metacroleína) antes da separação por retificação e a ação de tal abaixamento combinado ser

verificado.

Nas extensas investigações próprias, foi descoberto agora que surpreendentemente a acetona, especialmente na presença dos aldeídos precursores, na fase condensada, não possui somente uma ação promotora da
5 tendência do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico a polimerizarem via radicais livres. Em vez disso, uma ação inibidora de polimerização pode ser atribuída à acetona no contexto acima.

Em conseqüência, de acordo com a invenção, foi encontrado um processo melhorado para separar por retificação um líquido II cujo
10 conteúdo de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico, com base no peso total do líquido II, é de pelo menos 10% em peso, e o qual, em adição ao ácido acrílico e/ou ao ácido metacrílico, compreende ambos, acroleína e/ou metacroleína, e acetona, em uma quantidade total de não mais de 5% em peso, com base na quantidade de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico presentes no
15 líquido II, com a condição de que a relação em peso da acroleína presente no líquido II para a acetona presente no líquido II seja diferente de 3,5, e que tenha sido gerada sem a adição de acroleína ou metacroleína, como substâncias puras, a outro líquido I compreendendo ácido acrílico e/ou ácido metacrílico, e que compreende conduzir o líquido II a uma coluna de
20 retificação com a condição de que ele compreenda, com base na quantidade total de acroleína e de metacroleína presentes no líquido II, pelo menos 10% em peso de acetona.

De preferência, e de acordo com a invenção, o líquido II alimentado à coluna de retificação, com base na quantidade total de acroleína
25 e metacroleína presente nele, compreende pelo menos 15% em peso, vantajosamente pelo menos 20% em peso, mais vantajosamente pelo menos 25% em peso, melhor pelo menos 30% em peso, ainda melhor pelo menos 35% em peso, de preferência pelo menos 40% em peso, e ainda mais preferido pelo menos 45% em peso, e do modo mais preferido pelo menos

50% em peso, de acetona.

Em outras palavras, o líquido II alimentado à coluna de retificação, no processo da invenção, com base na quantidade total de acroleína e metacroleína presente nele, compreende pelo menos 55% em peso, ou pelo menos 60% em peso, ou pelo menos 65% em peso, ou pelo menos 70% em peso, ou pelo menos 75% em peso, ou pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 85% em peso, ou pelo menos 90% em peso, ou pelo menos 95% em peso, ou pelo menos 100% em peso ou mais (como por exemplo, pelo menos 110% em peso, ou pelo menos 120% em peso, ou pelo menos 130% em peso, ou pelo menos 140% em peso, ou pelo menos 150% em peso, ou pelo menos 170% em peso, ou pelo menos 200% em peso, ou pelo menos 300% em peso), de acetona.

De modo geral, o líquido II alimentado à coluna de retificação, no processo de acordo com a invenção, e com base na quantidade total de acroleína e metacroleína presente nele, não deverá compreender mais de 1000% em peso, com frequência não mais de 900% em peso, em muitos casos não mais de 800% em peso, freqüentemente não mais de 700% em peso, em alguns casos não mais de 600% em peso, algumas vezes não mais de 500% em peso, e em algumas circunstâncias não mais de 400% em peso, de acetona.

Isto pode ser atribuído não menos ao fato de que a acetona não é formada como um sub-produto em grandes quantidades nas oxidações parciais relevantes de compostos precursores C_3 e/ou C_4 do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico. Para realização do processo de acordo com a invenção, sem a adição externa de acetona (i.e., não originária da oxidação parcial em fase gasosa catalisada heterogeneamente propriamente dita, que leva ao ácido acrílico e/ou ao ácido metacrílico desejados) ao líquido II, uma seleção particularmente cuidadosa das condições limite tanto para a oxidação parcial em fase gasosa como para a conversão do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico presentes na mistura gasosa, produto da mesma, para a fase

condensada, e requerida.

Um relativo enriquecimento de acetona pode ser obtido, de preferência, por uma seleção criteriosa dos catalisadores de óxidos de multimetais para a oxidação parcial dos compostos precursores do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico, a qual é conduzida de forma apropriada em
5 dois estágios, partindo vantajosamente de propileno ou isobuteno. Umas poucas experiências exploratórias para uma seleção apropriada são suficientes a este respeito para a pessoa especializada nesta tecnologia. As temperaturas de reação elevadas promovem em geral a formação de acetona. O mesmo se
10 aplica a conteúdos elevados do composto precursor particular na mistura gasosa de reação de partida e a um baixo calor específico dos gases inertes diluentes empregados. É também favorável selecionar a velocidade espacial horária no leito de catalisador (sendo vantajosamente, de acordo com a invenção, um leito fixo de catalisador) do composto precursor particular como
15 $\geq 120 \text{ NI/l.h.}$, ou $\geq 130 \text{ NI/l.h.}$, ou $\geq 140 \text{ NI/l.h.}$, ou $\geq 150 \text{ NI/l.h.}$, ou $\geq 160 \text{ NI/l.h.}$. Em geral, a acima mencionada velocidade espacial horária no leito fixo de catalisador será $\leq 300 \text{ NI/l.h.}$, com frequência $\leq 250 \text{ NI/l.h.}$, e em muitos casos $\leq 200 \text{ NI/l.h.}$.

Quando propileno é o material de partida usado para preparar
20 o ácido acrílico, os catalisadores de óxidos de multimetais, compreendendo de preferência Mo, Bi e Fe, serão usados no primeiro estágio da reação (propileno para acroleína). Esses catalisadores úteis são em particular aqueles das EP-A 015565, EP-A 575897, DE-A 19746210 e DE-A 19855913. Esses catalisadores de óxidos de multimetais são igualmente apropriados para o
25 primeiro estágio de oxidação de uma preparação oxidante catalítica em fase gasosa de metacroleína a partir de isobuteno. No segundo estágio de oxidação (acroleína para ácido acrílico), os catalisadores de óxidos de multimetais compreendendo Mo e V, serão usados de forma vantajosa. Esses catalisadores úteis são, em particular, aqueles das DE-A 10046925, DE-A 19815281, DE-A

4335973, EP-A 714700, EP-A 668104, DE-A 19736105, DE-A 19740493 e DE-A 19528646.

De modo apropriado, e de acordo com a invenção, a conversão da acroleína no segundo estágio de oxidação (acroleína para ácido acrílico) é de 99,0 a 99,9% em moles, de preferência de 99,3 a 99,9% em moles, e mais preferivelmente de 99,6 a 99,9% em moles.

Os valores máximos acima mencionados são obteníveis, por exemplo, quando o segundo estágio de reação compreende pelo menos um pós-reator, de acordo com a DE-A 102004021764 ou a DE-A 102004021763. Alternativamente, as variantes de processo de acordo com a tecnologia precedente, citadas nesses documentos, poderão ser empregadas.

A conversão do propileno no primeiro estágio de oxidação é selecionada, de modo vantajoso, como $\geq 94\%$ em moles e $\leq 99\%$ em moles. Os catalisadores de óxidos de multimetais (os quais compreendem, de preferência, Mo e P) para o segundo estágio de oxidação “metacroleína para ácido metacrílico” podem ser obtidos das DE-A 2526238, EP-A 092097, EP-A 058927, DE-A 4132263, DE-A 4132684 e DE-A 4022212.

É possível também gerar líquidos II apropriados para processos de acordo com a invenção com uso do absorvente orgânico, já mencionado neste documento, com a finalidade de converter o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico da fase gasosa da mistura gasosa de reação da oxidação parcial para a fase condensada. No entanto, de preferência, e de acordo com a invenção, essa conversão para a fase condensada é levada a efeito pela condensação fracionada da mistura gasosa da reação (ascendendo nela própria em colunas de separação que compreendem internos de separação) e/ou pela absorção em água ou em soluções aquosas (de preferência em contra-corrente).

Isto é porque a acetona possui uma afinidade particularmente elevada pela água (seja ela a água condensada da reação que flui em contra-

corrente e/ou água externa ou solução aquosa externa introduzidas para finalidade de absorção e fluindo em contra-corrente (devendo consistir de pelo menos até um ponto de 80% em peso, de preferência até um ponto de pelo menos 90% em peso, e mais preferido até um ponto de pelo menos 95% em peso, de água)). Pequenas quantidades do absorvente aquoso são preferidas, de acordo com a invenção, uma vez que elas intensificam o enriquecimento relativo de acetona.

As quantidades favoráveis de absorvente aquoso, de acordo com a invenção, poderão ser, por exemplo, de 5 a 10 litros por Nm³ da mistura gasosa de reação.

Por exemplo, os absorventes aquosos apropriados são soluções aquosas (que podem ser tomadas do processo) que compreendem:

- De 0,1 a 5% em peso de ácido acrílico,
- De 0,1 a 10% em peso de ácido acético, e
- De 80 a 99,8% em peso de água.

Em um enriquecimento relativo de acetona, é também vantajoso, de acordo com a invenção, quando a fase aquosa que flui em contra-corrente à mistura gasosa de reação que ascende dentro da coluna de separação, que compreende internos de separação, uma temperatura de 60 a 90° C, no topo da mesma. As temperaturas abaixo destas são menos preferidas de acordo com a invenção no sentido do enriquecimento relativo de acetona no absorvato.

Um enriquecimento relativo adicional de acetona pode ser levado a efeito submetendo o absorvato aquoso resultante a uma dessorção e/ou esgotamento com ar, nitrogênio e/ou outro gás inerte, em condições apropriadas. É vantajoso neste caso, quando ambas, as temperaturas do fundo e do topo, na coluna de separação que compreende internos de separação que é usada, não são muito elevadas. Favoravelmente, de acordo com a invenção, as temperaturas acima mencionadas são de 50 a 75° C. É vantajoso também,

no sentido da invenção, quando a pressão de topo empregada não é selecionada em um nível muito baixo. As pressões de topo preferidas são de 600 até 1 bar.

Não sendo suficiente o enriquecimento relativo de acetona da maneira descrita (um outro meio de enriquecimento consiste de uma pré-retificação em baixas temperaturas e pressões não excessivamente baixas), a acetona pode ser, adicionalmente, adicionada ao líquido a ser tratado de acordo com a invenção. Essa medida é comparativamente inócua pelo fato de que uma remoção da acetona, desejada no curso adiante da remoção do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico, é obtenível sem esforço, por retificação.

Em outras palavras, o número de etapas de separação requerido para obter ácido acrílico glacial e/ou ácido metacrílico glacial, não é aumentado no processo de acordo com a invenção (os ácidos glaciais acima mencionados compreendem normalmente $\geq 99,8\%$ em peso de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico).

Uma característica essencial do processo, de acordo com a invenção, é que ele é aplicável em particular a líquidos II que tenham sido gerados sem adicionar acroleína e acetona na forma de substâncias puras (pureza normalmente $\geq 99,8\%$ em peso) ao ácido acrílico glacial.

Além disso, o processo de acordo com a invenção é aplicável a líquidos II que tenham sido gerados sem adicionar metacroleína e acetona, na forma de substâncias puras, ao ácido metacrílico glacial.

Em particular, o processo de acordo com a invenção é aplicável a líquidos II mesmo quando a relação do peso total de acroleína e metacroleína presentes nele, para o peso de acetona não é de 0,95 a 1,07.

O processo de acordo com a invenção é aplicável também a líquidos II nos quais a relação em peso da acroleína presente para acetaldeído não é de 10:1 e nem de 12:1, ou não é de 10:1 até 12:1. Isto é especialmente verdadeiro quando a relação em peso da acroleína presente para a acetona

presente no líquido II não é simultaneamente (ou não somente) 5:1 ou 3,5:1, ou não simultaneamente (ou não somente) de 3,5:1 a 5:1.

O processo de acordo com a invenção é aplicável em particular a líquidos II cujo conteúdo de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico, com base no peso total do líquido II, é $\geq 20\%$ em peso, ou $\geq 30\%$ em peso, ou $\geq 40\%$ em peso, ou $\geq 50\%$ em peso, ou $\geq 60\%$ em peso, ou $\geq 70\%$ em peso, ou $\geq 80\%$ em peso, ou $\geq 90\%$ em peso, ou $\geq 95\%$ em peso, ou $\geq 98\%$ em peso.

Em geral, o conteúdo nos líquidos II a serem tratados, de acordo com a invenção, de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico, deverá ser $\leq 99\%$ em peso.

Em outras palavras, o processo de acordo com a invenção é apropriado, por exemplo, para líquidos II que compreendem de 20 a 65% em peso, ou de 30 a 65% em peso, ou de 40 a 65% em peso, ou de 50 a 65% em peso, com base no peso total do líquido II, de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico.

No entanto, ele é apropriado também para líquidos II que compreendem de 70 a 95% em peso, ou de 72 a 90% em peso, ou de 75 a 85% em peso, com base no peso total do líquido II, de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico.

Em particular, o processo de acordo com a invenção é apropriado para líquidos II (os quais compreendem água) cujo conteúdo de água, com base no peso total do líquido II, é menos ou mais que 30% em peso (ou se iguala a 30% em peso). Em outras palavras, o processo de acordo com a invenção é aplicável a líquidos II cujo conteúdo de água, conforme acima descrito, é de 5 a 28% em peso, ou de 10 a 25% em peso, ou de 15 a 20% em peso. No entanto, ele é aplicável também a líquidos II cujo conteúdo de água, como acima descrito, é de 32 a 85% em peso, ou de 35 a 80% em peso, ou de 40 a 75% em peso, ou de 45 a 70% em peso, ou de 50 a 65% em peso, ou de 55 a 60% em peso. Em vez de água, os acima mencionados líquidos II podem

compreender também misturas de 70 a 75% em peso de difenil éter e de 25 a 30% em peso de difenil. Deve ser observado que esses representantes de água poderão ser também misturas de 70 a 75% em peso de difenil éter e de 25 a 30% em peso de difenil e ainda, com base nessas misturas, de 0,1 a 25% em peso de dimetil ftalato.

Ainda outros representantes de água úteis podem ser as misturas de água e um agente azeotrópico de arraste, como por exemplo, heptano, dimetilciclo-hexano, etilciclo-hexano, tolueno, etilbenzeno, clorobenzeno, xileno ou misturas desses agentes de arraste.

De modo geral, o líquido II a ser tratado, de acordo com a invenção, com base na quantidade de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico presentes no líquido II, deverá compreender pelo menos 10 ppm em peso de acroleína e/ou metacroleína. Com freqüência, o acima mencionado conteúdo de acroleína e/ou de metacroleína, no processo de acordo com a invenção, deverá ser de pelo menos 20 ppm em peso, ou de pelo menos 30 ppm em peso, ou de pelo menos 40 ppm em peso, ou de pelo menos 50 ppm em peso, ou de pelo menos 60 ppm em peso, ou de pelo menos 70 ppm em peso, ou de pelo menos 80 ppm em peso, ou de pelo menos 90 ppm em peso, ou de pelo menos 100 ppm em peso.

Em muitos casos, o acima mencionado conteúdo de acroleína e/ou de metacroleína, deverá ser de pelo menos 150 ppm em peso, ou de pelo menos 250 ppm em peso, ou de pelo menos 300 ppm em peso, ou de pelo menos 400 ppm em peso, ou de pelo menos 500 ppm em peso. Em geral, o acima mencionado conteúdo de acroleína e/ou de metacroleína no líquido II a ser tratado, de acordo com a invenção, deverá ser, no entanto, ≤ 20000 ppm em peso, em muitos casos ≤ 15000 ppm em peso, com freqüência ≤ 10000 ppm em peso, e freqüentemente até mesmo ≤ 7500 ppm em peso ou ≤ 5000 ppm em peso.

Em outras palavras, o conteúdo total no líquido II a ser tratado,

de acordo com a invenção, de acroleína e metacroleína e ainda de acetona deverá ser, com base no seu peso total, em muitos casos de ≥ 10 ppm em peso a $\leq 4\%$ em peso, ou de ≥ 20 ppm em peso a $\leq 3\%$ em peso, ou de ≥ 30 ppm em peso a $\leq 2,5\%$ em peso, ou de ≥ 40 ppm em peso a $\leq 2\%$ em peso, ou de $\geq$
 5 50 ppm em peso a $\leq 1,5\%$ em peso, ou de ≥ 75 ppm em peso a $\leq 1\%$ em peso, ou de ≥ 100 ppm em peso a $\leq 0,5\%$ em peso.

Em adição à acroleína e/ou à metacroleína, o líquido II a ser tratado de acordo com o a invenção poderá compreender, adicionalmente, outros aldeídos, como por exemplo, benzaldeído e furfurais. Com base na
 10 quantidade de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico presentes no líquido II, o conteúdo, no líquido II, de benzaldeído e/ou furfurais (furfural-2 e/ou furfural-3), poderá ser, em cada caso, de 10 ppm em peso a 10000 ppm em peso, ou de 20 ppm em peso a 5000 ppm em peso, ou de 50 a 3000 ppm em peso.

15 O líquido II, no processo de acordo com a invenção, poderá compreender também, adicionalmente, aldeídos baixos tais como formaldeído, glioxal, acetaldeído, propionaldeído, n-butiraldeído, isobutiraldeído e crotonaldeído. Suas proporções poderão ser de uma ordem de magnitude comparável àquelas acima mencionadas.

20 Vantajosamente, o líquido II alimentado à coluna de reação, no processo de acordo com a invenção, com base na quantidade total de aldeídos presente nele, compreende pelo menos 10% em peso, ou pelo menos 15% em peso, vantajosamente pelo menos 20% em peso, mais vantajosamente pelo menos 25% em peso, melhor pelo menos 30% em peso, ainda melhor pelo
 25 menos 35% em peso, sendo de preferência pelo menos 40% em peso, mais preferido pelo menos 45% em peso e com a maior preferência pelo menos 50% em peso, de acetona. Tipicamente, o conteúdo de acetona acima mencionado não deverá ser, no entanto, maior que 500% em peso. Ao mesmo tempo, o conteúdo de aldeído poderá ser baixado de uma maneira controlada,

como por exemplo, pela adição de ingredientes ativos ao líquido II, os quais, seletivamente, se ligam quimicamente aos aldeídos.

Será observado que todos os estágios de processo mostrados neste documento, nos quais o ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico se acham presentes na fase líquida, são levados a efeito na presença de inibidores de polimerização. Tais inibidores úteis são, em particular, hidroquinona, fenotiazina (PTZ), hidroquinona monometil éter (MEHQ) e radicais N-oxila (cf. a US-A 2004/0242826).

Entre estes últimos, é dada preferência, em particular, a 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina N-oxil e 2,2,6,6-tetrametil piperidina N-oxil (ou a mistura dos mesmos).

Os inibidores de polimerização acima mencionados podem ser usados, cada um, sozinhos, ou ainda em uma ampla diversidade de misturas. Tipicamente, eles são usados em uma quantidade total de 100 a 5000 ppm em peso, sendo de preferência de 200 a 1000 ppm em peso, com base no peso da fase líquida que compreende ácido acrílico e/ou ácido metacrílico. Deve ser observado ainda que os inibidores de polimerização acima mencionados poderão ser usados também como um constituinte de outros sistemas inibidores de polimerização. De modo geral, na retificação da invenção, o oxigênio molecular é usado também como um inibidor de polimerização. Isto é possível, de uma maneira simples, conduzindo uma corrente de ar através da coluna de retificação.

Em adição ao líquido II, o líquido de refluxo na coluna de retificação poderá ser também inibido quanto à polimerização, no processo de acordo com a invenção.

O ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico poderão ser enriquecidos na separação por retificação, da invenção, dos líquidos II, tanto pelo topo como pelo fundo da coluna de retificação. Deverá ser observado que as frações que compreendem ácido acrílico e/ou ácido metacrílico podem

ser retiradas nas seções, superior, inferior ou intermediária, da coluna de retificação.

Os internos de separação, presentes normalmente na coluna de retificação, no processo de acordo com a invenção, preenchem a finalidade de, no processo de acordo com a invenção, aumentar a área de superfície para a transferência de calor e de oxigênio que leva à separação na coluna de separação. Tais internos úteis são, por exemplo, recheios, compactações e/ou bandejas de transferência de massa. Estas últimas poderão ser, por exemplo, bandejas perfuradas (bandejas perfuradas forçadas ou bandejas de fluxo duplo (bandejas perfuradas valvuladas)) e/ou bandejas com borbulhadores.

As bandejas de transferência de massa, nas quais existe um equilíbrio entre o líquido descendente e o vapor ascendente, são referidas como pratos teóricos. Este termo pode ser aplicado também a todos os outros internos de separação apropriados para retificações em contra-corrente (como por exemplo, recheios estruturados e leitos de recheios dispostos aleatoriamente).

Neste documento, é feita referência portanto, para conveniência e de modo bastante geral, a pratos teóricos. Um prato teórico é definido como sendo aquela unidade de espaço que leva a um enriquecimento de acordo com o equilíbrio termodinâmico.

A alimentação do líquido II à coluna de retificação poderá ser, com base no número total de pratos teóricos (e vista do fundo para cima), tanto no terço inferior como no terço superior da coluna de retificação. Em base correspondente, ela poderá ser também abaixo ou acima do meio da coluna de retificação. Deve ser observado que a alimentação do líquido II à coluna de retificação poderá ser também no topo da coluna, abaixo da retirada do produto de topo.

De modo apropriado e de acordo com a invenção, pelo menos dois, ou pelo menos quatro, ou pelo menos seis, ou pelo menos oito, ou pelo

menos 10, ou pelo menos 12, pratos teóricos ficam dispostos acima do ponto de alimentação do líquido II à coluna de retificação, no processo de acordo com a invenção.

Em princípio, a alimentação do líquido II à coluna de retificação, no processo de acordo com a invenção, poderá ser também diretamente no fundo da coluna de retificação. A razão de refluxo no processo de acordo com a invenção poderá variar dentro de faixas amplas. Ela poderá ser, por exemplo, de 2:1 (o dobro de refluxo em relação à quantidade retirada) ou mais ou menos.

É dada preferência à condução do processo, de acordo com a invenção, sob uma pressão reduzida. As pressões de topo apropriadas em particular, de acordo com a invenção, são ≤ 500 mbar, sendo mais preferido de 10 a 500 mbar, com frequência de 10 a 200 mbar e mais preferivelmente de 10 a 190 ou a 150 mbar. A queda de pressão ao longo da coluna de retificação, no processo de acordo com a invenção, é vantajosamente de 300 a 100, ou de 250 a 150 mbar.

A temperatura do fundo da coluna de retificação, no processo de acordo com a invenção, é apropriadamente de 50 a 230° C, de preferência de 70 a 210° C, ou de 90 a 190° C, ou de 110 a 170° C.

No processo de acordo com a invenção, um líquido II, no ponto de alimentação Z na coluna de retificação, deverá ser entendido como significando uma corrente que está presente na forma de uma fase condensada até uma extensão de mais de 80%, de preferência até uma extensão de mais de 85%, ou até uma extensão de mais de 90%, ou até uma extensão de mais de 95%, ou até uma extensão de mais de 99%, do seu volume total.

De outro modo, os processos de acordo com a invenção poderão ser levados a efeito, por exemplo, como os processos por retificação descritos nos documentos DE-A 10347664 e DE-A 10300816. O ácido acrílico e/ou o ácido metacrílico removidos no processo de acordo com a

invenção, poderão ser, em processos para preparar polímeros que se seguem ao processo de acordo com a invenção, polimerizados via radicais livres para serem levados a esses polímeros.

Exemplos

5 A) Quatro amostras indistinguíveis com, em cada caso 0,5 ml, foram recém preparadas (destilação e congelamento em seguida), e cujos conteúdos de ácido acrílico eram $> 99,8\%$ em peso e cujos conteúdos de aldeído/cetona eram < 10 ppm em peso. Cada uma das amostras foi inibida quanto à polimerização pela adição de 25 ppm em peso de fenotiazina. Pela
10 adição de acetona e/ou de acroleína, os seguintes conteúdos das amostras individuais foram então estabelecidos.

Amostra 1: nenhuma adição;

Amostra 2: 1000 ppm em peso de acroleína;

Amostra 3: 10000 ppm em peso de acroleína;

15 Amostra 4: 1000 ppm em peso de acroleína e 1000 ppm em peso de acetona.

Sob uma atmosfera de ar, cada uma das amostras foi transferida para uma ampola de vidro de 1,8 ml. Imediatamente após estarem completas, as ampolas foram armazenadas, com rotação, em uma cabine de
20 secagem com ar forçado, a 120°C , com a finalidade de assegurar uma mistura completa.

O tempo T até a polimerização total da amostra em particular foi registrado visualmente.

25 As séries experimentais foram repetidas três vezes e o valor de T [em minutos] a seguir foi obtido:

	Experiência 1	Experiência 2	Experiência 3	Média
Amostra 1	479	483	480	481
Amostra 2	299	283	294	292
Amostra 3	111	111	105	109
Amostra 4	323	321	327	324

B) De uma maneira correspondente a A), quatro amostras indistinguíveis com, em cada caso 0,5 ml, foram recém preparadas, e cujos conteúdos de ácido metacrílico eram $> 99,8\%$ em peso e cujos conteúdos de aldeído/cetona eram > 10 ppm em peso. Cada uma das 4 amostras foi inibida
 5 quanto à polimerização pela adição de 25 ppm em peso de fenotiazina. Pela adição de acetona e/ou de metacroleína, os seguintes conteúdos das amostras individuais foram então estabelecidos.

Amostra 1: nenhuma adição;

Amostra 2: 10000 ppm em peso de metacroleína;

10 Amostra 3: 400 ppm em peso de acetona;

Amostra 4: 1000 ppm em peso de metacroleína + 1000 ppm em peso de acetona.

Como descrito em A), o tempo T [em minutos] até a completa polimerização da amostra em particular foi determinado. As séries
 15 experimentais foram, do mesmo modo, repetidas três vezes e os valores de T [em minutos] a seguir foram obtidos:

	Experiência 1	Experiência 2	Experiência 3	Média
Amostra 1	239	263	269	257
Amostra 2	190	200	200	197
Amostra 3	288	301	319	303
Amostra 4	288	288	310	295

C) As seguintes experiências de retificação foram levadas a efeito:

I. Medição no topo

20 O aparelho de retificação usado compreendia:

- um frasco de três gargalos com uma capacidade de 250 ml;
- uma coluna Vigreux com comprimento de 32 cm e que era termicamente isolada contra o ambiente em um comprimento de 21 cm;
- um banho de óleo para aquecer o frasco de três gargalos;
- 25 - uma válvula de agulha com capilar de alimentação para a finalidade de medição no topo;

- um capilar se projetando para dentro da fase líquida no frasco de três gargalos;

- um elemento térmico para determinar a temperatura do topo e um termômetro para determinar a temperatura do fundo.

5 Como em A), 100 g de ácido acrílico possuindo um conteúdo de ácido acrílico $> 99,8\%$ em peso e um conteúdo aldeído/cetona < 10 ppm em peso, foram recém preparados (destilação e congelamento em seguida) e subsequente misturados com 100 ppm em peso de fenotiazina (PTZ) e a seguir carregados inicialmente ao frasco de três gargalos.

10 60 g adicionais do mesmo ácido acrílico misturados com 100 ppm em peso de fenotiazina foram dopados com diferentes quantidades de acroleína, acetona e/ou acetaldeído.

A uma temperatura do banho de 100°C , uma temperatura de 87°C foi obtida no frasco de três gargalos. Quando uma pressão reduzida de 133 mbar foi aplicada, o ácido acrílico carregado inicialmente foi destilado a uma temperatura de topo de 83°C (temperatura da fase gasosa). Uma razão de refluxo de 2:1 foi estabelecida (dobro de refluxo em relação à quantidade retirada). A quantidade de ácido acrílico retirado foi compensada pela medição de topo com o ácido acrílico dopado.

20 A retificação foi operada continuamente ao longo de 60 minutos, em cada caso. Em seguida, a quantidade de polímero formado em cada caso foi pesada. A formação do polímero foi detectada no fundo da coluna e no topo da coluna.

25 Como uma função do dopamento usado, os resultados listados na Tabela I que se segue, foram obtidos:

Tabela I

Dopamento [ppm em peso]			Quantidade de polímero [mg]	
Acroleína	Acetona	Acetaldeído	No topo	No fundo
0	0	0	100	<20
500	0	0	290	<30
1000	0	0	400	<20
0	1000	0	80	<20

1000	1000	0	300	<20
1000	2000	0	80	<30
500	0	500	270	150
500	1000	500	110	55

II. Medição no meio da coluna

A experiência de acordo com I foi repetida, exceto que o capilar de alimentação foi conduzido para o meio da coluna.

Como uma função do dopamento usado, os resultados listados na Tabela 2 que se segue, foram obtidos:

Tabela 2

Dopamento [ppm em peso]		Quantidade de polímero [mg]	
Acroleína	Acetona	No topo	No fundo
0	0	150	<30
1000	0	710	<25
0	1000	110	<25
1000	1000	360	<25
1000	2000	310	<25

III. Carga inicial dopada no fundo

A experiência de acordo com I foi repetida. Em contraste com I, a carga inicial foi também dopada.

Como uma função da carga inicial e/ou do dopamento da alimentação no topo empregado, os resultados listados na Tabela 3, que se segue, foram obtidos:

Tabela 3

Dopamento [ppm em peso]				Quantidade de polímero [mg]	
Acroleína (topo)	Acetona (topo)	Acroleína (carga inicial)	Acetona (carga inicial)	No topo	No fundo
0	0	1000	0	240	<20
1000	0	1000	0	190	420
0	0	1000	1000	110	<25
0	0	0	1000	105	<25
1000	1000	1000	1000	150	100

O Pedido de Patente Provisório US No. 60/675087, depositado em 27 de abril de 2005, é incorporado no presente pedido como literatura de referência.

Em relação aos ensinamentos acima, numerosas alterações e

desvios da presente invenção, são possíveis.

Pode ser assumido portanto que a invenção, dentro do escopo das reivindicações anexas, pode ser levada a efeito de uma maneira diferente daquela descrita especificamente aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para separar por retificação um líquido II cujo conteúdo de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico, com base no peso total do líquido II, é de pelo menos 10% em peso, e o qual, em adição ao ácido metacrílico e/ou ao ácido acrílico, como ainda acroleína e/ou metacroleína e acetona, em uma quantidade total de não mais de 5% em peso, com base na quantidade de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico presentes no líquido II, com a condição de que a relação em peso da acroleína presente no líquido II para a acetona presente no líquido II seja diferente de 3,5, e a qual tenha sido gerada sem adição de acroleína ou metacroleína, na forma de uma substância pura, a outro líquido I compreendendo ácido acrílico e/ou ácido metacrílico, caracterizado pelo fato de que compreende conduzir o líquido II para uma coluna de retificação, com a condição de que ele compreenda, com base na quantidade total de acroleína e metacroleína presentes no líquido II, pelo menos 10% em peso de acetona.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o líquido II conduzido para a coluna de retificação, com base na quantidade total de acroleína e metacroleína presentes no líquido II, compreende pelo menos 20% em peso de acetona.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o líquido II conduzido para a coluna de retificação, com base na quantidade total de acroleína e metacroleína presentes no líquido II, compreende pelo menos 30% em peso de acetona.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico no líquido II é de 20 a 99% em peso.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico no líquido II é de 20 a 65% em peso ou de 70 a 95% em peso.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o líquido II compreende água.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o líquido II compreende mais de 30% em peso de água.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o líquido II compreende de 5 a $\leq 30\%$ em peso de água.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o líquido II compreende, como um inibidor de polimerização, pelo menos um radical N-oxila adicionado.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o processo para separação por retificação é seguido por um processo para preparar polímeros em que ácido metacrílico e/ou ácido acrílico removido retificamente é polimerizado por radical livre em tais polímeros.

RESUMO**“PROCESSO PARA SEPARAR POR RETIFICAÇÃO UM LÍQUIDO”**

Processo para separar, por retificação, um líquido que contém um ácido acrílico e/ou um ácido metacrílico ou suas misturas, bem como

5 aldeídos de baixo peso molecular e acetona.