

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 83 00989**

---

⑤④ Procédé pour isoler l'acide méthacrylique d'un produit de réaction gazeux résultant de l'oxydation catalytique, par exemple de l'isobutylène, en phase vapeur.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 57/07.

②② Date de dépôt..... 24 janvier 1983.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : JP, 22 janvier 1982, n° 7.492/82.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 29-7-1983.

---

⑦① Déposant : Société dite : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD. — JP.

⑦② Invention de : Noboru Shimizu, Hiroshi Yoshida, Hiromiki Daigo et Shoichi Matsumoto.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et Lepeudry,  
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour isoler l'acide méthacrylique, plus particulièrement pour isoler cet acide d'une manière stable et avantageuse dans l'industrie, d'un produit de réaction le contenant, produit résultant de l'oxydation catalytique en phase vapeur de l'isobutylène, du butanol tertiaire ou de l'isobutyraldéhyde.

On sait depuis quelque temps, par de nombreuses publications de la littérature, que l'acide méthacrylique peut être produit par oxydation catalytique en phase vapeur d'un composé à 4 atomes de carbone tel que l'isobutylène, le butanol tertiaire ou l'isobutyraldéhyde, mais il est toutefois vrai que cet acide n'a pas encore été obtenu dans l'industrie par oxydation catalytique en phase vapeur, probablement parce que l'on n'a pas trouvé un catalyseur d'oxydation suffisamment efficace, et aussi parce qu'il est très difficile de séparer efficacement l'acide méthacrylique des sous-produits que contient le produit formé, plusieurs difficultés rencontrées dans sa purification n'ayant pas été supprimées. Le gaz obtenu contient en effet, en plus de l'acide méthacrylique, divers sous-produits tels que par exemple de la méthacroléine, de l'acroléine, de l'acide acrylique, de l'acide acétique, de l'acétaldéhyde, du monoxyde et du dioxyde de carbone, de l'acide maléique, des acides carboxyliques aromatiques comme l'acide benzoïque et l'acide téréphtalique, ainsi que des matières goudroneuses, et comme il sera dit plus loin, la présente Demanderesse a observé que parmi tous ces sous-produits, des substances à point d'ébullition relativement élevé sont la cause de difficultés diverses dans l'isolement de l'acide méthacrylique du produit réactionnel gazeux.

Dans une méthode connue, on refroidit entre 150 et 200°C le gaz qui sort du réacteur d'oxydation pour en récupérer les calories, avant de l'envoyer à un épurateur où l'acide méthacrylique est isolé, mais dans le cas de l'oxydation catalytique en phase vapeur des composés en C<sub>4</sub> indiqués, ce refroidissement préalable entraîne la précipitation, sur les surfaces d'échange de chaleur du refroidisseur, de substances à haut point d'ébullition que contient le gaz en assez grandes quantités, et après un temps de marche relativement court le refroidisseur

est obstrué. Il faut donc envoyer directement, sans refroidissement préalable, le gaz réactionnel très chaud à l'épurateur où est isolé l'acide méthacrylique, et comme la température dans la réaction d'oxydation est de 5 280 à 340°C, le gaz qui sort du réacteur se trouve en général à ces températures.

Si l'on introduit ce gaz très chaud dans une zone de refroidissement de l'épurateur d'acide méthacrylique et qu'il soit mis directement en contact avec un milieu de refroidissement, qui est de préférence 10 une solution aqueuse d'acide méthacrylique, il est rapidement refroidi et une assez grande partie de l'acide méthacrylique passe en solution aqueuse, mais le refroidissement rapide transforme en fumées les substances à haut point d'ébullition indiquées, dont la majeure partie a toute chance de sortir avec le gaz 15 de la zone de refroidissement. Naturellement, une certaine quantité des substances à haut point d'ébullition se dissout aussi dans la solution aqueuse d'acide méthacrylique.

Comme le gaz contenant ces fumées contient une très grande quantité d'acide méthacrylique, il est ensuite envoyé 20 à une zone d'absorption où l'acide du gaz est absorbé par de l'eau ou par une solution aqueuse d'acide méthacrylique qui ruisselle du sommet de cette zone. Mais les fumées contenues dans le gaz sont partiellement précipitées à l'état solide dans la zone d'absorption, ce qui obstrue les garnissages tels 25 qu'anneaux de Raschig ou trous de plateaux avec tuyau de descente. Le gaz qui sort de la zone d'absorption d'acide méthacrylique contenant de la méthacroléine, on doit en récupérer la méthacroléine en solution aqueuse en introduisant ce gaz dans un absorbeur de méthacroléine, dans lequel certes les 30 fumées ne posent guère de problème, mais néanmoins, dans une réaction dite en trois stades dans laquelle le gaz contenant de la méthacroléine est envoyé, sans en avoir récupéré la méthacroléine, au réacteur d'oxydation qui suit pour y oxyder la méthacroléine restante en acide méthacrylique, il est 35 inévitable que les fumées arrivent au troisième réacteur et qu'elles précipitent à l'état solide à l'entrée de ce réacteur, ce qui a pour résultat une élévation de la chute de pression dans le lit du réacteur. Et même si la méthacroléine est

récupérée, le gaz qui sort de l'absorbeur de méthacroléine contient une quantité considérable de fumées entraînées, et si l'on utilise ce gaz comme gaz inerte dans le premier et/ou le second réacteurs, cela a toute chance d'avoir des inconvénients, par exemple une précipitation des fumées dans la soufflerie de recyclage et aux entrées du premier et/ou du second réacteurs. De surcroît, si l'on brûle le gaz venant de l'absorbeur de méthacroléine pour qu'il ne soit plus toxique, il se produit une précipitation des fumées à l'état solide dans l'échangeur de chaleur de pré-chauffage du gaz.

En bref, les fumées produites par le refroidissement rapide dans la zone de refroidissement de l'épurateur d'acide méthacrylique sont la cause de nombreuses difficultés, par obstruction ou colmatage de la zone d'absorption de l'acide méthacrylique, du troisième réacteur, de la soufflerie de recyclage, des entrées du premier et/ou du second réacteurs, ainsi que de l'échangeur de chaleur pour le pré-chauffage du gaz.

Il se forme des fumées du fait que le gaz à haute température est rapidement refroidi par contact direct avec une solution aqueuse d'acide méthacrylique qui est maintenue à une température relativement basse, et les particules des fumées sont extrêmement fines.

La présente invention a précisément pour objet d'apporter un procédé d'isolement de l'acide méthacrylique permettant de fixer efficacement ces fumées, et de supprimer ainsi les divers inconvénients dont elles sont la cause.

Les études conduites par la présente Demanderesse ont en effet abouti à la découverte que si l'on refroidit le gaz de réaction produit au-dessous de 100°C dans une zone de refroidissement où il se forme des fumées, et qu'on lave le gaz contenant ces fumées dans un épurateur à venturi, on peut ainsi rassembler et recueillir la plus grande partie des fumées.

Cette invention apporte ainsi un procédé pour isoler l'acide méthacrylique du produit de réaction gazeux obtenu par l'oxydation catalytique en phase vapeur de l'isobutylène, du butanol tertiaire ou de l'isobutyraldéhyde, procédé selon lequel on envoie le gaz, maintenu à 250°C au moins, à une zone de refroidissement où il est rapidement refroidi à une température

ne dépassant pas 100°C pour y condenser l'acide méthacrylique et ainsi isoler cet acide, puis on envoie le gaz refroidi à un épurateur à venturi dans lequel il est mis en contact avec un milieu aqueux pour en éliminer les matières solides qu'il  
5 -- contient, et finalement on envoie le gaz ainsi traité à une zone d'absorption de l'acide méthacrylique où l'acide est absorbé par un milieu aqueux.

Ce procédé sera maintenant décrit d'une manière plus spécifique.

10 Dans un premier réacteur, on oxyde de l'isobutylène, du butanol tertiaire ou de l'isobutyraldéhyde, principalement en méthacroléine. Le produit réactionnel gazeux sortant d'un second réacteur, dans lequel la méthacroléine est oxydée en  
15 340°C. Suivant les nécessités, ce gaz à haute température peut être refroidi à 250°C, mais ordinairement il est envoyé sans refroidissement préalable à une zone de refroidissement d'un épurateur de l'acide méthacrylique.

Dans cette zone de refroidissement, le gaz est rapidement refroidi à 100°C ou moins, de préférence à 70°C ou moins,  
20 par mise en contact directe avec, comme milieu de refroidissement, une solution aqueuse d'acide méthacrylique qui ruisselle, solution qui sera de préférence à une température de 30 à 70°C et à une concentration en acide méthacrylique de 10 à 50 % en  
25 poids.

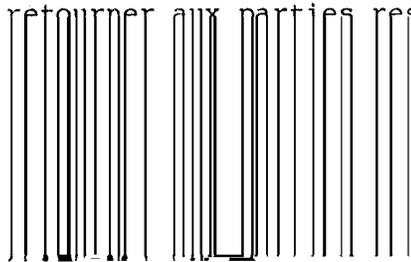
La zone de refroidissement dans laquelle le gaz est mis directement en contact avec la solution aqueuse d'acide méthacrylique est de préférence sous la forme d'un plateau percé de  
30 trous sans tuyau de descente, trous dont la dimension sera de préférence d'au moins 10 mm, et mieux d'au moins 20 mm. Dans un essai de remplacement d'un tel plateau perforé sans tuyau de descente par des anneaux de Raschig, on a observé une tendance à l'obstruction de la colonne par la matière solide au cours d'une opération de longue durée.

35 Le gaz quittant la zone de refroidissement est envoyé à un épurateur à venturi où il est atomisé en un jet en même temps que de l'eau ou une solution aqueuse d'acide méthacrylique arrivant aussi à l'épurateur, ce qui permet de rassembler et

de recueillir une assez grande partie des fumées, et les particules solides blanches en suspension flottent dans le liquide qui sort de l'épurateur. Le liquide du bas de la zone de refroidissement, ou un liquide de fond dans une zone d'absorption de l'acide méthacrylique qui sera décrite plus loin, est de préférence la solution aqueuse d'acide méthacrylique, solution qui sera de préférence à une concentration de 5 à 50 % en poids et à une température de 30 à 70°C. Le liquide venant de l'épurateur à venturi est recyclé à la zone de refroidissement si l'on utilise le liquide du bas de cette zone, et à une zone d'absorption quand on utilise le liquide du bas de cette zone.

La présente Demanderesse a observé que les particules des fumées produites par le refroidissement rapide dans la zone de refroidissement sont fines, c'est-à-dire que leur dimension est de l'ordre de 0,1 à 5 microns, et qu'elles ne peuvent être recueillies au moyen d'un dispositif de lavage ordinaire (par exemple une colonne à garnissage) ni par un épurateur à jet, un cyclone ou autres, ne pouvant être efficacement captées et arrêtées que par un épurateur à venturi dans lequel le gaz, avec de l'eau ou une solution aqueuse d'acide méthacrylique, sont atomisés en un jet.

Le liquide provenant de l'épurateur à venturi peut retourner aux parties respectives après que la matière solide



aussi sous la forme d'un plateau perforé sans tuyau de descente, car avec une colonne garnie d'anneaux de Raschig ou un plateau perforé avec tuyau de descente, les anneaux ou les trous du plateau ont tendance à se colmater et à s'obstruer au cours d'une marche de longue durée.

Le procédé selon cette invention est décrit plus en détail dans ses modes d'exécution préférés, conjointement avec le dessin annexé qui représente schématiquement un exemple de procédé selon l'invention pour isoler l'acide méthacrylique.

Le produit réactionnel gazeux résultant de l'oxydation catalytique en phase vapeur de l'isobutylène, du butanol tertiaire ou de l'isobutyraldéhyde, est en général à une température de 280 à 340°C, et ce gaz à haute température, que l'on peut, suivant les nécessités, refroidir jusqu'à 250°C, est introduit dans une colonne de refroidissement 101 par la conduite 1, sans refroidissement préalable.

Dans cette colonne de refroidissement le gaz est rapidement refroidi à 100°C ou moins, de préférence à 70°C ou même au-dessous, par contact direct avec une solution aqueuse d'acide méthacrylique ruisselante arrivant principalement par la canalisation 6 après être passée par les conduits 2 et 3, un réfrigérant 102 et le conduit 5, tandis qu'une partie de cette solution est soutirée par le conduit 4 pour être soumise à des opérations de traitement ultérieures non représentées, par exemple séparation et purification. La solution aqueuse d'acide méthacrylique en circulation est refroidie entre 30 et 70°C et sa concentration en acide est ajustée entre 10 et 50 % en poids.

Le gaz qui sort de la colonne de refroidissement 101 est envoyé par un conduit 7 à un venturi où il est atomisé en un jet conjointement avec de l'eau ou une solution aqueuse d'acide méthacrylique arrivant par la canalisation 9, la majeure partie des fumées étant ainsi arrêtée par l'eau ou par cette solution aqueuse. Le mélange de gaz et de liquide atomisé dans le venturi 103 va ensuite dans un cyclone 104 par la canalisation 10, où il est séparé en liquide et gaz.

Si l'on amène au venturi 103 une solution aqueuse d'acide méthacrylique pour arrêter les fumées, le liquide du bas de la colonne de refroidissement 101 est introduit par les conduits 2, 3, 5, 8 et 9, ou bien le liquide du bas de l'absorbeur 105 par les

conduits 15 et 9, et cette solution aqueuse d'acide méthacrylique est ajustée à une concentration de 5 à 50 % en poids et à une température de 30 à 70°C.

Si l'on utilise le liquide du bas de la colonne de refroidissement 101 pour capter les fumées, le liquide sortant du cyclone 104 est recyclé à la colonne de refroidissement 101 par les conduits 11 et 13 (à ce moment, la vanne 20 du conduit 14 est fermée), et si l'on utilise le liquide du bas de l'absorbeur 105 pour capter les fumées, le liquide sortant du cyclone 104 est recyclé à l'absorbeur 105 par les conduits 11 et 14 (à ce moment, la vanne 21 du conduit 13 est fermée).

Dans le même temps, le gaz quittant le cyclone 104 est introduit dans l'absorbeur 105 où il est mis en contact à contre-courant avec de l'eau ou une solution aqueuse d'acide méthacrylique arrivant par le conduit 18, qui absorbe une assez grande quantité de l'acide méthacrylique contenu dans le gaz, gaz qui s'évacue par le haut de l'absorbeur 105 par le conduit 19 et qui est envoyé à un absorbeur de méthacroléine non représenté.

Il est préférable d'ajouter un inhibiteur de polymérisation, par exemple de l'hydroquinone ou son éther monométhyle, à l'eau ou à la solution d'acide méthacrylique arrivant par le conduit 18. La solution aqueuse d'acide méthacrylique s'évacue au bas de l'absorbeur 105 par le conduit 15, et si la vanne 22 du conduit 17 est fermée, la totalité de cette solution va à la colonne de refroidissement 101 par le conduit 16, tandis que si la vanne 22 est ouverte, une partie seulement de la solution va à la colonne de refroidissement 101 par le conduit 16.

Le présent procédé, que l'on vient de décrire, permet d'éviter (1) l'obstruction de l'entrée du troisième réacteur, (2) l'obstruction de la zone d'absorption d'acide méthacrylique, (3) l'obstruction de l'entrée de la soufflerie et de l'entrée du réacteur dans le cas d'un recyclage du gaz résiduaire de l'absorbeur de méthacroléine au premier réacteur comme gaz inerte, et (4) l'obstruction d'un pré-chauffeur pour la combustion du gaz résiduaire, ce qui supprime toutes les difficultés dues à la production de fumées dans l'étape d'oxydation. Le procédé selon cette invention permet ainsi une réaction en trois étapes, et le recyclage ou la combustion du gaz résiduaire

peut se poursuivre longtemps sans aucun inconvénient, ce qui apporte un gros avantage pour l'industrie.

Les exemples non limitatifs qui suivent illustrent mieux la présente invention.

5 EXEMPLE 1 :

On oxyde du t-butanol en deux étapes avec de l'air en présence de vapeur d'eau, en employant comme catalyseur pour la première étape l'oxyde complexe du type molybdène qui est décrit à l'exemple 18 du brevet US N° 3 825 600, et comme  
10 catalyseur de seconde étape le composé du type hétéropolyacide de la série molybdène-phosphore décrit à l'exemple 22 du brevet européen 0043100. On obtient 25 Nm<sup>3</sup> à l'heure du gaz de sortie (produit réactionnel gazeux) du second réacteur, gaz qui comprend 0,8 % en volume de méthacroléine, 2,8 % en  
15 volume d'acide méthacrylique, 25,0 % en volume de vapeur d'eau, la partie restante étant constituée par de l'azote, de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone et de petites quantités de sous-produits, et qui est à une température de 300°C. C'est ce gaz que l'on soumet à un traitement pour en isoler  
20 l'acide méthacrylique.

Sans le refroidir, on envoie ce gaz à 300°C à une colonne de refroidissement dans laquelle il est mis directement en contact à contre-courant avec une solution aqueuse d'acide méthacrylique à environ 25 % en poids, à 40°C, solution qui  
25 ruisselle du haut de la colonne en refroidissant rapidement le gaz de 300 à 50°C et en isolant l'acide méthacrylique à l'état de solution aqueuse. Cette colonne de refroidissement est une tour en acier spécial de 150 mm de diamètre intérieur, à plateaux perforés sans tuyau de descente, quinze plateaux  
30 à trous de 25 mm étant espacés entre eux de 200 mm et la surface des trous représentant 19,4 % de la surface totale.

Le gaz quittant la colonne de refroidissement est ensuite introduit dans un épurateur à venturi, constitué d'un venturi et d'un cyclone, auquel arrive comme liquide de lavage,  
35 au débit de 38 kg à l'heure, la solution aqueuse à 25 % en poids environ d'acide méthacrylique, qui est le liquide du bas de la colonne de refroidissement. Le liquide sortant de l'épurateur, d'un trouble blanchâtre, retourne au sommet de la

colonne de refroidissement, tandis que le gaz sortant de l'épuration, qui est à 40°C, est envoyé à la partie inférieure d'un absorbeur d'acide méthacrylique où cet acide est absorbé par de l'eau à 30°C qui ruisselle du haut de l'absorbeur au débit de 5 kg à l'heure. L'absorbeur d'acide méthacrylique est une tour en acier spécial de 150 mm de diamètre intérieur, à plateaux perforés sans tuyau de descente, vingt plateaux à trous de 12 mm étant espacés entre eux d'une distance de 150 mm et la surface des trous représentant 10,2 % de la surface totale. Le liquide du bas de l'absorbeur d'acide méthacrylique est recyclé au sommet de la colonne de refroidissement. La quantité totale d'acide méthacrylique qui est isolée dans la colonne de refroidissement, l'épurateur à venturi et l'absorbeur d'acide méthacrylique est ainsi de 99 %.

Le gaz qui sort par le haut de l'absorbeur d'acide méthacrylique est divisé en deux parties, dont l'une va à l'absorbeur de méthacroléine où une assez grande partie de la méthacroléine est absorbée par de l'eau froide à 10-15°C. Le gaz résiduaire de l'absorbeur de méthacroléine, qui est aux environs de 10°C, est d'abord pré-chauffé entre 200 et 250°C environ dans un échangeur de chaleur multitubulaire qui le chauffe avec un gaz brûlé, puis le gaz pré-chauffé est brûlé dans un lit de catalyseur. Ce pré-chauffeur est constitué de plusieurs tubes en acier spécial d'environ 13 mm de diamètre.

L'autre partie du gaz venant du haut de l'absorbeur d'acide méthacrylique est introduit directement dans un troisième réacteur pour oxyder en acide méthacrylique la méthacroléine qu'il contient, réacteur dont le catalyseur est le même que le catalyseur de seconde étape, et dont le milieu chauffant est à 300°C.

Les opérations précédentes sont poursuivies chacune pendant 2 mois, au cours desquels on n'observe aucune élévation de la chute de pression dans les parties respectives, et la marche peut être poursuivie sans perturbations. En examinant ensuite l'intérieur de toutes les parties, c'est à peine si l'on peut noter un colmatage, dû aux fumées, de la colonne de refroidissement, de l'absorbeur d'acide méthacrylique, de l'absorbeur de méthacroléine, du pré-chauffeur

du gaz résiduaire et de la couche de catalyseur du troisième réacteur.

EXEMPLE COMPARATIF 1 :

On isole dans cet exemple l'acide méthacrylique de la même manière que dans l'exemple 1, mais sans épurateur à venturi après la colonne de refroidissement.

Après une semaine de marche, la chute de pression dans le pré-chauffeur du gaz résiduaire est plus de trois fois plus forte que dans l'étape initiale, et la chute de pression dans la couche de catalyseur du troisième réacteur a atteint plus de deux fois la chute de pression dans l'étape initiale. On arrête donc la marche et en examinant l'intérieur de l'appareil, on voit qu'une matière solide blanche s'est déposée sur une épaisseur de 1 à 2 mm autour des trous des plateaux, aussi bien sur le dessus que sur le dessous des plateaux, ainsi que sur la paroi intérieure de la colonne, mais pas au point de boucher les trous. Par ailleurs, une matière solide brun jaunâtre a précipité à l'intérieur des tubes du pré-chauffeur du gaz résiduaire en les obstruant partiellement, tandis qu'une matière solide brun noirâtre s'est déposée sur la couche de catalyseur à l'entrée du troisième réacteur.

EXEMPLE COMPARATIF 2 :

Dans cet exemple, on remplace la colonne de refroidissement de l'exemple 1 par une colonne garnie d'anneaux de Raschig de 25 mm, et l'absorbeur d'acide méthacrylique par des plateaux perforés de trous de 6 mm avec tuyau de descente, la surface des trous représentant 10 % de la surface totale, tandis que l'épurateur à venturi est placé à la sortie de l'absorbeur d'acide méthacrylique. De plus, le liquide de lavage arrivant au débit de 38 kg/heure à l'épurateur est remplacé par de l'eau à 30°C, le liquide sortant de l'épurateur étant amené au sommet de l'absorbeur d'acide méthacrylique pour absorber cet acide. On procède pour le reste comme dans l'exemple 1.

Après une semaine de marche, la chute de pression dans l'absorbeur a atteint deux fois celle de l'étape initiale. On arrête donc l'opération, et en examinant l'intérieur de l'appareil on n'observe rien dans le pré-chauffeur du gaz

résiduaire ni dans le troisième réacteur faisant suite à l'épurateur à venturi, mais à peu près la moitié des trous de plusieurs plateaux situés à la partie inférieure de l'absorbeur sont obstrués par une matière solide d'un blanc jaunâtre.

5 EXEMPLE COMARATIF 3 :

On procède comme dans l'exemple 1 pour isoler l'acide méthacrylique, sauf que l'on remplace l'épurateur à venturi pour le lavage du gaz par un épurateur à cyclone, une tour de pulvérisation ou une colonne à plateaux perforés sans tuyau de descente, dont les caractéristiques sont indiquées ci-après :

	<u>Epurateur à cyclone</u>	<u>Tour de pulvérisation</u>	<u>Colonne à plateaux perforés sans tuyau de descente</u>
Diamètre intérieur	150 mm	150 mm	150 mm
15 Hauteur	2 mm	2 mm	2 mm
Débit de liquide	500 kg/h	500 kg/h	50 kg/h
20 Structure interne	Jet d'un tube central	Pulvérisation sur trois étages	Dix plateaux espacés entre eux de 150 mm, à trous de 10 mm et dont la surface des trous représente 12 % de la surface totale

Dans ces trois cas, après une semaine de marche, une  
25 couche de matière solide de 1 à 2 mm d'épaisseur s'est incrustée sur les plateaux de l'absorbeur d'acide méthacrylique, et les tubes du pré-chauffeur du gaz résiduaire sont partiellement bouchés. En outre, la chute de pression dans le troisième réacteur est deux fois plus élevée.

30 EXEMPLE COMPARATIF 4 :

Dans le procédé qui a été décrit à l'exemple 1, on commence par faire passer le gaz de réaction à 300°C dans un refroidisseur qui le refroidit à 200°C avant de l'envoyer à la colonne de refroidissement, refroidisseur qui est un échangeur de chaleur multitubulaire en acier spécial à tubes de  
35 25 mm de diamètre intérieur, dans la chemise duquel circule un milieu caloporteur à 180°C.

En 5 jours la chute de pression dans le refroidisseur a atteint 1,5 fois celle de l'étape initiale. On interrompt

alors l'opération et en examinant l'intérieur du refroidisseur, on voit que la surface des tubes est recouverte d'une grande quantité d'une matière solide brun noirâtre qui perturbe le fonctionnement.

5 EXEMPLE 2 :

En employant comme catalyseur le composé de type hétéro-polyacide à base de molybdène et de phosphore qui est décrit dans l'exemple 42 du brevet européen 0043100, on déshydrogène l'isobutyraldéhyde par oxydation avec de l'air en  
10 présence de vapeur d'eau, ce qui donne 25 Nm<sup>3</sup>/heure de gaz à la sortie du réacteur, gaz qui comprend 0,35 % en volume de méthacroléine, 3,0 % en poids d'acide méthacrylique, 25 % en volume de vapeur d'eau, le reste étant de l'azote, de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi que de petites  
15 quantités de sous-produits, et qui est à une température de 300°C. Ce gaz est alors soumis au même traitement d'isolement que dans l'exemple 1.

Le gaz s'évacuant au sommet de l'absorbeur d'acide méthacrylique est divisé en deux parties, dont l'une est envoyée à un absorbeur de méthacroléine et traitée de la même  
20 manière que dans l'exemple 1.

L'autre partie va directement à un second réacteur dans lequel la méthacroléine est oxydée en acide méthacrylique, avec le même catalyseur que dans le premier réacteur, le milieu  
25 de chauffage de ce second réacteur étant à 300°C.

On poursuit cette opération pendant 2 mois, au cours desquels on ne note aucune élévation de chute de pression dans aucune partie de l'appareil, l'opération pouvant ainsi  
30 se faire sans perturbation. En examinant ensuite l'intérieur de l'appareil, c'est à peine si l'on observe une légère obstruction par les fumées de la colonne de refroidissement, de l'absorbeur d'acide méthacrylique, de l'absorbeur de méthacroléine, du pré-chauffeur de gaz résiduaire et de la couche catalytique du second réacteur.

## REVENDEICATIONS

1.- Dans la production d'acide méthacrylique par oxydation catalytique en phase vapeur de l'isobutylène, du butanol tertiaire ou de l'isobutyraldéhyde, un procédé pour isoler l'acide méthacrylique du produit réactionnel gazeux contenant cet acide qui sort du réacteur d'oxydation, procédé selon lequel on envoie ce gaz maintenu à 250°C au moins, à une zone de refroidissement (101) où il est rapidement refroidi à une température ne dépassant pas 100°C pour y condenser l'acide méthacrylique et ainsi isoler cet acide, puis on envoie le gaz refroidi à un épurateur à venturi (103) dans lequel il est mis en contact avec un milieu aqueux pour en éliminer les matières solides qu'il contient, et finalement on envoie le gaz ainsi traité à une zone d'absorption (105) de l'acide méthacrylique où l'acide est absorbé par un milieu aqueux.

2.- Procédé selon la revendication 1 dans lequel on fait arriver à la zone de refroidissement (101) une solution aqueuse refroidie d'acide méthacrylique comme milieu de refroidissement, pour la mettre directement en contact avec le gaz de réaction en vue de refroidir rapidement celui-ci.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la zone de refroidissement du gaz est constituée par des plateaux perforés sans tuyau de descente.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le milieu aqueux destiné à absorber l'acide méthacrylique est de l'eau ou une solution aqueuse d'acide méthacrylique.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le milieu avec lequel le gaz refroidi entre en contact dans l'épurateur à venturi (103) pour en éliminer les matières solides est une solution aqueuse d'acide méthacrylique.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la zone d'absorption (105) de l'acide méthacrylique est constituée par des plateaux perforés sans tuyau de descente.

