

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 797**

51 Int. Cl.:

B01J 49/00 (2007.01)
C07C 67/343 (2006.01)
C07C 51/353 (2006.01)
C07C 51/47 (2006.01)
C07C 67/56 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2010 E 22168597 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 4049754**

54 Título: **Proceso para el tratamiento de una resina de intercambio iónico**

30 Prioridad:

27.03.2009 GB 0905257

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2024

73 Titular/es:

**MITSUBISHI CHEMICAL UK LIMITED (100.0%)
Cassel Works, New Road
Billingham TS23 1LE, GB**

72 Inventor/es:

MORRIS, TREVOR HUW

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 980 797 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para el tratamiento de una resina de intercambio iónico

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica, implicando dicho proceso el tratamiento de una resina de intercambio iónico, la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida desactivada.

10 La solicitud de patente pendiente no publicada GB0823075.7 demuestra que una resina de intercambio iónico ácida puede utilizarse para eliminar impurezas de una corriente de MMA impuro y que la actividad del lecho de resina disminuye después de algunos días, pero se puede mantener durante periodos prolongados mediante inclusión de formaldehído en la corriente de alimentación ya sea como formaldehído libre o en una forma que libere formaldehído en presencia de la resina de intercambio iónico ácida.

La patente japonesa abierta 58-183641, la solicitud de patente japonesa 63-127952 y la patente US 4,625,059 se refieren a la purificación de MMA utilizando resinas de intercambio iónico. Ninguna de estas publicaciones proporciona una enseñanza sobre la degradación de la actividad de la resina o cómo reactivar una resina desactivada.

15 El uso de resinas de intercambio iónico ácidas para la esterificación de ácido acrílico y metacrílico para formar ésteres es conocido en la técnica. Un ejemplo es el documento US3037052, que describe la metodología general para el uso de resinas de intercambio iónico para la esterificación de ácidos insaturados con olefinas.

20 El documento US 4733004 enseña que la esterificación utilizando metanol como disolvente en exceso por encima de una relación estequiométrica respecto al ácido ayuda a prevenir la formación de polímeros en un lecho fluidizado de resina de intercambio iónico.

Sin embargo, el estado de la técnica no proporciona una enseñanza sobre la reactivación de resinas que hayan perdido la actividad durante la esterificación de ácidos insaturados o durante la purificación de ácidos o ésteres insaturados.

25 El documento US 4, 237, 303 se refiere a la eliminación de oxazol a partir de acrilonitrilo utilizando una resina de intercambio iónico ácida. El documento enseña que la resina se puede regenerar utilizando H₂SO₄ 1N, agua desionizada y vapor. Aunque también se muestra la regeneración con metanol, la eficacia mostrada para la regeneración con metanol es significativamente inferior a la de agua o H₂SO₄ y es más de 30 veces más pobre que la de vapor bajo las mismas condiciones.

30 El documento WO2008/078769 se refiere a un proceso para la producción de éster alquílico inferior de ácido graso que puede utilizarse como material de partida para un tensioactivo y un combustible sustituto de petróleo ligero.

35 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que una resina de intercambio iónico se puede reactivar casi a su actividad inicial mediante tratamiento de una resina desactivada con una mezcla de un alcohol y un ácido carboxílico y que su proceso de reactivación se puede llevar a cabo muchas veces con pérdida reducida o nula de la actividad del lecho de resina. De este modo, la vida útil del lecho de resina se puede prolongar de un periodo de pocos días a muchos meses. Esta ampliación de vida del lecho de resina es especialmente ventajosa en procesos continuos o semicontinuos.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso como se define en la reivindicación 1.

40 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida que se ha desactivado al menos parcialmente por contacto con un ácido, éster o nitrilo con insaturación etilénica impuro, que contiene impurezas objetivo, que comprende los pasos de: puesta en contacto de la resina desactivada al menos parcialmente con al menos un alcohol alifático C₁-C₁₂ y al menos un ácido carboxílico para aumentar de este modo la actividad del mismo.

45 El contacto de alcohol y ácido con la resina desactivada también da lugar a la producción del correspondiente éster de alcohol y ácido. Por lo tanto, es ventajoso utilizar dicho éster en la producción del ácido o éster con insaturación etilénica impuro antes de la purificación del último para permitir de este modo el uso del éster del paso de reactivación en un proceso continuo. En consecuencia, el alcohol y el éster se seleccionan preferiblemente de modo que reaccionen para formar un éster en presencia de dicha resina, reaccionando dicho éster con una fuente de formaldehído para formar dicho ácido o éster con insaturación etilénica impuro.

50 En consecuencia, la invención se refiere a un proceso de tratamiento de resina en dos pasos, en donde la resina se utiliza para eliminar impurezas de una primera corriente de alimentación en un primer paso de purificación hasta desactivarse y después se reactiva la resina mediante una segunda corriente de alimentación en un paso de reactivación separado. Por lo tanto, las composiciones de la primera y segunda corrientes de alimentación son necesariamente distintas y diferentes. Ventajosamente, el producto del paso de reactivación que utiliza la segunda

corriente de alimentación se puede reciclar como un reactivo de éster en la producción de la primera corriente de alimentación, donde la primera corriente de alimentación es produce a partir de tal éster y otros reactivos.

RESINA

5 La resina de intercambio iónico acídica puede ser fuerte o débilmente acídica, pero es fuertemente acídica de modo preferente. Preferentemente, la resina de intercambio iónico acídica es una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico.

10 La resina de intercambio acídica puede ser un gel o una resina macrorreticular. Preferentemente, la resina de ácido sulfónico comprende una resina fuertemente acídica, macroporosa, basada en polímero. Más preferentemente, la resina de ácido sulfónico comprende una resina de poliestireno reticulado en forma de perlas esféricas con un tamaño de perla de 0,4 a 1,64 mm, con entre 0,5 y 3,0 equivalentes por litro de grupos ácido sulfónico (preferentemente entre 0,7 y 2,5) con una estructura de poros grandes con diámetro de poro medio entre 15 nm y 90 nm (preferentemente entre 20 nm y 70 nm), área superficial entre 15 m²g⁻¹ y 100 m²g⁻¹ (preferentemente entre 20 m²g⁻¹ y 80 m²g⁻¹) y un volumen de poro medido mediante la extensión de retención de agua por unidad de resina húmeda de entre 30 y 80 % (preferentemente 40-70 %). Preferentemente, la resina de intercambio iónico acídica es una resina macrorreticular.

REACTIVACIÓN

20 Preferentemente, la resina de intercambio iónico acídica está en forma de un lecho de resina empaquetado. Por lo tanto, el alcohol o el alcohol y el ácido carboxílico se ponen en contacto normalmente con la resina desactivada haciendo pasar a través del lecho un volumen de alcohol o alcohol y ácido carboxílico suficiente para reactivar al menos parcialmente el lecho de resina.

25 Normalmente, el lecho de resina está reactivado al menos un 10 % mediante el proceso de la invención, más normalmente está reactivado al menos 40 %, del modo más normal está reactivado al menos 70 %. Es especialmente normal encontrar que el contacto con el alcohol o más especialmente alcohol y ácido carboxílico ocasionan que la resina se reactive en más de un 90 % o incluso una reactivación de más de un 95 % no es inusual. En consecuencia, la invención se extiende a la reactivación sustancialmente completa de la resina desactivada.

30 Se entenderá que el volumen de alcohol y ácido carboxílico es tal que ocasionará que el lecho desactivado se reactive suficientemente y que se eliminen suficientemente las impurezas acumuladas. Normalmente, se hace pasar a través del lecho de resina al menos 1 volumen de lecho de alcohol y ácido carboxílico, más normalmente al menos 2 volúmenes de lecho, del modo más normal al menos 3 volúmenes de lecho.

35 En el proceso de reactivación también está presente al menos un ácido carboxílico. El ácido carboxílico se puede añadir junto con el alcohol o se puede añadir por separado. Preferentemente, se premezcla con el alcohol antes del contacto con la resina desactivada. Normalmente, el ácido carboxílico y el alcohol son completamente miscibles y están íntimamente mezclados antes del contacto con la resina desactivada. El ácido y el alcohol reaccionan en la superficie de la resina para producir el correspondiente éster y agua. Normalmente, en un proceso continuo o semicontinuo, el al menos un ácido carboxílico ya está disponible como un subproducto de la producción de ácido, éster o nitrilo con insaturación etilénica. Normalmente, el al menos un ácido carboxílico se añade a la corriente de reactivación en un proceso continuo o semicontinuo para formar parte de una corriente de reactivación líquida combinada. Se debe entender que el ácido carboxílico, ya sea producido o no como un subproducto en la producción de ácido, éster o nitrilo con insaturación etilénica impuro, no estará presente generalmente en el producto con insaturación etilénica impuro que desactiva la resina.

40 Normalmente, en el caso de un éster con insaturación etilénica impuro, no está presente ningún ácido carboxílico en el producto de desactivación. Esto es indeseable debido a una posible reacción de transesterificación competitiva entre el ácido carboxílico y el producto de éster impuro. En consecuencia, cualquier ácido carboxílico producido como subproducto en la producción de un éster con insaturación etilénica se eliminará preferentemente del producto impuro antes de su contacto con la resina. Por lo tanto, el ácido carboxílico se puede introducir en la resina con fines de reactivación. Para los fines de la definición precisa, en el anterior caso, en el éster con insaturación etilénica impuro hay menos de un 1 % p/p de ácido carboxílico antes del contacto con la resina, más preferentemente menos de 0,5 % p/p, del modo más preferente menos de 0,1 % p/p.

50 DESACTIVACIÓN

55 En un proceso continuo, tras un periodo adecuado que podría ser, por ejemplo, de 1 o 2 semanas o 1 o 2 meses, la eficacia de una resina ácida se puede haber reducido a menos de un 20 % de su eficacia cuando está fresca. Esto se refiere frecuentemente a una resina "desactivada". Preferentemente, se entiende por resina desactivada al menos parcialmente una resina que ha reducido su capacidad de reaccionar con una o más impurezas objetivo en un producto impuro que se ha puesto en contacto con la resina, por una exposición prolongada a contaminantes de resina y/o impurezas objetivo. Si la resina está en forma de un lecho de resina, el producto impuro y el tratamiento de reactivación estarán en forma de corrientes de alimentación que se hacen pasar a través del lecho.

Preferentemente, una resina desactivada al menos parcialmente tiene menos de un 99,9 % de eficacia (rendimiento de conversión de impurezas objetivo) en comparación con su eficacia cuando está completamente activada. Preferentemente, una resina desactivada al menos parcialmente tiene menos de un 99 % de eficacia en comparación con su eficacia cuando está completamente activada, más normalmente menos de un 95 % de eficacia, del modo más normal menos de un 90 % de eficacia, especialmente menos de un 85 % de eficacia. Por ejemplo, normalmente, la resina desactivada al menos parcialmente tiene menos de un 80 % de eficacia, por ejemplo un 70 %, 60 % o 50 % de eficacia al reaccionar con al menos un compuesto objetivo en comparación con su eficacia cuando está completamente activada y lista para uso.

Se entiende por completamente activada una resina fresca que se ha activado según el procedimiento recomendado por el fabricante, por ejemplo una resina que se ha lavado con 1-5, preferentemente 3 volúmenes de lecho de alcohol, por ejemplo metanol, seguido de 1-3, preferentemente 2 volúmenes de una corriente de éster, ácido o nitrilo con insaturación etilénica puro, por ejemplo MMA.

Impurezas objetivo

Se ha descubierto que la invención es especialmente útil en la reactivación de resinas que se han utilizado para tratar una o más impurezas orgánicas objetivo en el líquido con insaturación etilénica impuro cuyo tratamiento ha dado lugar a la desactivación de la resina. Se ha descubierto que las impurezas orgánicas objetivo adecuadas incluyen compuestos orgánicos insaturados, por ejemplo hidrocarburos C₁ a C₂₀ que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre). Una familia preferente de impurezas objetivo son los dienos C₄-C₂₀ opcionalmente sustituidos. Se ha descubierto que la invención es especialmente útil para resinas que se han desactivado por tales dienos. Dienos sustituidos útiles que se pueden utilizar como impurezas objetivo en la presente invención son dienos C₀₋₆ de mono-tetraalquilo C₄-C₁₂, como dienos C₄-C₈, por ejemplo mono- o dialquilhexadienos. Se ha descubierto que los ejemplos de estos incluyen, entre otros, cualquiera de los siguientes: 2-metil-1,5-hexadieno; trans-2-metil-2,4-hexadieno; cis-2-metil-2,4-hexadieno; 2-metil-3,5-hexadieno; 2-metil-1,3-hexadieno; 2,5-dimetil-1,3-hexadieno y 1,6-heptadieno, especialmente trans-2-metil-2,4-hexadieno y cis-2-metil-2,4-hexadieno.

Además, las impurezas objetivo también se pueden seleccionar a partir de trienos C₆-C₁₄. Los ejemplos de trienos incluyen, entre otros, cualquiera de los siguientes: heptatrienos, cicloheptatrieno.

Se ha descubierto que la invención es especialmente eficiente para resinas desactivadas que se han desactivado tras contacto con dienos C₄-C₂₀ o trienos C₆-C₂₀ con uno o más carbonos de enilo internos sustituidos, preferentemente sustituidos con alquilo, más preferentemente con alquilo C₁₋₆, o carbonos de enilo terminales disustituidos, preferentemente sustituidos con alquilo, más preferentemente con alquilo C₁₋₆, cuyos carbonos de enilo pueden formar, por lo tanto, carbocationes terciarios.

Otras impurezas que se pueden haber eliminado mediante la práctica de la presente invención también comprenden normalmente aldehídos y cetonas insaturados, de manera opcional sustituidos. Los ejemplos de tales compuestos de aldehído o cetona incluyen R'C=OR", en donde R' puede ser hidrógeno, alquilo, alquenilo o arilo opcionalmente sustituido, más preferentemente alquilo C₁₋₆, alquenilo C₁₋₆ o arilo, y R" puede ser alquilo, alquenilo o arilo opcionalmente sustituido, más preferentemente alquilo C₁₋₆, alquenilo C₁₋₆ o fenilo.

Otras impurezas objetivo adecuadas incluyen: divinilcetona, etilvinilcetona, etilisopropenilcetona, 3-metilen-1-hexen-4-ona, metacroleína, isobutanol y pentenales como 3-pental.

Otra impureza objetivo que puede desactivar la resina es una fuente de isobutiraldehído. La fuente de isobutiraldehído puede ser el propio isobutiraldehído o un compuesto que genere isobutiraldehído al exponerse a la resina de intercambio iónico. Los ejemplos de tales compuestos incluyen los mono- o diacetales de isobutiraldehído con un alcohol C₁ a C₆ ramificado o no ramificado, en especial 1,1-dimetoxi-2-metilpropano, así como 2-metilpropenol, que es un isómero de isobutiraldehído.

El término "alquilo" cuando se utiliza en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, significa alquilo C₁ a C₁₀, preferentemente C₁ a C₄, e incluye grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y heptilo. A menos que se indique lo contrario, si hay un número suficiente de átomos de carbono, los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados (los grupos ramificados preferentes especialmente incluyen t-butilo e isopropilo), ser saturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no sustituidos, sustituidos o estar terminados por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹, C(O)SR³⁰, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en donde R¹⁹ a R³⁰ representan en cada caso independientemente hidrógeno, halo, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido o, en el caso de R²¹, halo, nitro y ciano y/o estar interrumpidos por uno o más (preferentemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos.

El término "Ar" o "arilo" cuando se utiliza en el presente documento incluye grupos carbocíclicos aromáticos o pseudoaromáticos de cinco a diez miembros, preferentemente de cinco a ocho miembros, como aniones fenilo, ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, cuyos grupos pueden ser no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de arilo, alquilo no sustituido o sustituido (pudiendo el propio grupo ser no sustituido o sustituido

o estar terminado como se define en el presente documento), Het (pudiendo el propio grupo ser no sustituido o sustituido o estar terminado como se define en el presente documento), halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹ o C(O)SR³⁰, en donde R¹⁹ a R³⁰ representan en cada caso independientemente hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo (pudiendo el propio grupo alquilo ser no sustituido o sustituido o estar terminado como se define en el presente documento) o, en el caso de R²¹, halo, nitro o ciano.

El término "alqueno" cuando se utiliza en el presente documento significa alqueno C₂ a C₁₀ e incluye grupos etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo y hexenilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alqueno, si hay un número suficiente de átomos de carbono, pueden ser lineales o ramificados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no sustituidos, sustituidos o estar terminados por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹, C(O)SR³⁰, arilo no sustituido o sustituido o Het no sustituido o sustituido, en donde R¹⁹ a R³⁰ se definen como para alquilo anteriormente, y/o estar interrumpidos por uno o más (preferentemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

Los grupos Halo con los que pueden estar sustituidos o terminados los grupos mencionados anteriormente incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

El término "Het" cuando se utiliza en el presente documento incluye sistemas de anillo de cuatro a doce miembros, preferentemente de cuatro a diez miembros, cuyo anillo contiene uno o más heteroátomos seleccionados a partir de oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y cuyo anillo no contiene o contiene uno o más dobles enlaces y puede ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o completamente aromático. Los sistemas de anillo pueden ser monocíclicos, bicíclicos o fusionados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento puede ser no sustituido o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (pudiendo el propio grupo alquilo ser no sustituido o sustituido o estar terminado como se define en el presente documento) -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -SR²⁹ o -C(O)SR³⁰, en donde R¹⁹ a R³⁰ representan en cada caso independientemente hidrógeno, arilo o alquilo no sustituido o sustituido (pudiendo el propio grupo alquilo ser no sustituido o sustituido o estar terminado como se define en el presente documento) o, en el caso de R²¹, halo, nitro o ciano. El término "Het" incluye, por lo tanto, grupos como lactonilo, furanilo y tioenilo opcionalmente sustituido. La sustitución en Het puede estar en el átomo de carbono o el anillo Het o, en su caso, en uno o más de los heteroátomos.

El término "hetero" como se menciona en el presente documento significa oxígeno, azufre o mezclas de los mismos.

Se entenderá que el proceso de la presente invención no es el mismo que el lavado de una resina no tratada. El lavado de una resina no tratada con un alcohol es relativamente habitual. La ventaja de la presente invención surge de la sorprendente reactivación de una resina desactivada mediante tratamiento con alcohol o alcohol y ácido carboxílico.

Preferentemente, el producto con insaturación etilénica de la presente invención se puede producir mediante cualquier proceso adecuado conocido por los expertos en la materia. Un proceso particular para el cual se ha descubierto que la invención puede ser especialmente ventajosa es la condensación de formaldehído con propionato de metilo para producir MMA. Se ha descubierto que la presente invención es especialmente ventajosa en la eliminación de impurezas a partir de MMA líquido producido por tal proceso.

Preferentemente, el alcohol y el ácido carboxílico se introducen en la resina en forma de un líquido de reactivación. La concentración molar de alcohol total en el líquido de reactivación es al menos un 10 % en moles, más normalmente al menos un 30 % en moles, del modo más normal al menos un 40 % en moles y, en cualquier caso, preferentemente hasta un 100 % en moles, más preferentemente hasta un 75 % en moles, más preferentemente hasta un 50 % en moles. Por ejemplo, un líquido de reactivación adecuado puede ser, por ejemplo, un 100 % en moles de alcohol o hasta un 50 % en moles de alcohol y hasta un 50 % de ácido carboxílico. La concentración molar de ácido carboxílico total en el líquido de reactivación es preferentemente hasta un 70 % en moles, más preferentemente hasta un 60 % en moles, más normalmente hasta un 40 % en moles y, en cualquier caso, al menos un 2,5 % en moles, más preferentemente al menos un 5 % en moles y del modo más preferente al menos un 10 % en moles, especialmente al menos un 20 % en moles. Otros componentes no son necesarios pero también pueden estar presentes como componentes menores. Por ejemplo, el producto con insaturación etilénica puede estar presente como un componente menor del líquido de reactivación. Normalmente, estos otros componentes en combinación están presentes hasta en un 50 % en moles, más normalmente hasta un 40 % en moles, del modo más normal hasta un 30 % en moles, por ejemplo un 10-30 % en moles del líquido de reactivación.

Preferentemente, el porcentaje en peso del (de los) alcohol(es) especiales en el líquido de reactivación está en consonancia con los porcentajes en moles anteriores y depende de los pesos moleculares de los diversos componentes en el líquido de reactivación. En el proceso más preferente donde MMA es el líquido impuro y metanol y opcionalmente ácido propiónico son los componentes principales del líquido de reactivación, el metanol es al menos un 5 % p/p, más normalmente al menos un 15 % p/p, del modo más normal al menos un 20 % p/p del líquido de reactivación, y en cualquier caso hasta un 100 % p/p, más preferentemente hasta un 40 % p/p, del modo más preferente hasta un 30 % p/p de metanol en el líquido de reactivación. Por ejemplo, un líquido de reactivación adecuado puede ser, por ejemplo, un 100 % de alcohol(es) o un 25 % de alcohol(es) y un 50 % de ácido(s) carboxílico(s). La concentración de ácido propiónico en el líquido de reactivación es hasta un 95 % p/p, más normalmente hasta un 80

en presencia de un catalizador adecuado y opcionalmente en presencia de un alcohol; en donde R¹ es como se define para el anterior ácido o éster con insaturación etilénica y R³ puede ser también independientemente hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12, más preferentemente 1 a 8, del modo más preferente 1 a 4 átomos de carbono.

- 5 En una realización especialmente preferente, el compuesto de la Fórmula I se deriva de formaldehído en presencia de metanol y/o agua. En tal caso, el compuesto de la Fórmula I se puede definir como una fuente adecuada de formaldehído.

Para evitar dudas, una fuente adecuada de formaldehído incluye cualquier composición en equilibrio que pueda proporcionar una fuente de formaldehído. Los ejemplos de estas incluyen, entre otros, metilal (1,1-dimetoximetano), polioximetileno -(CH₂-O)_i, en donde i=1 a 100, formalina (formaldehído, metanol, agua) y otras composiciones de equilibrio como una mezcla de formaldehído, metanol y propionato de metilo.

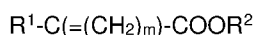
Normalmente, los polioximetilenos son formales de formaldehído y metanol superiores CH₃-O-(CH₂-O)_i-CH₃ ("formal-i"), en donde i=1 a 100, preferentemente 1-5, especialmente 1-3, u otros polioximetilenos con al menos un grupo terminal diferente a metilo. Por lo tanto, la fuente de formaldehído también puede ser un polioximetileno de la fórmula R³¹-O-(CH₂-O)_iR³², donde R³¹ y R³² pueden ser grupos iguales o diferentes y al menos uno se selecciona a partir de un grupo alquilo C₂-C₁₀, por ejemplo R³¹ = isobutilo y R³² = metilo.

Preferentemente, la fuente adecuada de formaldehído se selecciona a partir de 1,1-dimetoximetano, formales de formaldehído y metanol superiores, CH₃-O-(CH₂-O)_i-CH₃, donde i=2, formalina o una mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo.

20 Preferentemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído : metanol : agua en la relación 25 a 65 %: 0,01 a 25 %: 25 a 70 % en peso. Más preferentemente, se entiende por el término formalina una mezcla de formaldehído : metanol : agua en la relación 30 a 60 %: 0,03 a 20 %: 35 a 60 % en peso. Del modo más preferente, se entiende por el término formalina una mezcla de formaldehído : metanol : agua en la relación 35 a 55 %: 0,05 a 18 %: 42 a 53 % en peso.

25 Preferentemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos de un 5 % en peso de agua. Más preferentemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos de un 1 % en peso de agua. Del modo más preferente, la mezcla que comprende formaldehído y propionato de metilo contiene un 0,1 a un 0,5 % en peso de agua.

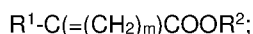
30 Por lo tanto, según la presente invención se proporciona un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica de la siguiente fórmula:



en donde R¹ y R² se definen del mismo modo que para el anterior ácido o éster con insaturación etilénica; y m es 1 o 2;

comprendiendo el proceso los pasos de

35 a) puesta en contacto de un ácido o éster alcanoico de la fórmula R¹-CH₂-COOR³, en donde R³ y R¹ son como se define ya anteriormente, con una fuente de metileno o etileno de la Fórmula I y opcionalmente en presencia de un alcohol para producir un ácido o éster con insaturación etilénica impuro de la fórmula:



40 b) purificación del producto impuro del paso a) mediante contacto con una resina de intercambio iónico ácida hasta que la resina de intercambio iónico se desactive al menos parcialmente; y

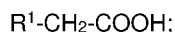
c) tratamiento de la resina de intercambio iónico desactivada al menos parcialmente con un alcohol de la fórmula R⁴OH, en donde R⁴ es un grupo alquilo con 1 a 12, más preferentemente 1 a 8, del modo más preferente 1 a 4 átomos de carbono, y un ácido carboxílico de la fórmula:



para reactivar de este modo la resina de intercambio iónico ácida y producir como subproducto un éster de la fórmula:



d) hidrólisis opcional del éster del paso c) para producir un ácido de la fórmula:



5

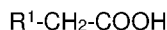
e) reciclaje de dicho éster o ácido del paso c) o ácido del paso d) como reactivo en el paso a) con la condición de que R^4 y R^3 sean el mismo grupo alquilo cuando se recicla el éster del paso c).

Preferentemente, en el caso de un producto de éster, R^4 , R^3 y R^2 son el mismo grupo alquilo.

10 Ácidos de la fórmula R^1-CH_2-COOH o alcoholes de la fórmula R^4OH adecuados incluyen aquellos enumerados anteriormente en relación con el primer aspecto de la presente invención.

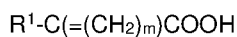
15 Preferentemente, el ácido o éster con insaturación etilénica se selecciona a partir de ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilato de metilo o acrilato de butilo, más preferentemente es un éster con insaturación etilénica, del modo más preferente metacrilato de metilo. En consecuencia, el éster de la fórmula $R^1-CH_2-COOR^2$ preferente es propionato de metilo y el alcohol o ácido carboxílico preferente es, por lo tanto, metanol y ácido propiónico. Sin embargo, se apreciará que en la producción de otros ácidos o ésteres con insaturación etilénica los alcoholes o ácidos preferentes sean diferentes. Por ejemplo, en la producción de acrilato de butilo o etilo, los agentes de reactivación preferentes serían butanol y etanol respectivamente con ácido etanoico.

Subproductos de la reacción en a) anterior pueden ser el ácido de la fórmula:



20

o



25 Estos compuestos se producen mediante la hidrólisis de los correspondientes ésteres de alquilo. Ventajosamente, mediante reacción de estos ácidos con un alcohol de la fórmula R^4OH , estos se pueden reciclar como reactivo y producto respectivamente.

30 Las temperaturas y las presiones para el tratamiento de reactivación de la resina de intercambio iónico ácida de la presente invención están preferentemente en el intervalo de 20-120 °C, más normalmente 30-80°C, del modo más normal 40-70°C. Normalmente, la reactivación tiene lugar al actuar el líquido de reactivación bajo gravedad en una columna sustancialmente vertical. Sin embargo, también está previsto el flujo de presión. Presiones de operación adecuadas para la reactivación pueden estar en el intervalo 1×10^5 - 10^6 Nm⁻², más normalmente $1,1 \times 10^5$ - 5×10^5 Nm⁻², del modo más normal $1,5 \times 10^5$ - 4×10^5 Nm⁻².

Todas las características contenidas en el presente documento se pueden combinar con cualquiera de los anteriores aspectos en cualquier combinación.

35 La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos y figuras en las que:

la Figura 1 es un diagrama de producción de dieno frente a producción de metanol en un lecho de resina tratado según la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 (no según la invención)

40 Se lavó una muestra de 250 ml de resina de intercambio iónico ácida Lewatit K2431 con metanol y después con MMA, ocasionando este lavado una reducción de volumen a 200 ml. Se hizo pasar una corriente líquida de MMA impuro que contenía 100 ppm de hidroquinona (HQ) como estabilizador sobre la resina a 60°C a una tasa de flujo de aproximadamente 500 ml/hr. Las impurezas principales en esta corriente de líquido eran alrededor de 80 ppm en suma de cis- y trans-2-metil-2,4-hexadieno. Este flujo se mantuvo durante 41 días después de los cuales la conversión de estos dienos a subproductos pesados había descendido a 70 %. A continuación se detuvo el flujo de MMA impuro y se hicieron pasar 1,2 kg de metanol a través del lecho de resina a 50 g/hora. Se reanudó el flujo de MMA impuro y la conversión de dienos aumentó a un 100 % y se mantuvo a este nivel durante 5 días más. En los siguientes 15 días, la conversión descendió de nuevo a un 70 %. Se detuvo el flujo y se recircularon 2,1 kg de metanol a través del lecho de resina a una tasa de flujo de 250 g/hora durante 20 horas. A continuación se reanudó el flujo de MMA impuro y la conversión de dienos revirtió a un 100 % y se mantuvo a este nivel durante 3 días.

50

En el mismo experimento, se incluyeron precursores de isobutiraldehído en el MMA impuro en forma de 2-metilpropenol y 2,2'-dimetoxipropano e isobutiraldehído. Los niveles de estos tres componentes que salían de los lechos de resina en los dos días anteriores al tratamiento con metanol y después de 42 días eran alrededor de un 48 % de los niveles de entrada. En los dos días siguientes al tratamiento de metanol, el nivel de salida descendió a un 15 % del nivel de entrada. Los niveles de salida de componentes de isobutiraldehído antes y después del tratamiento de reciclaje descendieron de un 45 % a un 15 %.

Ejemplo 2 (no según la invención)

Después de tratamiento periódico de un lecho de resina Lewatit 2431 de 250 ml con metanol al haberse desactivado sustancialmente tras una exposición prolongada a MMA impuro, se reanudó la alimentación de MMA impuro que contenía 80 ppm de cis- y trans-2-metil-2,4-hexadieno. La conversión inicial de dienos era baja, pero mejoró con el tiempo. La concentración de dieno en la salida del lecho descendió a medida que la concentración de metanol descendió como se muestra en la Figura 1 y en la Tabla 1:

Metanol en la salida del lecho de resina/ppm	Nivel de dienos en la salida del lecho de resina/ppm
8651	69
8414	72
5521	34
5326	42
4552	24
4210	19
3739	17
3059	9
2591	5

Por lo tanto, a medida que desciende el nivel de metanol mejora la actividad de eliminación de dienos.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se lavaron 1000 ml resina Lewatit K2431 humedecida con agua (691,1 g) con 2,5 % en peso de HQ en metanol, seguido de dos lavados más con 2,5 % en peso de HQ en MMA. Se utilizó para purificar 500 g/hora de MMA impuro a 55°C durante un total de 80 días, tiempo en el cual la eliminación de dienos había descendido a un 54 %. La resina se descargó entonces en 9 segmentos de aproximadamente el mismo peso. Las pruebas de segmentos individuales mostraron que los segmentos 1 y 2 del frente del lecho eran inactivos para la eliminación de dienos, mientras que las secciones más traseras en el lecho eran responsables de la conversión limitada de dienos observada en el lecho general. Los segmentos 1 y 2 se utilizaron para otros estudios para determinar la cantidad de material alquitranado que se podría eliminar de alícuotas de la resina desactivada mediante tratamiento con una gama de composiciones de disolvente.

En cada prueba se añadieron 20 g de disolvente de prueba a 3 g de perlas de resina secas en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Se calentó el matraz a 60°C en un lecho de agua durante 30 minutos con agitación periódica. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Niveles de % en peso de propionato de metilo/MMA	Peso del residuo extraído a partir de 3 g de resina/mg	mg de alquitrán/g de resina
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

Por lo tanto, MeP es mucho mejor disolvente que MMA.

Ejemplo 4 (no según la invención)

5 Se escurrieron 10 ml de muestras del segmento 2 del Ejemplo 3 de MMA líquido residual. Se probaron tres composiciones de disolvente: metanol, metanol : MeP 50 : 50 y MeP con la intención de descubrir cual extrajo la mayor cantidad de alquitrán en el mismo tiempo. En cada experimento se añadieron 14 ml de disolvente a 10 ml de resina decantada para obtener 20 ml de mezcla total y después se transfirió cuidadosamente la mezcla completa a un matraz de fondo redondo de 25 ml. Se calentó la mezcla completa bajo reflujo durante un total de 2 horas con muestras de disolución de 2 ml recogidas después de 0, 15, 30, 60 y 120 minutos. Cada muestra de 2 ml se pesó y se dejó evaporar y después se pesó nuevamente para obtener el peso de alquitrán por g de disolvente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Propionato de metilo	Metanol	Propionato de metilo : metanol 50:50 % en peso
Tiempo (min)	% en peso de alquitrán disuelto	% en peso de alquitrán disuelto	% en peso de alquitrán disuelto
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

15 El metanol extrajo la mayor cantidad de alquitrán, siendo metanol/MeP 50 : 50 el siguiente más efectivo y MeP el menos efectivo.

Ejemplo 5

20 Una muestra de 20 ml de resina de intercambio iónico ácida Lewatit 2621 de un lecho más grande de 750 ml de resina, que se había utilizado para purificar MMA impuro durante 30 días a un flujo de 550 g/hora de MMA impuro a 55°C, se trató con 232 g de ácido propiónico a 2 g/min en un columna de vidrio de 50 ml a durante 2 horas a 25°C. La disolución de efuente era de color amarillo claro. Se repitió el experimento con metanol como disolvente en lugar de ácido propiónico y la disolución de efuente era marrón medio.

Se repitió el experimento con una mezcla 2:1 en peso de ácido propiónico y metanol y las aguas de lavado de efuente de la columna resultantes eran marrón oscuro, siendo más claras a medida que avanzaba el tratamiento.

25 Se recogieron muestras pesadas durante el tratamiento de ácido propiónico/metanol en el Ejemplo 5 a medida que el tratamiento avanzaba y se dejó evaporar para obtener el % en peso de alquitrán en cada una. También se midió la absorbancia a 460 nm para cada muestra para relacionar su color con la cantidad de alquitrán presente.

Tabla 4

Tiempo (min)	Masa acumulativa de tratamiento disolvente/g	% en peso de alquitrán disuelto	Absorbancia a 460 nm
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

Tiempo (min)	Masa acumulativa de tratamiento disolvente/g	% en peso de alquitrán disuelto	Absorbancia a 460 nm
360	486,41	0,008	0,0009

La absorbancia a 460 nm es directamente proporcional a la cantidad de alquitrán en la muestra, lo que demuestra que el color es una buena medida de la cantidad de alquitrán en la disolución.

5 Las tres extracciones llevadas a cabo en este ejemplo demuestran que el ácido propiónico es mucho menos efectivo como disolvente que el metanol, en donde las mezclas de metanol y ácido propiónico son más efectivas que metanol

Ejemplo 6

10 Se utilizó un lecho de 750 ml de resina de intercambio iónico acídica Lewatit K2431 para tratar 500 g/h de MMA impuro a 55°C durante 30 días. Durante este tiempo se trató la resina una vez, después de 18 días durante 6 horas a 2,5 litros de metanol/hora a 25°C, seguido de aproximadamente 3 volúmenes de lecho de MMA puro a 180 ml/hora y a 25°C hasta que el contenido en metanol de la disolución de la salida del reactor descendió a menos de 3000 ppm. Después se reanudó la alimentación de MMA impuro y se continuó durante 27 días hasta que el nivel de dienos en la corriente de salida del lecho de resina aumentó a más de 20 ppm. En este momento se continuó el proceso de tratamiento como se detalla a continuación. Después se escurrió y se descargó y se transfirió a un matraz de fondo redondo de 2 litros con un agitador mecánico. Se añadieron disolventes al matraz y se agitó el contenido del matraz a 25°C entre 15 12 y 72 horas. Se tomaron muestras de licor a intervalos y se evaporaron para determinar el contenido de alquitrán. Al final de cada tratamiento se filtró cuidadosamente el líquido de la resina utilizando un embudo Buchner. Se pesó el filtrado de disolvente, así como la resina húmeda. Después se devolvió la resina al matraz y se añadió el disolvente fresco para el siguiente tratamiento.

Tabla 4 (en donde los tratamientos 1-6 no son según la invención)

Tratamiento Nº	Disolvente	Cantidad /ml	Duración de tratamiento/h	Peso de alquitrán/g	Tasa de eliminación de alquitrán g/h
1	Metanol	350	16,5	10,85	0,66
2	Metanol	700	23,5	11,75	0,50
3	Metanol	700	69,5	3	0,04
4	Metanol + propionato de metilo 1:1	700	25	1,2	0,05
5	Metanol	700	43	2,4	0,06
6	Metanol + agua 1:1	700	23	0	0,00
7	Metanol + ácido propiónico 1:2	700	17,5	11,9	0,68
8	Metanol + ácido propiónico 1:2	700	20	4,7	0,24
9	Metanol + ácido propiónico 1:2	700	23,5	3	0,13
10	Metanol + ácido propiónico 1:2	700	23,5	1	0,04

20 A medida que se trata el lecho de resina sería de esperar que disminuyera la tasa de eliminación de alquitrán. Esto es evidente para metanol en tratamientos 1-3. Las mezclas propionato de metilo : metanol y agua : metanol son relativamente ineficaces. No obstante, la mezcla de metanol : ácido propiónico 1 : 2 es muy efectiva en la eliminación de alquitrán que el metanol no ha podido eliminar.

25 Ejemplo 7

30 Se utilizó un lecho de 750 ml de Lewatit K2431 durante 165 días a 55°C para purificar MMA impuro a una tasa de flujo de 500 g/h. Durante este tiempo se trató 3 veces con metanol. Después del último tratamiento se operó durante 15 días para purificar MMA impuro. Después se trató con un flujo de 10 ml/hora de metanol a 50°C. Esto continuó hasta que no salía prácticamente alquitrán del lecho y el disolvente eluyente era prácticamente incoloro. Esta parte del tratamiento duró 290 horas. El disolvente de tratamiento se cambió a 66,6 % en peso de ácido propiónico : 33,3 % en peso de metanol y se continuó con el tratamiento a temperatura ambiente. Después de un periodo inicial en el que se sustituyó el metanol en el lecho por la mezcla de ácido propiónico : propionato de metilo, el color del disolvente eluyente cambió de color pajizo muy claro a marrón muy oscuro, lo que indicaba que se había eluido del lecho algo más de

alquitrán. La Tabla 5 muestra el perfil de extracción de alquitrán a través de los dos tratamientos con el tiempo.

Tabla 5 (en donde los tratamientos solo con metanol no son según la invención)

Tiempo/h	Disolvente	Tra. De tratamiento/C	Peso de alquitrán acumulativo eliminado/g	Tasa de eliminación de alquitrán/mg/h
20	Metanol	50	10,1	505
40	Metanol	50	12,7	130
60	Metanol	50	15,7	150
80	Metanol	50	17,1	70
100	Metanol	50	17,8	35
150	Metanol	50	19,1	26
200	Metanol	50	19,9	16
250	Metanol	50	20,4	10
290	Metanol	50	20,7	8
300	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	20	20,8	10
350	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	20	24,1	66
400	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	20	27,6	70
450	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	20	29,2	32
500	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	20	30,4	24
550	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	20	30,8	8
580	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	20	31,95	2
590	ácido propiónico : metanol 2:1 p/p	50	31,2	25

- 5 La tasa de eliminación de alquitrán se acelera de menos de 10 mg por hora al final del tratamiento con metanol a 50°C a 70 mg por hora después de la introducción de la mezcla de ácido propiónico : metanol 2:1 p/p a 20°C eliminando un 50 % de residuos que no se habrían eliminado por el metanol únicamente. Durante las últimas pocas horas, la temperatura se elevó a 50°C; se observó una gran tasa de aumento en la eliminación de alquitrán.

Ejemplo 8

- 10 Se utilizó un lecho de 750 ml de Lewatit K2621 durante 15,5 días a 50°C para purificar MMA impuro a una tasa de flujo de 560 g/h. Durante este tiempo se eliminó un total acumulativo de 12,7 g de trans- y cis-2-metil-2,4-hexadieno y 8,7 g de isobutiraldehído antes de desactivarse. Después se reactivó el lecho mediante tratamiento con 7 x 1 litro de metanol a 50°C. Después se usó el lecho para otros 6 ciclos de purificación de MMA cada vez hasta que se desactivó el lecho, después de lo cual se reactivó mediante tratamiento con metanol o una mezcla de metanol y ácido propiónico.
- 15 La Tabla 9 compara la capacidad del lecho para eliminar los dienos e isobutiraldehído tras cada procedimiento de reactivación.

Tabla 6 (en donde los ciclos 1-3 no son según la invención)

Ciclo	Días de purificación de MMA	Disolvente de reactivación antes de la purificación	Masa de dienos eliminados en ciclo/g	Masa de isobutiral eliminada en ciclo/g
1	15,5	N/A	12,7	8,7
2	10,5	7 x 1 l de metanol	11,3	14,1
3	8,5	3,6 l de metanol	12,0	10,4
Avg	11,4		12,0	11,1

ES 2 980 797 T3

Ciclo	Días de purificación de MMA	Disolvente de reactivación antes de la purificación	Masa de dienos eliminados en ciclo/g	Masa de isobutiral eliminada en ciclo/g
4	8,6	PA & metanol 2:1 p/p	17,3	24,1
5	23,2	Mezcla de esterificación ¹	19,3	9,9
6	14,5	Mezcla de esterificación ¹	16,4	16,0
7	15,9	Mezcla de esterificación ¹	17,9	12,0
Avg	15,6		17,7	15,5

¹ Aproximadamente 0,2 % de agua, 25 % de metanol, 47 % de ácido propiónico, 6 % de metacrilato de metilo, 3 % de ácido metacrílico, 8 % de isómeros de 4-pentenoato de metil-2,5-dimetilo y 11 % de otros compuestos pesados, predominantemente ésteres metílicos de ácidos alifáticos complejos.

5 Después de la reactivación del lecho de resina mediante tratamiento con mezclas de ácido propiónico (PA) y metanol, el lecho de resina era capaz de eliminar un promedio de un 40 a un 45 % más de dienos e isobutiral que el tratamiento con metanol únicamente. En los ciclos 5 a 7 se descubrió que la esterificación de una corriente de subproducto rico en ácido propiónico con metanol se podía conseguir aun utilizando el lecho de resina desactivado. Por lo tanto, se descubrió que el uso del lecho de resina desactivado era ventajoso para recuperar el ácido propiónico en esta corriente como propionato de metilo, que se podía reciclar como un reactivo en la producción de metacrilato de metilo. Otra ventaja en la reactivación del lecho de resina utilizando esta corriente era evitar corrientes de tratamiento innecesarias y la eliminación del proceso de residuos de alquitrán como parte de una corriente de subproducto pesado existente.

10 Ejemplo 9

15 Se alimentó una mezcla de esterificación de una composición aproximada 0,2 % de agua, 25 % de metanol, 47 % de ácido propiónico, 6 % de metacrilato de metilo, 3 % de ácido metacrílico, 8 % de isómeros de 4-pentenoato de metil-2,5-dimetilo y 11 % de otros compuestos pesados, predominantemente ésteres metílicos de ácidos alifáticos complejos a una tasa de 100 g/hora a 50°C a un lecho de 750 ml de resina de intercambio iónico de ácido sulfónico Lewatit 2431, que se había utilizado previamente para purificar MMA impuro a un flujo de 500 g/hora y 55°C y cuya actividad había decaído hasta que más de 20 ppm de dienos permanecieron en la corriente de salida de la resina de intercambio iónico. La corriente de salida de la resina de intercambio iónico inicialmente desactivada tenía una composición aproximada: 9 % de agua, 10 % de metanol, 45 % de propionato de metilo, 11 % de ácido propiónico, 8 % de metacrilato de metilo, 2 % de ácido metacrílico, 5 % de isómeros de 4-pentenoato de metil-2,5-dimetilo y 10 % de otros compuestos pesados. Por lo tanto, el lecho gastado había convertido más de 75 % de ácido propiónico en propionato de metilo y agua.

20 El peso de alquitranes producidos a partir de la corriente de salida de este lecho de resina se analizó dejando evaporar hasta sequedad mediante pesada de los componentes no volátiles. La dependencia del tiempo de extracción de alquitranes se muestra en la Tabla 7.

25

Tabla 7

Tiempo/h	Disolvente	Tra. de tratamiento/C	Peso de alquitrán acumulativo eliminado/g	Tasa de eliminación de alquitrán/mg/h
20	Mezcla de esterificación	50	9,6	480
40	Mezcla de esterificación	50	15,8	310
60	Mezcla de esterificación	50	19,6	190
80	Mezcla de esterificación	50	21,1	75
100	Mezcla de esterificación	50	22,1	50
150	Mezcla de esterificación	50	23,7	32
200	Mezcla de esterificación	50	24,4	14
250	Mezcla de esterificación	50	24,9	10

Tiempo/h	Disolvente	Tra. de tratamiento/C	Peso de alquitrán acumulativo eliminado/g	Tasa de eliminación de alquitrán/mg/h
290	Mezcla de esterificación	50	25	3

5 La cantidad total de alquitrán eliminado y la tasa de eliminación de alquitrán son superiores a la tasa de eliminación de alquitranes a partir de una muestra equivalente de resina como se muestra en la Tabla 5. Una ventaja adicional de operar el proceso utilizando la mezcla de tratamiento del Ejemplo 9 sobre la del Ejemplo 7 es que el producto en el efluente, producido mediante reacción en el lecho de resina, se puede reciclar.

10 Después del periodo de 290 horas durante el cual el lecho de resina se limpió y también se utilizó para esterificar una corriente de ácido propiónico crudo, posteriormente se trató con MMA puro hasta que el nivel de metanol en la salida de la corriente de MMA del lecho contenía menos de 3000 ppm de metanol. Después se volvió a utilizar para purificar una corriente de MMA impuro a una tasa de flujo de 500g/h a 55°C. Se descubrió que la vida útil del lecho antes de que los niveles de dienos aumentaran a más de 20 ppm utilizando la corriente que contenía metanol-ácido propiónico era un 35 % más larga que al reactivar con metanol puro.

Ejemplo 10

15 Se utilizaron dos resinas de intercambio iónico Lewatit para la purificación de metacrilato de metilo impuro que contenía impurezas de dieno hasta que el nivel de dienos en la corriente de salida del lecho de resina se elevó a más de 20 ppm. Después se trataron estas en primer lugar con metanol hasta que la disolución metanólica era prácticamente incolora. A continuación se trataron estas con MMA puro hasta que el nivel de metanol descendió a menos de 3000 ppm en la corriente de MMA. Los tiempos necesarios para conseguir esto se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 8

Resina	Tiempo a <3000 ppm de metanol/horas
K2431	103
K2621	48

20 Las propiedades físicas de las dos resinas se comparan en la Tabla 9.

Tabla 9

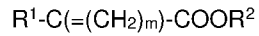
	K2431	K2621
Densidad g/cm ³	1,15	1,15
Área superficial m ² /g	25	33
Volumen de poro/cm ³ /g	0,35	0,45
Diámetro de poro/nm	40	41
% de agua/g de resina húmeda	60-65	57-63

25 La diferencia más significativa entre las dos resinas es el volumen de poro que es casi 30 % más elevado para K2621 en comparación con K2431. Esta observación explica la elución mucho más rápida de metanol de la resina de intercambio iónico acídica K2621.

Todas las características divulgadas en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos) y/o todos los pasos de cualquier método o proceso divulgados pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones donde alguna de tales características y/o pasos se excluyan recíprocamente.

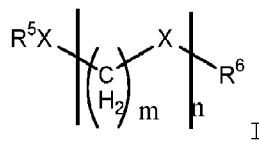
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster de la siguiente fórmula:



en donde R¹ y R² son en cada caso independientemente hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono; y m es 1 o 2; comprendiendo el proceso los pasos de

a) puesta en contacto de un ácido o éster alcanoico de la fórmula R¹-CH₂-COOR³, en donde R¹ es como se define para el anterior ácido o éster con insaturación etilénica y R³ es independientemente e hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, con una fuente de metileno o etileno de la Fórmula I, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado,



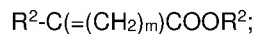
donde R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente a partir de hidrocarburos C₂-C₁₂ o H;

X es O o S;

n es un número entero de 1 a 100;

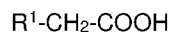
y m es 1 o 2;

y opcionalmente en presencia de un alcohol para producir un ácido o éster con insaturación etilénica impuro de la fórmula:

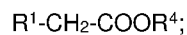


b) purificación del producto impuro del paso a) mediante contacto con una resina de intercambio iónico acídica hasta que la resina de intercambio iónico se desactive al menos parcialmente; y

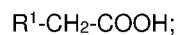
c) tratamiento de la resina de intercambio iónico desactivada al menos parcialmente con un alcohol de la fórmula R⁴OH, en donde R⁴ es un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y un ácido carboxílico de la fórmula:



para reactivar de este modo la resina de intercambio iónico acídica y producir como subproducto un éster de la fórmula:



d) hidrólisis opcional del éster del paso c) para producir un ácido de la fórmula:



e) reciclaje de dicho éster o ácido del paso c) o ácido del paso d) como reactivo en el paso a) con la condición de que R⁴ y R³ sean el mismo grupo alquilo cuando se recicla el éster del paso c).

2. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica según la reivindicación

- 1, en donde el ácido carboxílico en el paso c) se añade junto con el alcohol o se añade por separado.
3. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el éster o ácido con insaturación etilénica impuro es MMA producido mediante condensación de formaldehído con propionato de metilo.
- 5 4. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica según cualquier reivindicación precedente, en donde el alcohol y el ácido carboxílico en el paso c) se introducen en la resina en forma de un líquido de reactivación.
- 10 5. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica según la reivindicación 4, en donde la concentración molar de alcohol en el líquido de reactivación es al menos un 10 % en moles, o en donde la concentración molar de ácido carboxílico en el líquido de reactivación es al menos un 2,5 % en moles.
6. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica según cualquier reivindicación precedente, en donde el ácido o éster con insaturación etilénica impuro se produce mediante la reacción de una fuente adecuada de formaldehído en presencia de un catalizador con un éster carboxílico.
- 15 7. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la temperatura para el tratamiento de reactivación de la resina de intercambio iónico acídica está en el intervalo de 20-120 °C.
8. Un proceso para la preparación y la purificación de un ácido o éster con insaturación etilénica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la presión de operación para la reactivación está en el intervalo 1×10^5 - 10^6 Nm⁻².

Figura 1

