



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011143366/05, 25.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.03.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.03.2009 GB 0905257.2

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2013 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 20.10.2014 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2203731 C2, 10.05.2003. RU 2300515 C2, 10.06.2007. US 3146258 A, 25.08.1964. WO 2008/078769 A1, 03.07.2008. EP 0343583 A2, 29.11.1989. US 4237303 A, 02.12.1980

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.10.2011

(86) Заявка РСТ:
GB 2010/050510 (25.03.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/109244 (30.09.2010)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"(72) Автор(ы):
МОРРИС Тревор Хью (GB)(73) Патентообладатель(и):
ЛУСАЙТ ИНТЕРНЭШНЛ ЮКей
ЛИМИТЕД (GB)

RU 2531304 C2

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

(57) Реферат:

Группа изобретений предназначена для использования в области регенерации ионообменных смол, дезактивация которых произошла в результате контакта с загрязненной ненасыщенной кислотой или эфиром с двойной связью, или в результате контакта с загрязненной ненасыщенной кислотой, эфиром или нитрилом с двойной связью, содержащими загрязняющие примеси. Варианты способов регенерации включают введение в контакт хотя бы частично дезактивированной смолы со спиртом или со спиртом и карбоновой кислотой для увеличения

активности смолы. Способы регенерации кислотной ионообменной смолы, регенерированная смола и способ получения и очистки ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью формулы: $R^1-C(=CH_2)_m-COOR^2$, где R^1 и R^2 являются водородом или алкильной группой, содержащей 1-12 атомов углерода, а $m=1$, обеспечивают многократную регенерацию без потери активности смолы, что позволяет длительно и эффективно использовать смолу в непрерывных или полунепрерывных процессах. 5 н. и 12 з.п. ф-лы, 1 ил., 9 табл., 10 пр.

RU 2531304 C2



(51) Int. Cl.
B01J 49/00 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 67/48 (2006.01)
C07C 67/56 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011143366/05, 25.03.2010

(24) Effective date for property rights:
25.03.2010

Priority:

(30) Convention priority:
27.03.2009 GB 0905257.2

(43) Application published: 10.05.2013 Bull. № 13

(45) Date of publication: 20.10.2014 Bull. № 29

(85) Commencement of national phase: 27.10.2011

(86) PCT application:
GB 2010/050510 (25.03.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/109244 (30.09.2010)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij Partnery"

(72) Inventor(s):
MORRIS Trevor Kh'ju (GB)

(73) Proprietor(s):
LUSAJT INTERNEhShNL JuKej LIMITED
(GB)

R U 2 5 3 1 3 0 4 C 2

(54) METHOD OF ION-EXCHANGE RESIN PROCESSING

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: group of inventions is intended for the application in the field of regeneration of ion-exchange resins, deactivation of which took place as a result of contact with contaminated unsaturated acid or a double bond ether, or as a result of contact with contaminated unsaturated acid, ether or nitrile with a double bond, which contain contaminating admixtures. Versions of regeneration methods include bringing at least partly deactivated resin in contact with alcohol and carboxylic acid to increase the resin activity.

EFFECT: methods of regeneration of acid ion-exchange resin, regenerated resin and method of obtaining and purification of unsaturated acid or a double bond ether of formula: $R^1-C(=CH_2)_m-COOR^2$, where R^1 and R^2 are hydrogen or an alkyl group, containing 1-12 carbon atoms, and $m=1$, provide multiple regeneration without losing the resin activity, which makes it possible to efficiently apply resin for a long time in continuous or semi-continuous processes.

17 cl, 1 dwg, 9 tbl, 10 ex

Настоящее изобретение относится к способу обработки ионообменной смолы, в частности к способу регенерации дезактивированной кислотной ионообменной смолы.

В одновременно находящейся на рассмотрении неопубликованной заявке на патент GB 0823075.7 показано, что кислотная ионообменная смола может применяться для

5 удаления загрязнений из потока неочищенного MMA (метилметакрилата), и что активность слоя смолы снижается через несколько дней, но ее можно поддерживать в течение более продолжительного времени путем включения в поступающий поток формальдегида либо в виде свободного формальдегида, либо в виде продукта, из 10 которого свободный формальдегид выделяется в присутствии кислотной ионообменной смолы.

Опубликованный патент Японии 58-183641, заявка на патент Японии 63-127952 и патент США 4625059 относятся к очистке MMA с применением ионообменных смол. Ни одна из этих публикаций не сообщает каких-либо сведений об ухудшении активности смолы или о способе регенерации дезактивированной смолы.

15 Применение кислотных ионообменных смол для этерификации акриловой и метакриловой кислот с образованием сложных эфиров известно в технике. Примером является US 3037052, где описана общая методология применения кислотных ионообменных смол для этерификации ненасыщенных кислот олефинами.

20 В US 4733004 сообщается о том, что этерификация при применении метанола в качестве растворителя, т.е. в его избытке по отношению к кислоте по сравнению со стехиометрическим количеством, способствует предотвращению образования полимера в «кипящем слое» ионообменной смолы.

Однако в известном уровне техники не было разработано каких-либо способов 25 регенерации смол, которые потеряли активность при этерификации ненасыщенных кислот или при очистке ненасыщенных кислот или сложных эфиров.

Патент US 4237303 относится к удалению оксазола из акрилонитрила с применением кислотной ионообменной колонки. В этом документе сообщается, что смолу можно 30 регенерировать с применением 1Н H₂SO₄, деионизованной воды и пара. Хотя сообщается также о возможности регенерации метанолом, выявленная эффективность регенерации метанолом значительно уступает эффективности способа с применением воды или H₂SO₄ и более чем в 30 раз ниже эффективности обработки паром в тех же условиях.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что ионообменную смолу 35 можно регенерировать до активности, близкой к первоначальной, путем обработки дезактивированной смолы алканолом или смесью алканола и карбоновой кислоты, и что этот способ регенерации можно осуществлять многократно без потери или с незначительной потерей активности слоя смолы. При применении этого способа можно продлить срок эффективной работы слоя смолы с нескольких дней до многих месяцев. Это продление срока службы слоя ионообменной смолы особенно выгодно в 40 непрерывных или полунепрерывных процессах.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения, разработан способ регенерации кислотной ионообменной смолы, которая была по меньшей мере частично 45 дезактивирована за счет контакта с загрязненными ненасыщенными кислотами или эфирами с двойной связью, содержащими целевые загрязняющие компоненты, включающий стадии:

- введение в контакт по меньшей мере частично дезактивированной смолы по меньшей мере с одним C₁-C₁₂ алифатическим алканолом с целью увеличения активности указанной смолы.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения, разработан способ регенерации кислотной ионообменной смолы, которая была по меньшей мере частично дезактивирована за счет контакта с загрязненными ненасыщенными кислотами, эфирами или нитрилами с двойной связью, содержащими целевые загрязняющие компоненты, 5 включающий стадии:

- введения в контакт по меньшей мере частично дезактивированной смолы по меньшей мере с одним C₁-C₁₂ алифатическим алканолом и по меньшей мере одной карбоновой кислотой с целью увеличения активности указанной смолы.

Контакт спирта и кислоты с дезактивированной смолой преимущественно приводит 10 также к образованию соответствующего эфира алканола и кислоты. Таким образом, предпочтительно применять указанный эфир при производстве загрязненной ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью до очистки последних, чтобы сделать возможным применение эфира, полученного на стадии регенерации, в 15 непрерывном процессе. Соответственно, алканол и сложный эфир предпочтительно выбирают таким образом, чтобы они вступали в реакцию с образованием сложного эфира в присутствии указанной смолы, и этот эфир вступал во взаимодействие с источником формальдегида с образованием указанной загрязненной ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью.

Соответственно, настоящее изобретение относится к двухстадийному способу 20 обработки смолы, где смола используется для удаления загрязнений из первого поступающего потока на первой стадии очистки до ее дезактивации, и затем смолу регенерируют вторым поступающим потоком на отдельной стадии регенерации. Таким образом, необходимо, чтобы составы первого и второго поступающего потока явно отличались друг от друга. Преимущественно продукт стадии регенерации, для которой 25 используется второй поступающий поток, может быть возвращен в цикл в качестве эфирного реагента при формировании первого входящего потока, где первый входящий поток формируется из этого эфира и других реагентов.

Смола

Кислотная ионообменная смола может обладать сильной или слабой кислотностью, 30 но предпочтительно, чтобы она обладала сильной кислотностью. Предпочтительно, чтобы кислотная ионообменная смола представляла собой ионообменную смолу с остатками сульфоновой кислоты (сульфокислотную ионообменную смолу).

Кислотная ионообменная смола может представлять собой гель или макропористую смолу. Предпочтительно, сульфокислотная смола включает сильнокислую, 35 макропористую смолу на полимерной основе. Наиболее предпочтительно, сульфокислотная смола включает поперечно спищую полистирольную смолу в форме сферических частиц с размером частицы от 0,4 до 1,64 мм, содержащую остатки сульфоновой кислоты в количестве от 0,5 до 3,0 эквивалентов на литр (предпочтительно от 0,7 до 2,5) с крупнопористой структурой, со средним диаметром пор от 15 нм до 90 40 нм (предпочтительно от 20 нм до 70 нм), с площадью поверхности от 15 м²г⁻¹ до 100 м²г⁻¹ (предпочтительно от 20 м²г⁻¹ до 80 м²г⁻¹) и объемом пор, измеренным по способности удерживать воду, на единицу массы мокрой смолы от 30 до 80% (предпочтительно 40-70%). Предпочтительно, кислотная ионообменная смола 45 представляет собой макропористую смолу.

Регенерация

Предпочтительно, кислотная ионообменная смола применяется в виде уложенного слоя смолы. Следовательно, алканол или смесь алканола и карбоновой кислоты, как

правило, вводят в контакт с дезактивированной смолой путем пропускания через упомянутый слой определенного объема алканола или алканола и карбоновой кислоты, достаточного для по меньшей мере частичной регенерации слоя смолы.

Как правило, слой смолы регенерируют способом по настоящему изобретению по меньшей мере на 10%, чаще по меньшей мере на 40%, наиболее часто по меньшей мере на 70%. Наиболее типично, чтобы контакт с алканолом или, более конкретно, алканолом и карбоновой кислотой приводил к регенерации смолы более чем на 90%, и даже регенерация более чем на 95% не является чем-то исключительным. Соответственно, настоящее изобретение распространяется на практически полную регенерацию дезактивированной смолы.

Следует понимать, что применяется такой объем алканола или алканола и карбоновой кислоты, который приведет к значительной степени регенерации дезактивированной смолы и удалению существенного количества накопившихся загрязнений. Как правило, через слой смолы пропускают объем алканола или алканола и карбоновой кислоты, равный по меньшей мере 1 объему слоя, чаще по меньшей мере 2 объемам слоя, наиболее часто по меньшей мере 3 объемам слоя.

Предпочтительно, в способе регенерации применяется также по меньшей мере одна карбоновая кислота. Эту карбоновую кислоту можно добавлять совместно с алканолом или отдельно от него. Предпочтительно, кислоту смешивают с алканолом предварительно, до контакта с дезактивированной смолой. Как правило, карбоновая кислота и алканол способны полностью смешиваться друг с другом, и их тщательно смешивают перед контактом с дезактивированной смолой. В основном может быть полезно, чтобы кислота и алканол взаимодействовали на поверхности смолы с образованием соответствующего сложного эфира и воды. Как правило, в непрерывном или полунепрерывном процессе по меньшей мере одна карбоновая кислота уже присутствует в качестве побочного продукта производства ненасыщенной кислоты, эфира или нитрила с двойной связью. В основном эту по меньшей мере одну карбоновую кислоту добавляют в регенерирующую поток в непрерывном или полунепрерывном процессе с целью формирования части объединенного потока регенерирующей жидкости. Следует понимать, что карбоновая кислота, независимо от того, образуется ли она в качестве побочного продукта при производстве неочищенной ненасыщенной кислоты с двойной связью, ее эфира или нитрила, или нет, как правило, не будет присутствовать в неочищенном ненасыщенном продукте с двойной связью, который дезактивирует смолу.

В случае неочищенного ненасыщенного эфира с двойной связью карбоновая кислота обычно не присутствует в дезактивирующем продукте. Это нежелательно из-за возможной конкурентной реакции переэтерификации между карбоновой кислотой и загрязненным эфирным продуктом. Соответственно, любую карбоновую кислоту, образующуюся в качестве побочного продукта при производстве ненасыщенного эфира с двойной связью, предпочтительно следует удалять из неочищенного продукта до его контакта со смолой. После этого карбоновую кислоту можно добавить к смоле с целью регенерации. В качестве точного определения в описанном выше случае предпочтительно наличие менее 1 масс.% карбоновой кислоты в неочищенном ненасыщенном эфире с двойной связью перед контактом со смолой, более предпочтительно менее 0,5 масс.%, наиболее предпочтительно менее 0,1 масс.%.

Дезактивация

В случае непрерывного процесса, после определенного периода времени, который мог бы, например, составлять от 1 до 2 недель или от 1 до 2 месяцев, эффективность

кислотной смолы может понизиться менее чем до 20% от ее эффективности в свежем состоянии. Такую смолу часто именуют «дезактивированной» смолой. Предпочтительно, под «по меньшей мере частично дезактивированной смолой» подразумевают смолу, у которой снизилась способность взаимодействовать с одной или несколькими целевыми

5 загрязняющими примесями, вводимыми в контакт со смолой, за счет продолжительного действия на смолу загрязнителей или целевых загрязняющих примесей. Если смола находится в виде слоя смолы, неочищенный продукт и состав для регенерирующей обработки будут иметь форму поступающих потоков, которые пропускают через этот слой.

10 Предпочтительно, по меньшей мере частично дезактивированная смола обладает эффективностью менее 99,9% (по степени превращения целевых загрязняющих примесей) по сравнению с ее эффективностью в полностью активном состоянии. Предпочтительно, по меньшей мере частично дезактивированная смола обладает эффективностью менее 99% по сравнению с эффективностью в полностью активном состоянии, чаще менее 15 95% эффективностью, наиболее типично менее чем 90% эффективностью, в частности менее чем 85% эффективностью. Например, по меньшей мере частично дезактивированная смола в основном обладает менее чем 80% эффективностью, например, 70%, 60% или 50% эффективностью при взаимодействии по меньшей мере с одним целевым соединением по сравнению с ее эффективностью в полностью активном 20 и готовом к применению состоянии.

Под полностью активной подразумевается свежая смола, которая подверглась активации по методике, рекомендованной производителем, например смола, которая была промыта 1-5, предпочтительно 3 объемами спирта, например метанола, и затем 1-3, предпочтительно 2 объемами ненасыщенного сложного эфира, кислоты или нитрила 25 с двойной связью, например, MMA в проходящем потоке.

Целевые загрязняющие примеси

Было обнаружено, что настоящее изобретение является особенно полезным при регенерации смол, которые применялись для удаления одной или нескольких органических целевых загрязняющих примесей из жидкого ненасыщенного соединения 30 с двойной связью, где упомянутое удаление приводит к дезактивации смолы. Было обнаружено, что подходящие целевые органические загрязняющие примеси включают ненасыщенные органические соединения, например C₁-C₂₀ углеводороды, необязательно содержащие один или несколько гетероатомов (азот, кислород, серу). Предпочтительным семейством целевых загрязняющих примесей являются необязательно замещенные 35 C₄-C₂₀ диены. Было установлено, что настоящее изобретение особенно хорошо подходит для регенерации смол, которые были дезактивированы такими диенами. Подходящими замещенными диенами, которые могут рассматриваться в качестве целевых загрязняющих примесей в настоящем изобретении, являются C₀₋₆ моно-тетра алкил 40 C₄-C₁₂ диены, например C₄-C₈ диены, например, моно или диалкил гексадиены. Было обнаружено, что примеры таких диенов включают, не ограничиваясь этим, любые из перечисленных: 2-метил-1,5-гексадиен; транс 2-метил-2,4-гексадиен; цис 2-метил-2,4-гексадиен; 2-метил-3,5-гексадиен; 2-метил-1,3-гексадиен; 2,5-диметил-1,3-гексадиен и 1,6-гептадиен, в частности транс 2-метил-2,4-гексадиен и цис 2-метил-2,4-гексадиен.

45 Кроме того, целевые загрязняющие примеси можно также выбрать из необязательно замещенных C₆-C₁₄ триенов. Примеры триенов включают, не ограничиваясь любыми из перечисленных: гептатриен, циклогептатриен.

Было обнаружено, что настоящее изобретение особенно эффективно для

дезактивированных смол, которые были дезактивированы после контакта с C_4 - C_{20} диенами или C_6 - C_{20} триенами с одним или несколькими замещенными, предпочтительно алкилом, более предпочтительно C_{1-6} алкилом, внутренними енильными атомами углерода, или дизамещенными, предпочтительно алкилами, более предпочтительно C_{1-6} алкилами, концевыми енильными атомами углерода, где эти енильные атомы углерода способны образовывать третичные карбокатионы.

Другие загрязнения, которые можно удалять при практическом применении настоящего изобретения, как правило, включают также необязательно замещенные 10 ненасыщенные альдегиды и кетоны. Примеры таких альдегидов или кетонов включают соединения формулы $R'C=OR''$, где R' может означать водород, необязательно замещенный алкил, алкенил или арил, более предпочтительно C_{1-6} алкил, C_{1-6} алкенил или арил, и R'' может являться необязательно замещенным алкилом, алкенилом или арилом, более предпочтительно C_{1-6} алкилом, C_{1-6} алкенилом или фенилом.

15 Другие подходящие целевые загрязняющие примеси включают: дивинилкетон, этиловинилкетон, этилизопропенилкетон, 3-метилен-1-гексен-4-он, метакролеин, изобутанол и пентенали, например 3-пентеналь.

Еще одной группой целевых загрязняющих примесей, которые могут дезактивировать смолу, являются соединения, образующие изобутиральдегид. Источником 20 изобутиральдегида может являться сам изобутиральдегид или соединение, генерирующее изобутиральдегид при действии ионообменной смолы. Примеры таких соединений включают моно или ди-ацетали изобутиральдегида, с C_{1-C_6} разветвленными или неразветвленными спиртами, в частности 1,1-диметокси-2-метил пропан, а также 2-метилпропенол, который является изомером изобутиральдегида.

25 В настоящем описании термин «алкил», если не указано иное, означает C_1 - C_{10} , предпочтительно C_1 - C_4 алкил, и в число алкилов входят метильная, этильная, пропильная, бутильная, пентильная, гексильная и гептильная группы. Если не указано иное, алкильные группы, при наличии в них достаточного количества атомов углерода, 30 могут быть линейными или разветвленными (особенно предпочтительные разветвленные группы включают т-бутил и изопропил), насыщенными, циклическими, ациклическими или частично циклическими/ациклическими, являться незамещенными, замещенными или иметь на конце один или несколько заместителей, выбранных из галогена, циано, нитро, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, незамещенного или 35 замещенного арила, или незамещенного или замещенного гетероцикла (Het), где каждый из заместителей R^{19} - R^{30} независимо представляет собой водород, галоген, незамещенный или замещенный арил, или незамещенный или замещенный алкил, или, в случае R^{21} , галоген, нитро и циано, и/или в углеродную цепь могут быть включены один или 40 несколько (предпочтительно, менее 4) атомов углерода, серы, кремния или силано или дикарбокремниевые группы, или их комбинации.

45 Термин «Ar» или «арил» в настоящем описании включает пяти-десятичленные, предпочтительно пяти-восьмичленные карбоциклические ароматические или псевдоароматические группы, например, фенил, циклопентадиенильный и инденильный анионы и нафтил, причем эти группы могут являться незамещенными или могут быть замещены одним или несколькими заместителями, выбранными из незамещенных или замещенных арила, алкила (где сама эта группа может являться незамещенной или замещенной, или иметь концевые заместители, указанные в настоящей заявке), Het (где

сама эта группа может являться незамещенной или быть замещена или иметь концевые заместители, указанные в настоящей заявке), галогена, циано, нитро, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹ или C(O)SR³⁰, где каждый из заместителей R¹⁹-R³⁰ независимо 5 представляет собой водород, незамещенный или замещенный арил или алкил (где сама алкильная группа может являться незамещенной или замещенной, или иметь концевые заместители, указанные в настоящей заявке), или, в случае R²¹, галоген, нитро или циано.

Термин «алкенил» в настоящей заявке означает C₂-C₁₀ алкенил и включает

10 этенильную, пропенильную, бутенильную, пентенильную и гексенильную группы. Если не указано иное, алкенильные группы, при наличии достаточного количества атомов углерода, могут быть линейными или разветвленными, циклическими, ациклическими или частично циклическими/ациклическими, являться незамещенными, замещенными или иметь на конце один или несколько заместителей, выбранных из галогена, циано, 15 нитро, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹, C(O)SR³⁰, незамещенного или замещенного арила, или незамещенного или замещенного гетероцикла (Het), где заместители R¹⁹-R³⁰ соответствуют определениям, данным выше для алкила, и/или в углеродную цепь могут быть включены один или несколько (предпочтительно, менее 20 4) атомов углерода, серы, кремния или силано или диалкилкремниевые группы, или их комбинации.

Галогены, которыми могут быть замещены или могут заканчиваться перечисленные выше группы, включают фтор, хлор, бром и йод.

Термин «гетероцикл» («Het») в настоящей заявке включает четырех-

25 двенадцатичленные, предпочтительно четырех-десятичленные циклические системы, циклы которых включают один или несколько гетероатомов, выбранных из кислорода, серы и их комбинаций, и эти циклы не содержат, содержат одну или несколько двойных связей или могут иметь неароматический, частично ароматический или ароматический характер. Эти циклические системы могут быть моноциклическими, бициклическими 30 или конденсированными. Каждая «гетероциклическая» группа, упомянутая в настоящей заявке, может быть незамещенной или может быть замещена одним или несколькими заместителями, выбранными из галогена, циано, нитро, оксо, алкила (где сама алкильная группа может быть незамещенной, замещенной или нести концевые заместители, определенные в настоящей заявке), -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -SR²⁹ или 35 -C(O)SR³⁰, где каждый из заместителей R¹⁹-R³⁰ независимо представляет собой водород, незамещенный или замещенный арил или алкил (где сама алкильная группа может являться незамещенной или замещенной или иметь концевые заместители, указанные в настоящей заявке), или, в случае R²¹, галоген, нитро или циано. Так, например, термин 40 «гетероцикл» включает такие группы, как необязательно замещенный лактонил, фуранил и тиофенил. Заместители в гетероциклических группах могут находиться у атома углерода гетероцикла или, там, где это возможно, у одного или нескольких гетероатомов.

Термин «гетеро» в настоящей заявке означает кислород, серу или их комбинации.

Следует понимать, что способ по настоящему изобретению не является просто 45 промыванием необработанной смолы. Промывание необработанной смолы спиртом является относительно распространенным. Преимущество настоящего изобретения вытекает из неожиданной регенерации дезактивированной смолы при обработке алканолом или алканолом и карбоновой кислотой.

Предпочтительно, загрязненный ненасыщенный продукт с двойной связью по настоящему изобретению может быть получен любым подходящим способом, известным специалисту в данной области. Один из конкретных способов, для которого, как было установлено, настоящее изобретение является особенно выгодным, является конденсация 5 формальдегида с метилпропионатом с получением ММА. Было обнаружено, что настоящее изобретение подходит, в частности, для удаления загрязнений из жидкого ММА, полученного этим способом.

Предпочтительно, алканол или алканол и карбоновую кислоту вводят в смолу в форме регенерирующей жидкости. Общая мольная концентрация алканола в

10 регенерирующей жидкости составляет не менее 10 мольн.%, более типично не менее 30 мольн.%, чаще всего не менее 40 мольн.% и, в любом случае, предпочтительно до 100 мольн.%, более предпочтительно до 75 мольн.%, наиболее предпочтительно до 50 мольн.%. Например, подходящая регенерирующая жидкость может содержать 100 мольн.% алканола или до 50 мольн.% алканола или до 50 мольн.% карбоновой кислоты.

15 Общая мольная концентрация карбоновой кислоты в регенерирующей жидкости предпочтительно составляет до 70 мольн.%, более предпочтительно до 60 мольн.%, чаще всего до 40 мольн.% и, в любом случае, не менее 2,5 мольн.%, более предпочтительно не менее 5 мольн.% и наиболее предпочтительно не менее 10 мольн.%, в частности не менее 20 мольн.%. Другие компоненты не являются необходимыми, но 20 также могут присутствовать в качестве второстепенных компонентов. Например, в качестве второстепенного компонента в регенерирующей жидкости может присутствовать ненасыщенное соединение с двойной связью. Как правило, все прочие компоненты в совокупности присутствуют в количестве до 50 мольн.%, более типично до 40 мольн.%, чаще всего до 30 мольн.%, например, составляют 10-30 мольн.% 25 регенерирующей жидкости.

Предпочтительно, массовая процентная доля конкретного алканола (алканолов) в регенерирующей жидкости соответствует указанной выше мольной процентной доле и зависит от молекулярной массы того или иного компонента регенерирующей жидкости. В наиболее предпочтительном способе, где ММА является неочищенной жидкостью и 30 метанол и, необязательно, пропионовая кислота являются основными компонентами регенерирующей жидкости, количество метанола составляет не менее 5 масс.%, более типично не менее 15 масс.%, наиболее типично не менее 20 масс.% регенерирующей жидкости, и, в любом случае, содержание метанола в регенерирующей жидкости достигает 100 масс.%, более предпочтительно 40 масс.%, наиболее предпочтительно 35 35 30 масс.%. Например, подходящая регенерирующая жидкость может содержать 100% алканола (алканолов) или 25% алканола (алканолов) и 50% карбоновой кислоты (кислот). Концентрация пропионовой кислоты в регенерирующей жидкости составляет до 95 масс.%, более типично до 80 масс.%, наиболее типично до 60 масс.% и, в любом случае, при ее наличии, не менее 5 масс.%, более предпочтительно не менее 10 масс.% 40 и наиболее предпочтительно не менее 25 масс.%, в частности не менее 40 масс.%.

Как правило, подходящими алканолами для применения в настоящем изобретении являются C_1 - C_{12} , предпочтительно C_1 - C_{10} алифатические алканолы. Если не указано иное, алифатические алканолы, при наличии достаточного количества атомов углерода, могут быть линейными или разветвленными, насыщенными, ненасыщенными, 45 циклическими, ациклическими или частично циклическими/ациклическими, незамещенными, замещенными или замещенными по концу цепи одним или несколькими заместителями, выбранными из алкила, арила, Het, галогена, циано, нитро, OR^{19} , OC

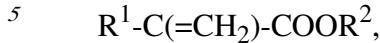
(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹ или C(O)SR³⁰, которые определены в настоящем описании. Весьма предпочтительными алканолами являются относительно полярные C₁-C₈ алканолы, такие как метанол, этанол, пропанол, изопропанол, изобутанол, т-бутиловый спирт, н-бутанол, фенол и хлоркаприловый спирт. Хотя наиболее предпочтительными являются моноалканолы, кроме них могут применяться полиалканолы, предпочтительно выбранные из двух-восьмиатомных спиртов, например диолы, триолы и тетраолы. Как правило, такие полиалканолы выбирают из 1,2-этандиола, 1,3-пропандиола, глицерина, 1,2,4-бутантриола, 2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиола, 1,2,6-тригидроксигексана, пентаэритрита и 1,1,1-три(гидроксиметил)этана. Особенно предпочтительными алканолами являются спирты, включающие C₁-C₄ алкил, такие как метанол и этанол. Наиболее предпочтительным алканолом является метанол. Во избежание неопределенности алканолы по настоящему изобретению являются неароматическими.

Карбоновые кислоты, которые подходят для применения в настоящем изобретении, выбраны из любых линейных или разветвленных C₂-C₁₂, более предпочтительно C₂-C₈, наиболее предпочтительно C₂-C₆ карбоновых кислот. Если не указано иное, в случае, когда кислота содержит достаточное количество атомов углерода, она может быть алифатической или ароматической, частично ароматической/алифатической, линейной или разветвленной, насыщенной, ненасыщенной, циклической, ациклической или частично циклической/ациклической, незамещенной, замещенной или замещенной по концу цепи одним или несколькими заместителями, независимо выбранными из числа заместителей, определенных выше для алканолов. По меньшей мере одну карбоновую кислоту или каждую из карбоновых кислот наиболее предпочтительно выбирают из любых разветвленных или неразветвленных C₂-C₄ карбоновых кислот. Примеры подходящих насыщенных карбоновых кислот включают, не ограничиваясь этим, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, бутановую кислоту и изомасляную кислоту. В предпочтительном варианте осуществления пропионовую или изомасляную кислоту также применяют в способе регенерации. Примеры подходящих ненасыщенных карбоновых кислот включают метакриловую кислоту и акриловую кислоту. В некоторых вариантах осуществления может быть полезно применение смеси карбоновых кислот, выбранных из указанных выше соединений. Особенно предпочтительной комбинацией карбоновых кислот является комбинация ненасыщенной карбоновой кислоты и насыщенной карбоновой кислоты. Подходящее мольное соотношение ненасыщенной карбоновой кислоты к насыщенной составляет от 1:4 до 4:1. Особенно подходящей смесью является смесь пропионовой кислоты и метакриловой кислоты. Предпочтительно, в смеси алканола с карбоновой кислотой может легко протекать реакция, ведущая к образованию эфира кислоты. Например, в смеси метанола и пропионовой кислоты могла бы протекать реакция, ведущая к образованию метилпропионата. Таким образом, помимо регенерации слоя кислотной ионообменной смолы, алканол и карбоновая кислота взаимодействуют с образованием полезного побочного продукта, например метилпропионата, в случае метанола и пропионовой кислоты.

Преимущественно, при очистке ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью, получаемых при реакции подходящего источника метиленового фрагмента, например формальдегида, или соединения, выделяющего формальдегид в присутствии катализатора, с эфиром карбоновой кислоты, можно выбрать регенерирующую смолу, алканол и карбоновую кислоту таким образом, чтобы они образовывали указанный

эфир карбоновой кислоты, и, следовательно, его можно было бы возвращать в производственный цикл в качестве реагента.

Ненасыщенная кислота или эфир с двойной связью предпочтительно представлены следующей формулой:



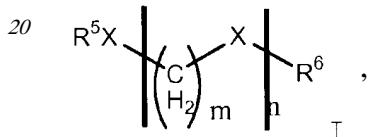
где каждый из заместителей R^1 и R^2 независимо представляет собой водород или алкильную группу, включающую от 1 до 12, более предпочтительно от 1 до 8, наиболее предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

10 Ненасыщенный нитрил с двойной связью предпочтительно представлен следующей формулой:



где R^1 соответствует данному выше определению для ненасыщенной кислоты или 15 эфира с двойной связью.

Подходящий способ получения ненасыщенных кислот и эфиров с двойной связью включает взаимодействие алкановой кислоты или эфира формулы $R^1-CH_2-COOR^3$ с подходящим источником метилена или этилена приведенной ниже формулы I:



где R^5 и R^6 независимо выбраны из углеводородных радикалов C_1-C_{12} ,

25 предпочтительно C_1-C_{12} алкила, алкенила или арила, которые соответствуют данным выше определениям, или H , более предпочтительно C_1-C_{10} алкила или H , наиболее предпочтительно C_1-C_6 алкила или H , в частности, метила или H ;

Х означает О или S, предпочтительно О;

30 п означает целое число от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 10, более предпочтительно от 1 до 5, в частности, от 1 до 3; и

т принимает значения 1 или 2, предпочтительно 1;

в присутствии подходящего катализатора и необязательно в присутствии алканола, 35 где R^1 соответствует определению, данному выше для ненасыщенных кислот или эфиров с двойной связью, и R^3 также может независимо представлять собой водород или алкильную группу с 1-12, более предпочтительно с 1-8, наиболее предпочтительно с 1-4 атомами углерода.

40 В особенно предпочтительном варианте осуществления соединение формулы I получают из формальдегида в присутствии метанола и/или воды. В этом случае соединение формулы I может считаться подходящим источником формальдегида.

Во избежание неопределенности подходящий источник формальдегида включает любую находящуюся в равновесии композицию, которая может служить источником формальдегида. Примеры таких источников, не ограничиваясь перечисленными, 45 включают метилаль (1,1-диметоксиметан), полиоксиметилены $-(CH_2-O)_i-$, где $i=1-100$, формалин (смесь формальдегида, метанола, воды) и другие равновесные композиции, например смесь формальдегида, метанола и метилпропионата.

Как правило, полиоксиметилены представляют собой высшие формали

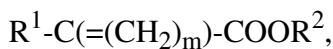
формальдегида и метанола $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ («формаль-i»), где i принимает значения от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 5, в частности, 1-3, или другие полиоксиметилены с по меньшей мере одной концевой группой, не являющейся метилом. Поэтому источником формальдегида может являться также полиоксиметилен формулы $\text{R}^{31}\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{R}^{32}$, где R^{31} и R^{32} могут являться одинаковыми или различными группами, и по меньшей мере одна из них выбрана из $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ алкильных групп, например, $\text{R}^{31} =$ изобутил и $\text{R}^{32} =$ метил.

Предпочтительно, подходящий источник формальдегида выбран из 1,1-диметоксиметана, высших формалей формальдегида и метанола, $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$, где $i=2$, формалина или смеси, включающей формальдегид, метанол и метилпропионат.

Под термином «формалин» предпочтительно подразумевается смесь формальдегид:метанол:вода в соотношении 25-65%:0,01-25%:25-70% по массе. Более предпочтительно, под термином «формалин» подразумевается смесь формальдегид:метанол:вода в соотношении 30-60%:0,03-20%:35-60% по массе. Наиболее предпочтительно, под термином «формалин» подразумевается смесь формальдегид:метанол:вода в соотношении 35-55%:0,05-18%:42-53% по массе.

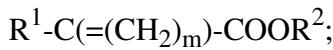
Смесь, включающая формальдегид, метанол и метилпропионат, предпочтительно содержит менее 5 масс.% воды. Более предпочтительно, смесь, включающая формальдегид, метанол и метилпропионат, содержит менее 1 масс.% воды. Наиболее предпочтительно, смесь, включающая формальдегид, метанол и метилпропионат, содержит от 0,1 до 0,5 масс.% воды.

Таким образом, согласно еще одному аспекту настоящего изобретения, разработан способ получения и очистки ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью следующей формулы:



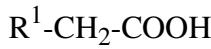
где R^1 и R^2 соответствуют данному выше определению для ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью; и m принимает значения 1 или 2; причем этот способ включает стадии:

а) взаимодействия алкановой кислоты или эфира формулы $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-COOR}^3$, где R^3 и R^1 соответствуют данному выше определению, с источником метилена или этилена формулы I, и необязательно в присутствии алканола, с получением загрязненной ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью формулы:



б) очистки загрязненного продукта стадии а) за счет контакта с кислотной ионообменной смолой до тех пор, пока эта ионообменная смола не будет хотя бы частично дезактивирована; и

в) обработки этой хотя бы частично дезактивированной ионообменной смолы алканолом формулы R^4OH , где R^4 является алкильной группой, включающей 1-12, более предпочтительно 1-8, наиболее предпочтительно 1-4 атома углерода, и карбоновой кислотой формулы:



с целью регенерации кислотной ионообменной смолы и получения в качестве побочного продукта сложного эфира формулы:

$R^1\text{-CH}_2\text{-COOR}^4$;

д) необязательного гидролиза сложного эфира, полученного на стадии с), с получением кислоты формулы:

$R^1\text{-CH}_2\text{-COOH}$;

е) возвращения указанного сложного эфира или кислоты стадии с) или кислоты стадии д) в качестве реагента на стадию а) при условии, что если эфир стадии с) возвращен в цикл, R^4 и R^3 являются одинаковыми алкильными группами.

10 Предпочтительно, в случае сложноэфирного продукта R^4 , R^3 и R^2 являются одинаковыми алкильными группами.

Кроме того, изобретение охватывает применение стадии с) описанного выше способа для регенерации дезактивированного слоя смолы.

Подходящие кислоты формулы $R^1\text{-CH}_2\text{-COOH}$ или алканолы формулы $R^4\text{OH}$

15 включают перечисленные выше по тексту соединения, относящиеся к первому аспекту настоящего изобретения.

Предпочтительно, ненасыщенную кислоту или эфир с двойной связью выбирают из метакриловой кислоты, акриловой кислоты, метилметакрилата, этилакрилата или бутилакрилата, более предпочтительно это соединение представляет собой

20 ненасыщенный эфир с двойной связью, наиболее предпочтительно метилметакрилат.

Соответственно, предпочтительный сложный эфир формулы $R^1\text{-CH}_2\text{-COOR}^2$

представляет собой метилпропионат, и, следовательно, предпочтительным алканолом и карбоновой кислотой являются метанол и пропионовая кислота. Однако следует 25 понимать, что при производстве других ненасыщенных кислот или эфиров с двойной связью предпочтительные алканолы или кислоты будут другими. Например, при производстве бутил- или этилакрилата предпочтительными регенерирующими агентами могли бы являться бутанол и этанол соответственно в сочетании с этановой кислотой.

Побочными продуктами реакции на стадии а) описанного выше способа может

30 являться кислота формулы:

$R^1\text{-CH}_2\text{-COOH}$

или

$R^1\text{-C}=(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$.

35 Эти соединения образуются путем гидролиза соответствующих алкиловых эфиров.

Преимущественно, при взаимодействии этих кислот с алканолом формулы $R^4\text{OH}$ их можно возвратить в производственный цикл в качестве реагента и продукта соответственно.

40 Температуры и давления, применяемые для регенерационной обработки кислотной ионообменной смолы по настоящему изобретению, предпочтительно находятся в диапазоне 20-120°C, чаще в диапазоне 30-80°C, наиболее типично 40-70°C. Как правило, регенерация происходит при действии регенерирующей жидкости, проходящей под влиянием силы тяжести через практически вертикальную колонку. Однако в изобретении предусмотрено и применение потока, проходящего под давлением. Подходящие рабочие 45 давления для регенерации могут находиться в диапазоне $1\times 10^5\text{-}10^6\text{ H}\cdot\text{m}^{-2}$, $1,1\times 10^5\text{-}5\times 10^5\text{ H}\cdot\text{m}^{-2}$, $1,5\times 10^5\text{-}4\times 10^5\text{ H}\cdot\text{m}^{-2}$.

Все элементы изобретения, содержащиеся в настоящем описании, могут быть

скомбинированы с любым из описанных выше аспектов и в любой комбинации.

Ниже по тексту настоящее изобретение будет проиллюстрировано следующими примерами и рисунками, где:

фиг.1 представляет собой график зависимости общего содержания диенов на выходе

5 в зависимости от количества метанола на выходе на слое смолы, обработанной по настоящему изобретению.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Образец сульфокислотной ионообменной смолы Lewatit K2431 объемом 250 мл

10 промывали метанолом и затем MMA, причем промывание привело к уменьшению объема до 200 мл. Над этой смолой при 60°C пропускали поток жидкого неочищенного MMA, содержащего гидрохинон (HQ) в количестве 100 частей на млн в качестве стабилизатора, при скорости потока примерно 500 мл/ч. Основными примесями в этом потоке жидкости являлись цис- и транс-2-метил-2,4-гексадиены в общем количестве

15 примерно 80 частей на млн. Этот поток поддерживали в течение 41 дня, после чего степень превращения указанных диенов в тяжелые побочные продукты упала до 70%. После этого прекращали пропускание загрязненного MMA и через слой смолы пропускали 1,2 кг метанола со скоростью 50 г/ч. Возобновляли пропускание потока загрязненного MMA, и степень превращения диенов возрастала до 100% и сохранялась

20 на этом уровне в течение последующих 5 дней. В течение следующих 15 дней степень превращения вновь упала до 70%. Пропускание потока прекращали и через слой смолы осуществляли рециркуляцию 2,1 кг метанола со скоростью потока 250 г/ч в течение 20 часов. После этого вновь осуществляли пропускание потока неочищенного MMA, и степень превращения диенов вновь вернулась на уровень 100% и сохранялась на этом

25 уровне в течение 3 дней.

В том же эксперименте в неочищенный MMA вводили предшественников изобутиральдегида в форме 2-метилпропенола и 2,2'-диметоксипропана и сам изобутиральдегид. Содержание этих трех компонентов в слое смолы в течение двух дней перед обработкой метанолом и через 42 дня составляло примерно 48% от 30 содержания в поступающем потоке. В течение двух дней после обработки метанолом содержание указанных примесей в исходящем потоке падало до 15% от содержания в поступающем потоке. Содержание изобутиральдегидных компонентов до и после обработки в режиме рециркуляции понизилось с 45% до 15%.

Пример 2

35 После периодической обработки слоя смолы Lewatit 2431 метанолом, когда наступала ее значительная дезактивация в результате продолжительного воздействия загрязненного MMA, возобновляли подачу неочищенного MMA, содержащего 80 частей на млн цис- и транс-2-метил-2,4-гексадиена. Исходная степень превращения диенов была низкой, но она улучшалась со временем. Концентрация диенов на выходе из слоя смолы 40 понижалась вместе с понижением концентрации метанола, как показано на фиг.1 и в таблице 1:

Таблица 1

Содержание метанола на выходе из слоя смолы (частей на млн)	Содержание диенов на выходе из слоя смолы (частей на млн)
8651	69
8414	72
5521	34
5326	42
4552	24
4210	19

3739	17
3059	9
2591	5

Таким образом, с понижением уровня метанола улучшается способность к удалению 5 диенов.

Пример 3 (сравнительный)

1000 мл смолы Lewatit K2431 (691,1 г), смоченной водой, дважды промывали 2,5 масс.% раствором HQ в метаноле, после чего два раза дополнительно промывали 2,5 масс.% раствором HQ в MMA. Полученную смолу применяли для очистки 500 г/час 10 загрязненного MMA при 55°C в течение 80 дней, и за это время степень удаления диенов упала до 54%. Затем смолу делили на 9 примерно равных по массе сегментов.

Исследование свойств отдельных сегментов показало, что сегменты 1 и 2 из фронтальной части слоя были неактивны при удалении диенов, тогда как сегменты, расположенные в глубине слоя, осуществляли ограниченную конверсию части диенов, наблюдавшуюся 15 для всего слоя в целом. Сегменты 1 и 2 использовали для дальнейших исследований, направленных на определение количества смолистых веществ, которые можно было выделить из аликвот дезактивированной смолы при обработке композицией растворителей переменного состава.

В каждом тесте в 100 мл круглодонной колбе к 3 г сухих гранул смолы добавляли 20 20 г тестируемого растворителя. Колбу нагревали на водяной бане до 60°C в течение 30 минут, периодически встряхивая. Результаты показаны в таблице 2.

Таблица 2

Доля метилпропионата/MMA (масс.%)	Масса остатка, экстрагированного из 3 г смолы (мг)	мг смолистых загрязнений/г ионообменной смолы
0/100	83,8	27,9
0,2/99,8	62,6	20,9
1/99	91,1	30,4
5/95	84,5	28,2
10/90	131	43,7
20/80	112,4	37,5
100/0	206,4	68,8

Таким образом, MeP (метилпропионат) является значительно лучшим растворителем, чем MMA.

Пример 4

10 мл образцы 2 сегмента из примера 3 высушивали от остатков жидкого MMA.

35 Испытывали три композиции растворителей: метанол, метанол:MeP 50:50 и MeP, с целью установить, какой из растворителей извлекает наибольшее количество смолистых загрязнений за одинаковое время. В каждом эксперименте к 10 мл ионообменной смолы, промытой декантацией, добавляли 14 мл растворителя, получая смесь общим объемом 20 мл, и затем всю эту смесь осторожно переносили в 25 мл круглодонную колбу. Затем 40 всю смесь нагревали до кипения с обратным холодильником в течение 2 часов, причем через 0, 15, 30, 60 и 120 минут отбирали образцы раствора объемом 2 мл. Каждый 2 мл образец взвешивали и оставляли для испарения растворителя, после чего взвешивали повторно, получая массу смолистых загрязнений на грамм растворителя.

Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

	Метилпропионат	Метанол	Метилпропионат/метанол 50:50 масс.%
Время (минуты)	Кол-во растворенных загрязнений (масс.%)	Кол-во растворенных загрязнений (масс.%)	Кол-во растворенных загрязнений (масс.%)

0	0,00	0,00	0,00
15	2,17	13,90	8,99
30	2,95	12,57	9,36
60	4,41	12,44	9,44
90			9,92
120	5,55	18,49	
342			10,76

Метанол извлекает наибольшее количество смолистых загрязнений, следующей по эффективности является смесь 50:50 метанол/МеР, и МеР оказался наименее эффективным.

Пример 5

20 мл образец кислотной ионообменной смолы Lewatit 2621, взятый из большего по объему 750 мл слоя смолы, который применялся для очистки загрязненного MMA в течение 30 дней при величине потока загрязненного MMA 550 г/час при 55°C, обрабатывали 232 г пропионовой кислоты при скорости потока 2 г/мин в 50 мл стеклянной колонке в течение 2 ч при 25°C. Выходящий из колонки раствор имел светло-желтый цвет. Этот эксперимент повторяли, заменяя пропионовую кислоту в качестве растворителя метанолом, причем выходящий поток имел коричневый цвет средней интенсивности.

Эксперимент повторяли с использованием смеси 2:1 по массе пропионовой кислоты и метанола, и выходящий из колонки элюат оказался темно-коричневым, становясь светлее в процессе обработки.

По ходу обработки смесью пропионовая кислота/метанол в примере 5 отбирали образцы, взвешивали их и оставляли испаряться для определения массового % смолистых загрязнений в каждом из них. Кроме того, регистрировали поглощение при 460 нм для каждого образца с целью установления взаимозависимости его цвета и количества присутствующих смолистых загрязнений.

Таблица 4

Время (минуты)	Суммарная масса прошедшего растворителя (г)	Растворенные смолистые загрязнения (масс.%)	Поглощение при 460 нм
0	0	0	0
30	10,06	0,511	0,5178
60	39,37	0,362	0,4221
90	82,50	0,145	0,1027
120	120,04	0,067	0,0634
180	159,61	0,047	0,0482
240	253,53	0,036	0,0323
300	368,74	0,011	0,0027
360	486,41	0,008	0,0009

Поглощение при 460 нм прямо пропорционально количеству смолистых загрязнений в образце, демонстрируя, что окраска является хорошим критерием количества смолистых загрязнений в растворе.

Три эксперимента по извлечению смолистых загрязнений, выполненные в данном примере, продемонстрировали, что пропионовая кислота существенно менее эффективна в качестве растворителя по сравнению с метанолом, в то время как смеси метанола и пропионовой кислоты более эффективны, чем метанол.

Пример 6

Слой кислотной ионообменной смолы Lewatit K2431 объемом 750 мл использовали для обработки загрязненного MMA в количестве 500 г/ч при 55°C в течение 30 дней. В течение этого времени смолу один раз, по прошествии 18 дней, в течение 6 часов

обрабатывали 2,5 л/ч метанола при 25°C, затем чистым MMA в объеме, равном примерно трем объемам слоя смолы, при расходе 180 мл/час и температуре 25°C, до тех пор, пока содержание метанола в растворе на выходе реактора не падало ниже 3000 частей на млн. После этого возобновляли подачу неочищенного MMA и

- 5 продолжали ее в течение 27 дней, пока содержание диенов в выходящем из слоя смолы потоке не становилось выше 20 частей на млн. В этот момент осуществляли эксперименты по обработке смолы, методика которых подробно описана ниже. Смолу высушивали, выгружали из колонки и переносили в 2 литровую круглодонную колбу с механической мешалкой. В колбу добавляли растворители и содержимое колбы 10 перемешивали при 25°C в течение 12-72 часов. Через определенные интервалы отбирали образцы жидкости и выпаривали их для определения содержания смолистых загрязнений. В конце каждого эксперимента жидкость осторожно отделяли от ионообменной смолы фильтрованием, используя большую воронку Бюхнера. Взвешивали отфильтрованный растворитель и смоченную растворителем смолу. Затем смолу помещали обратно в 15 колбу и добавляли свежий растворитель для следующего эксперимента.

Таблица 4

№ эксперимента	Растворитель	Количество (мл)	Длительность обработки (ч)	Масса удаленных смолистых загрязнений (г)	Скорость удаления загрязнений (г/ч)
20	1 Метанол	350	16,5	10,85	0,66
	2 Метанол	700	23,5	11,75	0,50
	3 Метанол	700	69,5	3	0,04
	4 Метанол+ метилпропионат 1:1	700	25	1,2	0,05
25	5 Метанол	700	43	2,4	0,06
	6 Метанол+вода 1:1	700	23	0	0,00
	7 Метанол+ пропионовая кислота 1:2	700	17,5	11,9	0,68
	8 Метанол+ пропионовая кислота 1:2	700	20	4,7	0,24
30	9 Метанол+ пропионовая кислота 1:2	700	23,5	3	0,13
	10 Метанол+ пропионовая кислота 1:2	700	23,5	1	0,04

Поскольку слой ионообменной смолы подвергается обработке, можно было бы ожидать, что скорость удаления смолистых загрязнений будет уменьшаться. Это очевидно в случае метанола в экспериментах 1-3. Смеси метилпропионат:метанол и вода:метанол являются относительно малоэффективными. Но смеси метанол:

- 35 пропионовая кислота 1:2 являются очень эффективными при удалении смолистых загрязнений, которые не способен удалить метанол.

Пример 7

Слой ионообменной смолы Lewatit K2431 объемом 750 мл использовали в течение 165 дней при 55°C для очистки загрязненного MMA при скорости потока 500 г/ч. За 40 это время смолу обрабатывали метанолом три раза. После последней обработки смолу использовали для очистки загрязненного MMA в течение 15 дней. Затем смолу обрабатывали потоком метанола 10 мл/час при 50°C. Обработку продолжали до тех пор, пока смолистые загрязнения практически переставали выходить из слоя смолы, и элюирующий растворитель становился практически бесцветным. Этот этап обработки занял 290 часов. Затем растворитель заменили на смесь 66,6 масс.% пропионовой кислоты:33,3 масс.% метанола и продолжили обработку при комнатной температуре. После начального периода, за время которого находящийся в слое смолы метанол был замещен смесью пропионовая кислота:метанол, цвет элюата изменился с бледного

соломенно-желтого до очень темного коричневого, указывая на то, что из слоя ионообменной смолы элюировано некоторое дополнительное количество смолистых загрязнений. В таблице 5 показан профиль экстракции смолистых загрязнений в зависимости от времени по результатам двух экспериментов.

5

Таблица 5

Время (ч)	Растворитель	Температура обработки (°C)	Общая масса удаленных загрязнений (г)	Скорость удаления загрязнений (мг/ч)
20	Метанол	50	10,1	505
40	Метанол	50	12,7	130
60	Метанол	50	15,7	150
80	Метанол	50	17,1	70
100	Метанол	50	17,8	35
150	Метанол	50	19,1	26
200	Метанол	50	19,9	16
250	Метанол	50	20,4	10

15

290	Метанол	50	20,7	8
300	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	20	20,8	10
350	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	20	24,1	66
400	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	20	27,6	70
450	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	20	29,2	32
500	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	20	30,4	24
550	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	20	30,8	8
580	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	20	31,95	2
590	Пропионовая кислота:метанол 2:1 масс.	50	31,2	25

20

25

Скорость удаления смолистых загрязнений увеличивалась от менее 10 мг/час в конце обработки метанолом при 50°C до 70 мг/час после введения 2:1 масс. смеси пропионовая кислота:метанол при 20°C за счет удаления дополнительных 50% остаточных загрязнений, которые не удавалось удалить действием чистого метанола. В течение нескольких последних часов температуру повышали до 50°C, при этом наблюдалось значительное возрастание скорости удаления смолистых загрязнений.

Пример 8

35

40

Слой ионообменной смолы Lewatit K2621 объемом 750 мл использовали в течение 15,5 дней при температуре 50°C для очистки загрязненного MMA при скорости потока 560 г/ч. За это время было удалено в общей сложности 12,7 г транс- и цис-2-метил-2,4-гексадиена и 8,7 г изобутиральдегида, после чего имела место дезактивация смолы. Затем слой регенерировали обработкой 7×1 л метанола при 50°C. После этого смолу применяли для еще 6 циклов очистки MMA, каждый раз до дезактивации смолы, после чего ее регенерировали обработкой либо метанолом, либо смесью метанола и пропионовой кислоты. В таблице 9 приведено сравнение способности смолы удалять диены и изобутиральдегид после каждой процедуры регенерации.

45

Таблица 6

Цикл	Число дней очистки MMA	Растворитель для регенерации перед очисткой	Масса диенов, удаленных за цикл (г)	Масса изобутирала, удаленного за цикл (г)
1	15,5	не применялся	12,7	8,7
2	10,5	7×1 л метанола	11,3	14,1
3	8,5	3,6 л метанола	12,0	10,4

Средн.	11,4		12,0	11,1
4	8,6	проп.к-та и метанол 2:1 масс.	17,3	24,1
5	23,2	этерификационная смесь ¹	19,3	9,9
6	14,5	этерификационная смесь ¹	16,4	16,0
7	15,9	этерификационная смесь ¹	17,9	12,0
Средн.	15,6		17,7	15,5

Приблизительно 0,2% воды, 25% метанола, 47% пропионовой кислоты, 6% метилметакрилата, 3% метакриловой кислоты, 8% изомеров метил-2,5-диметил-4-пентеноата и 11% других тяжелых соединений, с преобладанием метиловых эфиров комплекса алифатических кислот.

После регенерации слоя смолы обработкой смесями пропионовой кислоты (РА) и

- 10 метанола слой смолы приобретал способность удалять в среднем на 40-45% больше диенов и изобутираля, чем после обработки чистым метанолом. В циклах 5-7 было обнаружено, что все еще можно было осуществить этерификацию потока побочного продукта, содержащего значительные количества пропионовой кислоты и метанола, при использовании слоя дезактивированной смолы. Таким образом было установлено,
- 15 что выгодно применять слой дезактивированной смолы для возвращения в этот поток пропионовой кислоты в форме метилпропионата, который можно повторно ввести в цикл как реагент для получения метилметакрилата. Еще одним преимуществом регенерации слоя смолы с применением этого потока является возможность избежать организации необязательных потоков обработки и удалять из производственного цикла
- 20 смолистые загрязнения в виде части уже существующего потока тяжелых побочных продуктов.

Пример 9

Этерификационную смесь, имеющую приблизительный состав 0,2% воды, 25% метанола, 47% пропионовой кислоты, 6% метилметакрилата, 3% метакриловой кислоты, 25 8% изомеров метил-2,5-диметил-4-пентеноата и 11% других тяжелых соединений, преимущественно метиловых эфиров комплекса алифатических кислот, подавали со скоростью 100 г/час при 50°C на слой сульфокислотной ионообменной смолы Lewatit 2431 объемом 750 мл, который перед этим применяли для очистки загрязненного MMA при расходе потока 500 г/час и температуре 55°C, и активность которого уменьшилась 30 до такой степени, что содержание диенов в потоке после слоя ионообменной смолы превышало 20 частей на млн. Поток, выходящий из первоначально дезактивированной ионообменной смолы, имел приблизительный состав: 9% воды, 10% метанола, 45% метилпропионата, 11% пропионовой кислоты, 8% метилметакрилата, 2% метакриловой кислоты, 5% изомеров метил-2,5-диметил-4-пентеноата и 10% других тяжелых 35 соединений. Таким образом, использованная смола превращала более 75% пропионовой кислоты в метилпропионат и воду.

Определяли массу смолистых продуктов, выделяемых из потока, выходящего из слоя ионообменной смолы, оставляя раствор упариваться досуха, с последующим взвешиванием нелетучих компонентов. Зависимость извлечения смолистых продуктов 40 от времени показана в таблице 7.

Таблица 7				
Время (ч)	Растворитель	Темп. обработки	Общая масса удаленных смол. загрязнений (г)	Скорость удаления загрязнений (мг/ч)
20	Этерификационная смесь	50	9,6	480
40	Этерификационная смесь	50	15,8	310
60	Этерификационная смесь	50	19,6	190
80	Этерификационная смесь	50	21,1	75
100	Этерификационная смесь	50	22,1	50
150	Этерификационная смесь	50	23,7	32

200	Этерификационная смесь	50	24,4	14
250	Этерификационная смесь	50	24,9	10
290	Этерификационная смесь	50	25	3

Общее количество удаленных смолистых загрязнений и скорость их удаления

5 превосходят скорость удаления смолистых загрязнений из эквивалентного образца ионообменной смолы по данным таблицы 5. Дополнительное преимущество реализации способа, в котором применяется смесь для обработки из примера 9, над способом примера 7 заключается в том, что имеющийся в элюате продукт, полученный в 10 результате взаимодействия на слое смолы, может быть возвращен в производственный цикл.

По истечении 290 часов, во время которых слой ионообменной смолы подвергался очистке, а также катализировал этерификацию в потоке неочищенной пропионовой кислоты, слой обрабатывали чистым MMA до тех пор, пока содержание метанола в исходящем из слоя потоке MMA не падало ниже 3000 частей на млн. После этого 15 ионообменную смолу вновь применяли для очистки потока загрязненного MMA при расходе 500 г/час и при 55°C. Было обнаружено, что срок жизни слоя ионообменной смолы, до тех пор, пока содержание диенов в исходящем потоке не превысило 20 частей на млн, при использовании смеси, содержащей метанол и пропионовую кислоту, увеличивался на 35% по сравнению с регенерацией смолы чистым метанолом.

20 **Пример 10**

Два сорта кислотной ионообменной смолы марки Lewatit применяли для очистки загрязненного метилметакрилата, содержащего примеси диенов, до тех пор, пока содержание диенов в исходящем из слоя смолы потоке не превысило 20 частей на млн. После этого в обоих случаях смолу на первом этапе обрабатывали метанолом до тех 25 пор, пока метанольный раствор не становился практически бесцветным. После этого смолу обрабатывали чистым MMA до тех пор, пока содержание метанола в потоке MMA не падало ниже 3000 частей на млн. Время, затраченное на достижение указанного результата, показано в приведенной ниже таблице.

30 Таблица 8

Смола	Время до <3000 частей на млн метанола (часы)
K2431	103
K2621	48

Сравнение физических свойств двух исследованных сортов ионообменной смолы приведено в таблице 9.

35

Таблица 9

	K2431	K2621
Плотность (г/см ³)	1,15	1,15
Площадь поверхности (м ² /г)	25	33
40 Объем пор (см ³ /г)	0,35	0,45
Диаметр пор (нм)	40	41
Содержание воды на г влажной смолы (%)	60-65	57-63

Наиболее значительное различие между этими двумя сортами ионообменной смолы заключается в объеме пор, который у смолы K2621 почти на 30% выше, чем у смолы K2431. Это различие служит объяснением значительно более быстрого элюирования метанола из кислотной ионообменной смолы K2621.

Обращаем внимание на все статьи и документы, связанные с настоящей заявкой, которые поданы одновременно с настоящей заявкой или раньше нее и которые открыты

для публичного изучения совместно с настоящим описанием, причем содержание всех указанных статей и документов включено в настоящую заявку с помощью ссылки.

Все элементы изобретения, раскрытые в настоящем описании (включая все пункты приложенной формулы изобретения, реферат и чертежи), и/или все стадии любых 5 раскрытых методик или способов могут сочетаться в любой комбинации, за исключением комбинаций, в которых по меньшей мере некоторые из этих элементов и/или стадий являются взаимоисключающими.

Каждый из элементов изобретения, раскрытых в настоящем описании (включая все 10 пункты приложенной формулы изобретения, реферат и чертежи), может быть заменен альтернативным элементом, служащим той же эквивалентной или сходной цели, если в явном виде не указано иное. Таким образом, если явно не указано иное, каждый раскрытый элемент изобретения является лишь примером целой группы эквивалентных 15 или родственных элементов.

Настоящее изобретение не ограничено деталями описанных выше вариантов 20 осуществления. Изобретение охватывает любые новые детали или любые новые комбинации элементов, раскрытых в настоящем изобретении (включая все пункты приложенной формулы изобретения, реферат и чертежи), или любые новые детали или любые новые комбинации стадий любой методики или способа, раскрытые в данном описании.

Формула изобретения

1. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы, которая была хотя бы 25 частично дезактивирована в результате контакта с загрязненной ненасыщенной кислотой или эфиром с двойной связью, содержащими целевые загрязняющие примеси, где указанная смола применялась для удаления одной или нескольких целевых загрязняющих примесей из загрязненного ненасыщенного жидкого продукта с двойной связью, где указанное удаление приводит к дезактивации смолы,

включающий стадию:

введения в контакт хотя бы частично дезактивированной смолы с C₁-C₁₂

30 алифатическим алканолом для повышения активности смолы, где подходящие целевые загрязняющие примеси выбраны из группы, состоящей из: необязательно замещенных C₄-C₂₀ диенов; необязательно замещенных C₆-C₂₀ триенов; необязательно замещенных 35 ненасыщенных альдегидов и кетонов; дивинилкетона, этилвинилкетона, этилизопропенилкетона, 3-метилен-1-гексен-4-она, метакролеина и изобутанола; пентеналей; и источников изобутиральдегида.

2. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы, которая была хотя бы 40 частично дезактивирована в результате контакта с загрязненной ненасыщенной кислотой, эфиром или нитрилом с двойной связью, содержащими целевые загрязняющие примеси, где указанная смола применялась для удаления одной или нескольких целевых загрязняющих примесей из загрязненного ненасыщенного жидкого продукта с двойной связью, где указанное удаление приводит к дезактивации смолы, включающий стадии:

введения в контакт хотя бы частично дезактивированной смолы с C₁-C₁₂

алифатическим алканолом и карбоновой кислотой для повышения активности смолы, где подходящие целевые загрязняющие примеси выбраны из группы, состоящей из: 45 необязательно замещенных C₄-C₂₀ диенов; необязательно замещенных C₆-C₂₀ триенов; необязательно замещенных ненасыщенных альдегидов и кетонов; дивинилкетона, этилвинилкетона, этилизопропенилкетона, 3-метилен-1-гексен-4-она, метакролеина и изобутанола; пентеналей; и источников изобутиральдегида.

3. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по п.1 или 2, где кислотная ионообменная смола находится в форме уложенного слоя смолы.

4. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по любому из пп.1-2, где слой смолы регенерируют способом по настоящему изобретению по меньшей мере на 5 10%.

5. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по любому из пп.1-2, где объем алканола или алканола и карбоновой кислоты является таким, что он вызывает по существу регенерацию дезактивированной смолы и в значительной степени удаляет накопившиеся загрязнения.

10. 6. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по п.1, где в способе регенерации применяется также по меньшей мере одна карбоновая кислота.

7. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по п.2, где карбоновую кислоту добавляют вместе с алканолом либо отдельно от него.

15. 8. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по любому из пп.1-2, где загрязненный ненасыщенный продукт с двойной связью по настоящему изобретению синтезируют конденсацией формальдегида с метилпропионатом с получением ММА.

9. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по любому из пп.1-2, где алканол или алканол и карбоновую кислоту вводят в смолу в форме регенерирующей жидкости.

20. 10. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по п.9, где мольная концентрация алканола в регенерирующей жидкости составляет по меньшей мере 10 мольн.%.

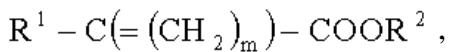
25. 11. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по п.9, где мольная концентрация карбоновой кислоты в регенерирующей жидкости составляет по меньшей мере 2,5 мольн.%.

12. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по любому из пп.1-2, где загрязненную ненасыщенную кислоту или эфир с двойной связью получают при взаимодействии подходящего источника метиленового фрагмента с эфиром карбоновой кислоты в присутствии катализатора, и где спирт и карбоновую кислоту, которые 30 применяются для регенерации смолы, выбирают таким образом, чтобы они взаимодействовали с образованием указанного эфира карбоновой кислоты и, таким образом, могли бы быть возвращены в производственный цикл в качестве исходного реагента.

13. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по любому из пп.1-2, где 35 загрязненную ненасыщенную кислоту или эфир с двойной связью получают взаимодействием подходящего источника формальдегида с эфиром карбоновой кислоты в присутствии катализатора.

14. Способ регенерации кислотной ионообменной смолы по любому из пп.1-2, где кислотной ионообменной смолой является сульфокислотная ионообменная смола.

40. 15. Способ получения и очистки ненасыщенной карбоновой кислоты или эфира с двойной связью приведенной ниже формулы:

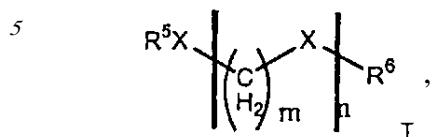


где каждый из заместителей R^1 и R^2 независимо является водородом или алкильной 45 группой, содержащей 1-12 атомов углерода; и m принимает значение 1;

где указанный способ включает стадии:

а) взаимодействия алкановой кислоты или эфира формулы $R^1-CH_2-COOR^3$, где R^1 соответствует данному выше определению для ненасыщенной кислоты или эфира с

двойной связью, и R^3 независимо представляет собой водород или алкильную группу, содержащую 1-12 атомов углерода, с источником метиlena или этилена формулы I, необязательно в присутствии подходящего катализатора,



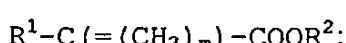
10 где R^5 и R^6 независимо выбраны из C_1-C_{12} углеводородов или H ;

X означает атом O или S ;

п является целым числом от 1 до 100; и

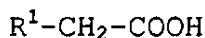
м принимает значение 1;

и необязательно в присутствии алканола с получением загрязненной ненасыщенной кислоты или эфира с двойной связью формулы:

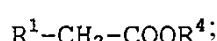


b) очистки загрязненного продукта стадии а) за счет контакта с кислотной ионообменной смолой до тех пор, пока эта ионообменная смола не будет хотя бы частично дезактивирована; и

20 c) обработки этой хотя бы частично дезактивированной ионообменной смолы алканолом формулы R^4OH , где R^4 является алкильной группой, включающей 1-12 атомов углерода, и карбоновой кислотой формулы:

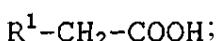


для регенерации кислотной ионообменной смолы и получения в качестве побочного продукта сложного эфира формулы:



d) необязательного гидролиза сложного эфира, полученного на стадии с), с

35 получением кислоты формулы:



e) возвращения указанного сложного эфира или кислоты стадии с) или кислоты стадии d) в качестве реагента на стадию а) при условии, что если эфир стадии с)

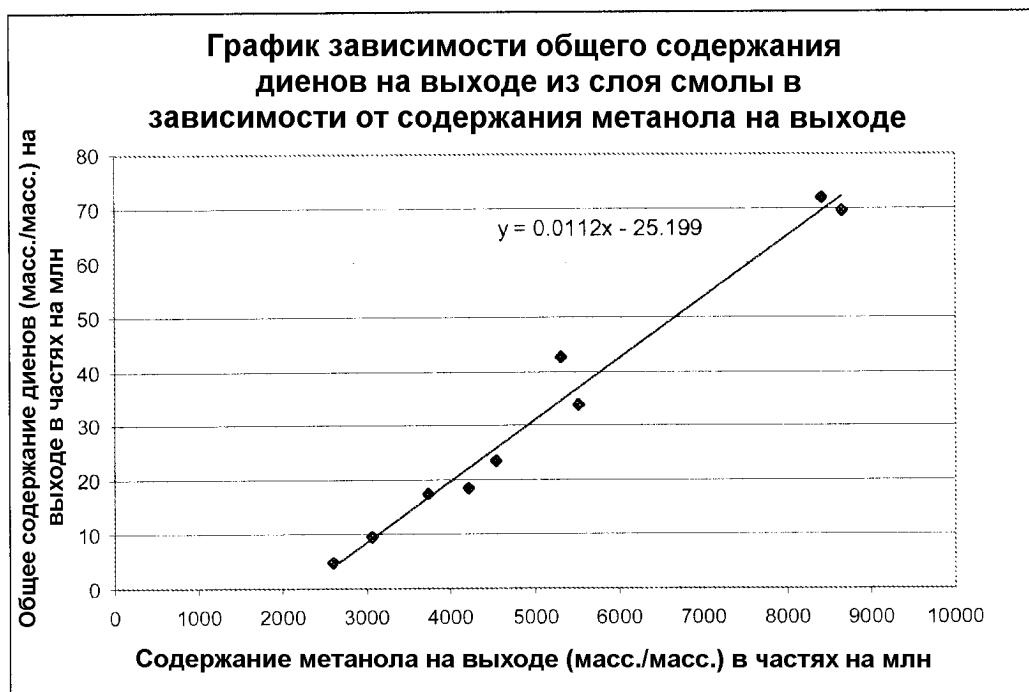
35 рециркулирован, R^4 и R^3 являются одинаковыми алкильными группами.

16. Применение стадии с) способа по п.15 для регенерации слоя дезактивированной смолы.

17. Кислотная ионообменная смола, регенерированная способом по любому из пп.1-15.

40

45



Фиг. 1