

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 922 635**

(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

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2010 PCT/GB2010/050510**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10109244**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2010 E 10711702 (0)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022 EP 2411147**

(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:
19.09.2022

(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 2 922 635 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 el tratamiento de una resina de intercambio iónico, en particular, la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida desactivada.
- 10 La solicitud de patente no publicada en trámite con la presente GB0823075.7 demuestra que una resina de intercambio iónico ácida puede usarse para eliminar las impurezas de una corriente de MMA impura, y que la actividad del lecho de resina se deteriora después de unos pocos días, pero puede mantenerse durante períodos prolongados mediante la inclusión de formaldehído en la corriente de alimentación como formaldehído libre o en una forma que libere formaldehído en presencia de la resina de intercambio iónico ácido.
- 15 La patente japonesa abierta a inspección pública 58-183641, la solicitud de patente japonesa 63-127952 y la patente de Estados Unidos 4.625.059 se refieren a la purificación de MMA usando resinas de intercambio iónico. Ninguna de estas publicaciones proporciona ningún contenido sobre la degradación de la actividad de la resina o la manera de reactivar una resina desactivada.
- 20 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 ácidas para la esterificación de ácidos insaturados con olefinas.
- 25 El documento US 4733004 muestra que la esterificación usando metanol como disolvente en exceso sobre la relación estequiométrica con respecto a ácido ayuda en la prevención de la formación de polímero en un lecho fluido de resina de intercambio iónico.
- 30 El documento US3146258 muestra la regeneración de una resina de intercambio iónico ácida fuerte consumida con ácido sulfúrico, agua desmineralizada y metanol.
- 35 Sin embargo, la técnica anterior no proporciona ningún contenido sobre la reactivación de resinas que han perdido la actividad durante la esterificación de ácidos insaturados o durante la purificación de ácidos o ésteres insaturados.
- 40 El documento US 4.237.303 se refiere a la eliminación de oxazol de acrilonitrilo usando una columna de intercambio iónico ácido. El documento muestra que la resina puede regenerarse usando H_2SO_4 1 N, agua desionizada y vapor. Aunque también se muestra la regeneración con metanol, la eficacia mostrada para la regeneración con metanol es significativamente inferior que para agua o H_2SO_4 y es más de 30 veces peor que para vapor en las mismas condiciones.
- 45 Sorprendentemente, ahora hemos descubierto que una resina de intercambio iónico puede reactivarse hasta cerca de su actividad inicial tratando una resina desactivada con un alkanol o con una mezcla de un alkanol y un ácido carboxílico y que este proceso de reactivación puede emprenderse muchas veces con poca o ninguna pérdida en la actividad con respecto al lecho de resina. De esta manera la vida útil del lecho de resina puede prolongarse desde un período de unos pocos días a muchos meses. Esta prolongación de la vida del lecho de resina es particularmente ventajosa en procesos continuos o semicontinuos.
- 50 De acuerdo con un primer 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 o éster impuro etilénicamente insaturado que contiene impurezas diana como se reivindica.
- 55 Preferiblemente, el contacto del alkanol y un ácido carboxílico con la resina desactivada también provoca la producción del éster correspondiente del alkanol y ácido. Por tanto, es ventajoso usar dicho éster en la producción del ácido o éster impuro etilénicamente insaturado antes de la purificación del último para permitir de ese modo el uso del éster de la etapa de reactivación en un proceso continuo. Por consiguiente, el alkanol y el éster se seleccionan preferiblemente de modo que reaccionen para formar un éster en presencia de dicha resina cuyo éster reaccionará con una fuente de formaldehído para formar dicho ácido o éster impuro etilénicamente insaturado.
- 60 Por consiguiente, la invención se refiere a un proceso de tratamiento de resinas de dos etapas en el que la resina se usa para eliminar impurezas de una primera corriente de alimentación en una primera etapa de purificación hasta que se desactiva y después la resina se reactiva mediante una segunda corriente de alimentación en una etapa de reactivación separada. Por tanto, necesariamente, las composiciones de la primera y segunda corriente de alimentación son distintas y diferentes. Ventajosamente, el producto de la etapa de reactivación usando la segunda corriente de alimentación puede reciclarse como un reactante de éster en la producción de la primera corriente de alimentación donde la primera corriente de alimentación se produce a partir de dicho éster y otros reactantes.

Resina

La resina de intercambio iónico ácida puede ser fuerte o débilmente ácida, pero es preferiblemente fuertemente ácida. Preferiblemente, la resina de intercambio iónico ácida es una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico.

5 La resina de intercambio iónico ácida puede ser una resina de gel o macrorreticular. Preferiblemente, la resina de ácido sulfónico comprende una resina de base polimérica, macroporosa, fuertemente ácida. Más preferiblemente, la resina de ácido sulfónico comprende una resina de poliestireno reticulado en una forma de perla esférica con tamaño de microesfera de 0,4 a 1,64 mm, con entre 0,5 y 3,0 equivalentes por litro de grupos de ácido sulfónico (preferiblemente entre 0,7 y 2,5) con una estructura de poro grande con un diámetro medio de poro entre 15 nm y 90 nm (preferiblemente entre 20 nm y 70 nm), una área superficial entre $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (preferiblemente entre $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y un volumen de poro medido por el grado de retención de agua por unidad de resina húmeda entre un 30 y un 80 % (preferiblemente un 40-70 %). Preferiblemente, la resina de intercambio iónico ácida es una resina macrorreticular.

Reactivación

15 Preferiblemente, la resina de intercambio iónico ácida está en forma de un lecho de resina compactada. Por lo tanto, el alanol se pone en contacto típicamente con la resina desactivada pasando un volumen de alanol, suficiente para reactivar al menos parcialmente el lecho de resina, a través del lecho.

20 Típicamente, el lecho de resina se reactiva al menos un 10 % mediante el proceso de la invención, más típicamente, se reactiva al menos un 40 %, mucho más típicamente, se reactiva al menos un 70 %. Es especialmente típico encontrar que el contacto con el alanol provoca que la resina se reactive más de un 90 % e incluso no es inusual la reactivación de más de un 95 %. Por consiguiente, la invención se extiende a la reactivación sustancialmente completa de la resina desactivada.

25 Se entenderá que el volumen de alanol es tal que provocará que el lecho desactivado se reactive suficientemente y elimine suficientemente las impurezas acumuladas. Típicamente, se pasa al menos 1 volumen de lecho de alanol a través del lecho de resina, más típicamente, al menos 2 volúmenes de lecho, mucho más típicamente, al menos 3 volúmenes de lecho.

30 Preferiblemente, también está presente al menos un ácido carboxílico en el proceso de reactivación. El ácido carboxílico puede añadirse con el alanol o puede añadirse por separado. Preferiblemente, se mezcla previamente con el alanol antes del contacto con la resina desactivada. Típicamente, el ácido carboxílico y el alanol son completamente miscible y se mezcla íntimamente antes del contacto con la resina desactivada. En general, puede ser ventajoso que el ácido y el alanol reaccionen sobre la superficie de la resina para producir el correspondiente éster y agua. Típicamente, en un proceso continuo o semicontinuo, el al menos un ácido carboxílico ya está disponible como subproducto de la producción de ácido o éster etilénicamente insaturado. Típicamente, 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. Debe entenderse que el ácido carboxílico, se produzca o no como un subproducto en la producción del ácido o éster impuro etilénicamente insaturado, en general no estará presente en el producto impuro etilénicamente insaturado que desactiva la resina. Típicamente, en el caso de un éster impuro etilénicamente insaturado, no hay ácido carboxílico presente en el producto desactivador. Esto es indeseable a causa de una posible reacción de transesterificación competitiva entre el ácido carboxílico y el producto de éster impuro. Por consiguiente, cualquier ácido carboxílico producido como subproducto en la producción de un éster etilénicamente insaturado se eliminará preferiblemente del producto impuro antes de su contacto con la resina. Después de ello, puede introducirse ácido carboxílico a la resina con propósitos de reactivación. Con propósitos de definición precisa, en el caso anterior, hay menos de un 1 % p/p de ácido carboxílico en el éster impuro etilénicamente insaturado antes del contacto con la resina, más preferiblemente, menos de un 0,5 % p/p, mucho más preferiblemente, menos de un 0,1 % p/p.

Desactivación

50 En un proceso continuo, después de un periodo adecuado que podría ser, por ejemplo, de 1 o 2 semanas o 1 o 2 meses, la eficacia de una resina ácida puede haberse reducido a menos de un 20 % de su eficacia cuando estaba nueva. Esto se denomina a menudo resina "desactivada". Preferiblemente, por una resina al menos parcialmente desactivada se entiende una resina que ha visto reducida su capacidad de reaccionar, con una o más impurezas diana en un producto impuro que se pone en contacto con la resina, por exposición prolongada a contaminantes de la resina y/o las impurezas diana. 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 pasan a través del lecho.

60 Preferiblemente, una resina al menos parcialmente desactivada tiene menos de un 99,9 % de eficacia (rendimiento de conversión de impurezas diana) en comparación con su eficacia cuando está completamente activada. Preferiblemente, una resina al menos parcialmente desactivada tiene menos de un 99 % de eficacia en comparación con su eficacia cuando está completamente activada, más típicamente, menos de un 95 % de eficacia, mucho más típicamente, menos de un 90 % de eficacia, especialmente, menos de un 85 % de eficacia. Por ejemplo, típicamente, la resina al menos parcialmente desactivada tiene menos de un 80 % de eficacia, por ejemplo, un 70 %, 60 % o 50 % de eficacia en reaccionar con al menos un compuesto diana en comparación con su eficacia cuando está

completamente activada y lista para su uso.

Por completamente activada se entiende resina nueva que se ha activado de acuerdo con el procedimiento recomendado por el fabricante, por ejemplo, una resina que se ha lavado con 1-5, preferiblemente, 3 volúmenes de lecho de alcohol, por ejemplo, metanol seguido de 1-3, preferiblemente, 2 volúmenes de lecho de una corriente de éster o ácido puro etilénicamente insaturado, por ejemplo, MMA.

Impurezas diana

10 La invención se ha encontrado particularmente útil en la reactivación de resinas que se han usado para tratar una o más impurezas diana orgánicas en el líquido impuro etilénicamente insaturado cuyo tratamiento ha dado lugar a la desactivación de la resina. Una familia de impurezas diana es los dienos C₄-C₂₀ opcionalmente sustituidos. La invención se ha encontrado particularmente útil para resinas que se han desactivado por dichos dienos. Los dienos sustituidos útiles que pueden usarse como impurezas diana en la presente invención son monotetraalquil C₀₋₆ dienos C₄-C₁₂, tales como dienos C₄-C₈, por ejemplo, mono o dialquil hexadienos. Se ha descubierto que ejemplos de dichos dienos incluyen, aunque sin restricción, 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.

20 Además, las impurezas diana también pueden seleccionarse de trienos C₆-C₁₄ opcionalmente sustituidos. Ejemplos de trienos incluyen, aunque sin restricción, cualquiera de los siguientes: heptatrieno, cicloheptatrieno.

25 La invención se ha encontrado especialmente eficaz para resinas desactivadas que se han desactivado después del contacto con dienos C₄-C₂₀ o trienos C₆-C₂₀ con uno o más carbonos enilo internos sustituidos, preferiblemente, alquilo, más preferiblemente, alquilo C₁₋₆ sustituidos o carbonos enilo terminales disustituidos, preferiblemente, alquilo, más preferiblemente, alquilo C₁₋₆ sustituidos, cuyos carbonos enilo de ese modo pueden formar carbocationes terciarios.

30 Otras impurezas que pueden eliminarse mediante la práctica de la presente invención también comprenden aldehídos insaturados opcionalmente sustituidos. Ejemplos de dichos compuestos de aldehído incluyen R'C=OR" en el que R' es hidrógeno, y R" puede ser alquilo, alquenilo o arilo, opcionalmente sustituido, más preferiblemente, alquilo C₁₋₆, alquenilo C₁₋₆ o fenilo.

35 Impurezas diana adicionales incluyen: divinil cetona, etil isopropenil cetona, 3-metilen 1-hexen-4-ona, metacroleína, isobutanol y pentenales tales como 3-pentenal.

40 Una impureza diana adicional más que puede desactivar la resina es una fuente de isobutiraldehído. La fuente de isobutiraldehído es el propio isobutiraldehído o un compuesto que genera isobutiraldehído cuando se expone a la resina de intercambio iónico. Ejemplos de dichos compuestos incluyen los mono- o diacetales de isobutiraldehído con un alcohol C₁ a C₆ ramificado o no ramificado, en particular 1,1-dimetoxi-2-metil propano, así como 2-metilpropenol, que es un isómero de isobutiraldehído.

45 El término "alquilo", cuando se usa en este documento, significa, salvo que se indique de otro modo, alquilo C₁ a C₁₀, preferiblemente, C₁ a C₄ y alquilo incluye grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y heptilo. Salvo que se especifique de otro modo, los grupos alquilo pueden ser, cuando haya un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados (grupos ramificados particularmente preferidos incluyen t-butilo e isopropilo), saturados, cíclicos, acíclicos o en parte cíclicos/acíclicos, sin sustituir, sustituidos o terminados en uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹, C(O)SR³⁰, arilo sin sustituir o sustituido, o Het sin sustituir o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ representa cada uno independientemente hidrógeno, halo, arilo sin sustituir o sustituido o alquilo sin sustituir o sustituido o, en el caso de R²¹, halo, ciano, nitro y ciano, y/o interrumpidos por uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

55 El término "Ar" o "arilo", cuando se usa en este documento, incluye grupos aromáticos o seudoaromáticos carbocíclicos de cinco a diez miembros, preferiblemente de cinco a ocho miembros, tales como fenilo, ciclopentadienilo y aniones indenilo y naftilo, que son grupos que pueden estar sin sustituir o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo sin sustituir o sustituido, alquilo (pudiendo estar el propio grupo sin sustituir o sustituido o terminado como se define en este documento), Het (pudiendo estar el propio grupo sin sustituir o sustituido o terminado como se define en este documento), halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹ o C(O)SR³⁰, en los que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo sin sustituir o sustituido o alquilo (pudiendo estar el propio grupo alquilo sin sustituir o sustituido o terminado como se define en este documento) o, en el caso de R²¹, halo, nitro o ciano.

60 El término "alquenilo", cuando se usa en este documento, significa alquenilo C₂ a C₁₀ e incluye grupos etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo y hexenilo. Salvo que se especifique de otro modo, los grupos alquenilo pueden ser, cuando haya un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados, cíclicos, acíclicos o en parte cíclicos/acíclicos, sin sustituir, sustituidos o terminados en uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro,

OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, arilo sin sustituir o sustituido, o Het sin sustituir o sustituido, en los que R^{19} a R^{30} se definen como para alquilo anteriormente, y/o interrumpidos por uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

5 Los grupos halo con los que los grupos mencionados anteriormente pueden estar sustituidos o terminados incluyen fluoro, cloro, bromo y yodo.

El término "Het", cuando se usa en este documento, incluye sistemas de anillo de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, cuyos anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y cuyos anillos contienen ninguno, uno o más dobles enlaces o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o completamente aromático. Los sistemas de anillo pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en este documento puede estar sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (pudiendo estar el propio grupo alquilo sin sustituir o sustituido o terminado como se define en este documento) - OR^{19} , - $OC(O)R^{20}$, - $C(O)R^{21}$, - $C(O)OR^{22}$, - SR^{29} o - $C(O)SR^{30}$ en los que R^{19} a R^{30} representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo sin sustituir o sustituido o alquilo (pudiendo estar el propio grupo alquilo sin sustituir o sustituido o terminado como se define en este documento) o, en el caso de R^{21} , halo, nitro o ciano. El término "Het", por tanto, incluye grupos tales como lactonilo, furanilo y tiofenilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede ser en un átomo de carbono del anillo Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

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

Se entenderá que el proceso de la presente invención no es lo mismo que lavar una resina sin tratar. Lavar una resina sin tratar con un alcohol es relativamente cotidiano. La ventaja de la presente invención surge de la sorprendente reactivación de una resina desactivada por tratamiento con alanol.

30 Preferiblemente, el producto impuro etilénicamente insaturado de la presente invención puede producirse mediante cualquier proceso adecuado conocido por los expertos en la materia. Un proceso particular para el que la presente invención se ha encontrado particularmente ventajoso es la condensación de formaldehído con propionato de metilo para producir MMA. Se ha descubierto que la presente invención es particularmente ventajosa en la eliminación de impurezas de MMA líquido producido por dicho proceso.

35 Preferiblemente, el alanol se introduce en la resina en forma de un líquido de reactivación. La concentración molar del alanol total en el líquido de reactivación es al menos un 10 % molar, más típicamente, al menos un 30 % molar, mucho más típicamente al menos un 40 % molar y, en cualquier caso, preferiblemente, hasta un 100 % molar, más preferiblemente, hasta un 75 % molar, mucho más preferiblemente, hasta un 50 % molar. Por ejemplo, un líquido de reactivación adecuado puede ser, por ejemplo, alanol al 100 % molar o alanol hasta un 50 % molar y ácido carboxílico hasta un 50 % molar. La concentración molar de ácido carboxílico total en el líquido de reactivación es preferiblemente, hasta un 70 % molar, más preferiblemente, hasta un 60 % molar, mucho más típicamente, hasta un 40 % molar y, en cualquier caso, al menos un 2,5 % molar, más preferiblemente, al menos un 5 % molar, y mucho más preferiblemente, al menos un 10 % molar, especialmente, al menos un 20 % molar. Otros componentes no son necesarios, pero también pueden estar presentes como componentes minoritarios. Por ejemplo, el producto etilénicamente insaturado puede estar presente como un componente minoritario del líquido de reactivación. Típicamente, estos otros componentes en combinación están presentes a hasta un 50 % molar, más típicamente hasta un 40 % molar, mucho más típicamente, hasta un 30 % molar, por ejemplo, un 10-30 % molar del líquido de reactivación.

50 Preferiblemente, el porcentaje ponderal del uno o más alcanoles particulares en el líquido de reactivación es de acuerdo con el de los porcentajes molares anteriores y depende de los pesos moleculares de los diversos componentes en el líquido de reactivación. En el proceso más preferido donde MMA es el líquido impuro y el metanol y opcionalmente el ácido propiónico son los componentes principales del líquido de reactivación, el metanol es al menos un 5 % p/p, más típicamente, al menos un 15 % p/p, mucho más típicamente, al menos un 20 % p/p del líquido de reactivación y, en cualquier caso, hasta un 100 % p/p, más preferiblemente, hasta un 40 % p/p, mucho más preferiblemente, 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 uno o más alcanoles o un 25 % de uno o más alcanoles y un 50 % de uno o más ácidos carboxílicos. La concentración de ácido propiónico en el líquido de reactivación es hasta un 95 % p/p, más típicamente, hasta un 80 % p/p, mucho más típicamente, hasta un 60 % p/p y, en cualquier caso, al menos un 5 % p/p, cuando está presente, más preferiblemente, al menos un 10 % p/p y mucho más preferiblemente, al menos un 25 % p/p, especialmente, al menos un 40 % p/p cuando está presente.

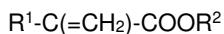
60 Alcanoles adecuados para su uso en general en la presente invención son alcanoles alifáticos C_1-C_{12} , preferiblemente C_1-C_{10} . Salvo que se especifique de otro modo, los alcanoles alifáticos pueden ser, cuando haya un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados, insaturados, cíclicos, acíclicos o en parte cíclicos/acíclicos, sin sustituir, sustituidos o terminados en uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, SR^{29} o $C(O)SR^{30}$ como se define en este documento. Alcanoles muy preferidos son los alcanoles C_1-C_8 relativamente polares tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, alcohol

t-butílico, n-butanol, fenol y alcohol clorocaprílico. Aunque los monoalcanoles son los más preferidos, también pueden utilizarse polialcanoles, preferiblemente, seleccionados de dioctoales tales como dioles, trioles y tetraoles. Típicamente, dichos polialcanoles se seleccionan de 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4-butanotriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,2,6-trihidroxihexano, pentaeritritol y 1,1,1-tri(hidroximetil)etano. Alcanoles especialmente preferidos son alcoholes alquílicos C₁ a C₄ tales como metanol y etanol. El alcano más preferido es metanol. Para evitar dudas, los alcanoles son no aromáticos.

Ácidos carboxílicos adecuados se seleccionan de cualquier ácido carboxílico lineal o ramificado C₂ a C₁₂, más preferiblemente, C₂-C₈, mucho más preferiblemente, C₂-C₆. Salvo que se especifique de otro modo, el ácido puede ser, cuando haya un número suficiente de átomos de carbono, alifático o aromático, en parte aromático/alifático, lineal o ramificado, saturado, insaturado, cíclico, acíclico o en parte cíclico/acíclico, sin sustituir, sustituido o terminado en uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de los definidos para los alcanoles anteriores. El o cada uno del al menos un ácido carboxílico se selecciona mucho más preferiblemente de cualquier ácido carboxílico C₂ a C₄ ramificado o no ramificado. Ejemplos de ácido carboxílicos saturados adecuados incluyen, aunque sin restricción, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico y ácido isobutírico. En una realización preferida, también está presente ácido propiónico o isobutírico en el proceso de reactivación. Ejemplos de ácido carboxílicos insaturados adecuados incluyen ácido metacrílico y ácido acrílico. Puede ser ventajoso usar una mezcla de ácidos carboxílicos elegidos de los anteriores. Una combinación particularmente preferida de ácidos carboxílicos es un ácido carboxílico insaturado y un ácido carboxílico saturado. Una relación molar adecuada de ácido carboxílico insaturado a saturado es entre 1:4 y 4:1. Una mezcla especialmente ventajosa es ácido propiónico y ácido metacrílico. Preferiblemente, el alcano, junto con un ácido carboxílico puede reaccionar convenientemente para formar el éster del ácido. Por ejemplo, una mezcla de metanol y ácido propiónico reaccionaría para formar propionato de metilo. Por tanto, además de reactivar el lecho de resina de intercambio iónico ácida, el alcano y el ácido carboxílico reaccionan para formar un subproducto útil tal como propionato de metilo en el caso de metanol y ácido propiónico.

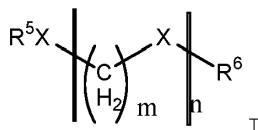
Ventajosamente, en la purificación de un ácido o éster etilénicamente insaturado producido mediante la reacción de una fuente de metileno adecuada, por ejemplo, formaldehído o una fuente adecuada del mismo en presencia de un catalizador con un éster carboxílico, el alcano y el ácido carboxílico reactivadores de la reactivador pueden seleccionarse de modo que formen dicho éster carboxílico y, por tanto, puedan reciclarse como reactante en el proceso de producción.

El ácido o éster etilénicamente insaturado está representado preferiblemente por la siguiente fórmula:-



en la que R¹ y R² son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12, más preferiblemente, 1 a 8, mucho más preferiblemente, 1 a 4 átomos de carbono.

Un proceso adecuado para preparar el ácido o éster etilénicamente insaturado comprende poner en contacto el ácido alcanoico o éster de fórmula R¹-CH₂-COOR³, con una fuente adecuada de metileno o etileno de fórmula I como se define a continuación:



donde R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrocarburos C₁-C₁₂, preferiblemente, alquilo, alquenilo o arilo C₁-C₁₂ como se define en este documento, o H, más preferiblemente, alquilo C₁-C₁₀, o H, mucho más preferiblemente, alquilo C₁-C₆ o H, especialmente, metilo o H;

X es O o S, preferiblemente, O;

n es un número entero de 1 a 100, preferiblemente, de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 5, especialmente, 1-3; y m es 1 o 2, preferiblemente 1;

en presencia de un catalizador adecuado, y opcionalmente en presencia de un alcano; en la que R¹ es como se define para el ácido o éster etilénicamente insaturado anterior y R³ puede ser también independientemente hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12, más preferiblemente, 1 a 8, mucho más preferiblemente, 1 a 4 átomos de carbono.

En una realización particularmente preferida, el compuesto de fórmula I se obtiene de formaldehído en presencia de metanol y/o agua. En dicho caso, el compuesto de fórmula I puede definirse como una fuente adecuada de formaldehído.

Para evitar dudas, una fuente adecuada de formaldehído incluye cualquier composición en equilibrio que puede proporcionar una fuente de formaldehído. Ejemplos de esta incluyen, aunque sin restricción, metilal (1,1-dimetoxiamatano), polioximetilos -(CH₂-O)_i en el que i = 1 a 100, formol (formaldehído, metanol, agua) y otras composiciones en equilibrio tales como una mezcla de formaldehído, metanol y propionato de metilo.

5 Típicamente, los polioximetilenos son formales superiores de formaldehído y metanol $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ ("formal-i"), en el que $i = 1$ a 100, preferiblemente, 1-5, especialmente 1-3, u otros polioximetilenos con al menos un grupo terminal que no es metilo. Por lo tanto, la fuente de formaldehído también puede ser un polioximetileno de fórmula $\text{R}^{31}\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{R}^{32}$, donde R^{31} y R^{32} pueden ser grupos iguales o diferentes y al menos uno se selecciona de un grupo alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, por ejemplo $\text{R}^{31} =$ isobutilo y $\text{R}^{32} =$ metilo.

10 Preferiblemente, la fuente adecuada de formaldehído se selecciona de 1,1-dimetoximatano, formales superiores de formaldehído y metanol, $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ donde $i = 2$, formol o una mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo.

15 Preferiblemente, por el término formol se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación de un 25 a un 65 %:un 0,01 a un 25 %:un 25 a un 70 % en peso. Más preferiblemente, por el término formol se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación de un 30 a un 60 %:un 0,03 a un 20 %:un 35 a un 60 % en peso. Mucho más preferiblemente, por el término formol se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación de un 35 a un 55 %:un 0,05 a un 18 %:un 42 a un 53 % en peso.

20 Preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos de un 5 % de agua en peso. Más preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos de un 1 % de agua en peso. Mucho más preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene de un 0,1 un 0,5 % de agua en peso.

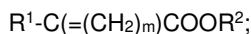
Un proceso adecuado para preparar y purificar un ácido o éster etilénicamente insaturado de la siguiente fórmula:-



en la que R^1 y R^2 se definen de la misma manera que para el ácido o éster etilénicamente insaturado anterior; y m es 1 o 2;

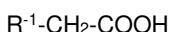
30 es el proceso que comprende las etapas de-

a) poner en contacto o ácido alcanoico o éster de fórmula $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-COOR}^3$, en la que R^3 y R^1 son como ya se han definido anteriormente, con una fuente de metileno o etileno de fórmula I, y opcionalmente en presencia de un alanol para producir un ácido o éster impuro etilénicamente insaturado de fórmula:-

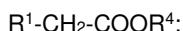


35 b) purificar el producto impuro de la etapa a) por contacto con una resina de intercambio iónico ácida hasta que la resina de intercambio iónico se desactiva al menos parcialmente; y

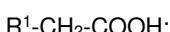
40 c) tratar la resina de intercambio iónico al menos parcialmente desactivada con un alanol de fórmula R^4OH , en la que R^4 es un grupo alquilo con 1 a 12, más preferiblemente, 1 a 8, mucho más preferiblemente, 1 a 4 átomos de carbono, y un ácido carboxílico de fórmula:-



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



50 d) opcionalmente hidrolizar el éster de la etapa c) para producir un ácido de fórmula:-



55 e) reciclar dicho éster o ácido de la etapa c) o ácido de la etapa d) como reactante en la etapa a) con la condición de que cuando el éster de la etapa c) se recicle, R^4 y R^3 sean el mismo grupo alquilo.

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

60 La invención también se extiende al uso de la etapa c) del proceso anterior para reactivar un lecho de resina desactivada.

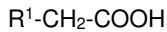
65 Ácidos adecuados de fórmula $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-COOH}$ o alcanoles de fórmula R^4OH incluyen los enumerados *supra* con respecto al primer aspecto de la presente invención.

65 Preferiblemente, el ácido o éster etilénicamente insaturado se selecciona de ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo, más preferiblemente, es un éster etilénicamente insaturado, mucho más preferiblemente, metacrilato de metilo. Por consiguiente, el éster preferido de fórmula $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-COOR}^2$ es

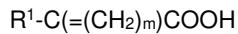
propionato de metilo y el alanol y ácido carboxílico preferidos son, por lo tanto, metanol y ácido propiónico. Sin embargo, se apreciará que en la producción de otros ácidos o ésteres etilénicamente insaturados, los alcanoles o ácidos preferidos serán diferentes. Por ejemplo, en la producción de acrilato de butilo o etilo, los agentes de reactivación preferidos serían butanol y etanol respectivamente con ácido etanoico.

5

Los subproductos de la reacción en a) anterior pueden ser el ácido de fórmula:-



10 o



15 Estos compuestos se producen mediante la hidrólisis de los correspondientes éteres alquílicos. Ventajosamente, haciendo reaccionar estos ácidos con un alanol de fórmula R^4OH , pueden reciclarse como reactante y producto respectivamente.

20 Las temperaturas y presiones para el tratamiento de reactivación de la resina de intercambio iónico ácida de la presente invención están preferiblemente en el intervalo de 20-120 °C, más típicamente, 30-80 °C, mucho más típicamente, 40-70 °C. Típicamente, la reactivación tiene lugar con el líquido de reactivación que actúa por gravedad sobre una columna sustancialmente vertical. Sin embargo, también se prevé el flujo por presión. Las presiones de funcionamiento adecuadas para la reactivación pueden estar en el intervalo de $1\times 10^5\text{-}10^6 \text{ Nm}^{-2}$, más típicamente, $1,1\times 10^5\text{-}5\times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, mucho más típicamente, $1,5\times 10^5\text{-}4\times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

25 Todos los rasgos característicos contenidos en este documento pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores y en cualquier combinación.

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

30 la figura 1 es un diagrama de la producción de dieno total frente a la producción de metanol en un lecho de resina tratado de acuerdo con la invención.

Ejemplos

35 Ejemplo 1

Una muestra de 250 ml de resina de intercambio iónico de ácido sulfónico Lewatit K2431 se lavó con metanol y después MMA, este lavado provocó que el volumen se contrajera hasta 200 ml. Se pasó una corriente líquida de MMA impuro que contenía 100 ppm de hidroquinona (HQ) como estabilizante sobre la resina a 60 °C a un caudal de aprox.

40 500 ml/h. Las impurezas principales en esta corriente líquida fueron aproximadamente 80 ppm de la suma de cis- y trans-2-metil-2,4-hexadieno. Este flujo se mantuvo durante 41 días, después de los que la conversión de estos dienos en subproductos pesados había bajado hasta un 70 %. Después de ello, el flujo de la corriente de MMA impuro se detuvo y se pasaron 1,2 kg de metanol a través del lecho de resina a 50 g/h. El flujo de MMA impuro se reinició y la conversión de los dienos se elevó hasta un 100 % y se mantuvo a este nivel durante 5 días más. Durante los siguientes 45 15 días la conversión volvió a descender hasta un 70 %. El flujo se detuvo y se hicieron volver a circular 2,1 kg de metanol a través del lecho de resina a un caudal de 250 g/hora durante 20 horas. Después de ello, el flujo de MMA impuro se reinició y se devolvió la conversión de los dienos hasta 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'-dimetoxi-propano e isobutiraldehído. Los niveles de estos tres componentes que salen de los lechos de resina en los dos días precedentes al tratamiento de metanol y después de 42 días fueron de aproximadamente un 48 % de los niveles introducidos. En los dos días después del tratamiento con metanol, el nivel de salida bajó hasta un 15 % del nivel introducido. Los niveles de salida de los componentes de isobutiraldehído antes y después del tratamiento de reciclado bajaron de un 45 % a un 15 %.

55

Ejemplo 2

Después del tratamiento periódico de un lecho de 250 ml de resina Lewatit 2431 con metanol cuando había quedado sustancialmente desactivada después de exposición prolongada a MMA impuro, se reinició 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 esta mejoró con el tiempo. La concentración de dieno en la salida del lecho bajó según bajaba la concentración de metanol 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, según baja el nivel de metanol, mejora la actividad para la eliminación de dienos.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se lavaron 1000 ml de resina Lewatit K2431 (691,1 g) húmeda de agua dos veces con un 2,5 % en peso de HQ en metanol seguido de dos lavados más con un 2,5 % en peso de HQ en MMA. Se usó para purificar 500 g/hora de MMA impuro a 55 °C durante un total de 80 días, momento en el que la eliminación de dienos había descendido hasta un 54 %. La resina entonces se descargó en 9 segmentos de peso aproximadamente igual. Los ensayos de los segmentos individuales mostraron que los segmentos 1 y 2 del frente del lecho eran inactivo para la eliminación de dienos, mientras que las secciones adicionales posteriores en el lecho eran responsables de la conversión limitada de dienos observada desde el lecho global. Los segmentos 1 y 2 se usaron para estudios adicionales para determinar la cantidad de material alquitraneado que podría eliminarse de alícuotas de la resina desactivada tratando con una gama de composiciones de disolvente.

En cada ensayo, se añadieron 20 g del disolvente de ensayo a 3 g de las microesferas de resina seca en un matraz de fondo redondo de 100 ml. El matraz se calentó en un baño de agua hasta 60 °C durante 30 min con agitación periódica. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Niveles en % en peso de propionato de metilo/MMA	Peso del residuo extraído 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

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

Ejemplo 4

Se drenaron muestras de 10 ml del segmento 2 del ejemplo 3 de MMA líquido residual. Se probaron tres composiciones de disolvente:- metanol, 50:50 metanol:MeP y MeP con la intención de descubrir la que extraía la mayor parte 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 la mezcla en conjunto se transfirió cuidadosamente a un matraz de fondo redondo de 25 ml. La mezcla en conjunto entonces se calentó a reflujo durante un total de 2 horas con muestras de 2 ml de solución recogidas después de 0, 15, 30, 60 y 120 minutos. Cada muestra de 2 ml se pesó y se dejó evaporar y después se volvió a pesar para obtener el peso de alquitrán por g de disolvente. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	Propionato de metilo	Metanol	50:50% en peso de propionato de metilo:metanol
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

El metanol extrajo la mayor parte del alquitrán, siendo 50:50 de metanol/MeP el siguiente más eficaz, y MeP el menos

eficaz.

Ejemplo 5

- 5 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 usado 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 una columna de vidrio de 50 ml durante 2 horas a 25 °C. La solución efluente era de color amarillo claro. El experimento se repitió con metanol como disolvente en lugar de ácido propiónico y la solución efluente era medio parda.
- 10 El experimento se repitió con una mezcla 2:1 en peso de ácido propiónico y metanol y los lavados efluentes resultantes de la columna eran pardos oscuros, llegando a ser más claros según continuaba el tratamiento.
- 15 Se recogieron muestras pesadas durante el tratamiento con ácido propiónico/metanol en el ejemplo 5 según continuaba el tratamiento y se dejaron 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 acumulada de disolvente de tratamiento/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
360	486,41	0,008	0,0009

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

Las tres extracciones realizadas en este ejemplo muestran que el ácido propiónico es mucho menos eficaz como disolvente que el metanol, mientras que las mezclas de metanol y ácido propiónico son más eficaces que el metanol.

Ejemplo 6

- 30 Se usó un lecho de 750 ml de resina de intercambio iónico ácida Lewatit K2431 para tratar 500 g/h de MMA impuro a 55 °C durante 30 días. Durante este tiempo, la resina se trató una vez, después de 18 días durante 6 h a 2,5 litros de metanol/h 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 de metanol de la solución de salida del reactor bajó hasta por debajo de 3000 ppm. La alimentación de MMA impuro se reinició y continuó durante 27 días hasta que el nivel de dienos en la corriente de salida del lecho de resina se elevó por encima de 20 ppm. En este punto, el proceso de tratamiento se continuó como se detalla a continuación. Entonces se drenó 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 los contenidos del matraz se agitaron a 25 °C durante entre 12 y 72 h. Se tomaron muestras del licor a intervalos y se evaporó para determinar el contenido de alquitrán. Al final de cada tratamiento, el líquido se filtró cuidadosamente de la resina usando un embudo Buchner grande. El filtrado de disolvente se pesó, así como la resina húmeda. Entonces la resina se puso de nuevo en el matraz y se añadió disolvente nuevo para el siguiente tratamiento.
- 40

Tabla 4

N.º de tratamiento	Disolvente	Cantidad/ml	Duración de tratamiento/h	Peso de alquitrán eliminado/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

N.º de tratamiento	Disolvente	Cantidad/ml	Duración de tratamiento/h	Peso de alquitrán eliminado/g	Tasa de eliminación de alquitrán g/h
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

Según se trata el lecho de resina, se esperaría que la tasa de eliminación de alquitrán disminuyera. Esto es evidente para el metanol en los tratamientos 1-3. Las mezclas de propionato de metilo:metanol y agua:metanol son relativamente ineficaces. Pero la mezcla 1:2 de metanol:ácido propiónico es muy eficaz en eliminar el alquitrán que el metanol no ha logrado eliminar.

Ejemplo 7

Se usó un lecho de 750 ml de Lewatit K2431 durante 165 días a 55 °C para purificar MMA impuro a un caudal de 500 g/h. Durante este tiempo, se trató con metanol 3 veces. Después del último tratamiento, se hizo funcionar durante 15 días para purificar MMA impuro. Entonces se trató con un flujo de 10 ml/hora de metanol a 50 °C. Esto se continuó hasta que prácticamente no provenía más alquitrán del lecho y el disolvente de elución era prácticamente incoloro. Esta parte del tratamiento tardó 290 horas. El disolvente de tratamiento entonces se cambió a un 66,6 % en peso de ácido propiónico:un 33,3% en peso de metanol y el tratamiento continuó a temperatura ambiente. Después de un periodo inicial donde el metanol se remplazó en el lecho por la mezcla de ácido propiónico:propionato de metil, el color del disolvente de elución cambió de color de pajizo muy pálido a pardo muy oscuro, lo que indica que algo más de alquitrán está eluyendo del lecho. La tabla 5 muestra el perfil de extracción de alquitrán a través de los dos tratamientos con el tiempo.

Tabla 5

Tiempo/h	Disolvente	Temp. de tratamiento/C	Peso acumulado de alquitrán 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	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	20	20,8	10
350	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	20	24,1	66
400	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	20	27,6	70
450	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	20	29,2	32
500	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	20	30,4	24
550	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	20	30,8	8
580	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	20	31,95	2
590	2:1 p/p de ácido propiónico:metanol	50	31,2	25

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

Ejemplo 8

Se usó un lecho de 750 ml de Lewatit K2621 durante 15,5 días a 50 °C para purificar MMA impuro a un caudal de 560

g/h. Durante este tiempo, eliminó un total acumulado de 12,7 g de trans- y cis-2-metil-2,4-hexadieno y 8,7 g de isobutiraldehído antes de quedar desactivada. El lecho entonces se reactivó tratando con 7 × 1 litro de metanol a 50 °C. El lecho entonces se usó para 6 ciclos más de purificación de MMA cada vez hasta que el lecho se desactivó, tras lo que se reactivó tratando con metanol o una mezcla de metanol y ácido propiónico. La tabla 9 compara la capacidad del lecho de eliminar los dienos e isobutiraldehído después de cada procedimiento de reactivación.

Tabla 6

Ciclo	Días de purificación de MMA	Disolvente de reactivación antes de la purificación	Masa de dienos eliminada en ciclo/g	Masa de isobutiral eliminada en ciclo/g
1	15,5	N/A	12,7	8,7
2	10,5	7 × 1 l de metanol	11,3	14,1
3	8,5	3,6 l de metanol	12,0	10,4
Prom.	11,4		12,0	11,1
4	8,6	PA y 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
Prom.	15,6		17,7	15,5

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

- 10 Después de la reactivación del lecho de resina tratando con mezclas de ácido propiónico (PA) y metanol, el lecho de resina podía eliminar de promedio un 40 a un 45 % más de dienos e isobutiral que tratando con metanol en solitario. Se descubrió en los en ciclos 5 a 7, que aún podía conseguirse la esterificación de una corriente de subproducto rico en ácido propiónico con metanol usando el lecho de resina desactivada. Por lo tanto, se encontró ventajoso usar el lecho de resina desactivada para recuperar el ácido propiónico en esta corriente como propionato de metilo, que podría reciclarse como reactante en la producción de metacrilato de metilo. Una ventaja adicional en la reactivación del lecho de resina usando esta corriente fue que se evitaban corrientes de tratamiento innecesarias y la eliminación del proceso de residuos alquitranados como parte de una corriente de subproducto pesado existente.

Ejemplo 9

- 20 Una mezcla de esterificación de composición aproximada de un 0,2 % de agua, un 25 % de metanol, un 47 % de ácido propiónico, un 6 % de metacrilato de metilo, un 3 % de ácido metacrílico, un 8 % de isómeros de 2,5-dimetil-4-pentenoato de metilo y un 11 % de otros compuestos pesados, predominantemente ésteres metílicos de ácidos alifáticos complejos se alimentó 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 usado previamente para purificar MMA impuro a un caudal de 500 g/hora y 55 °C y cuya actividad se había deteriorado hasta que más de 20 ppm de dienos permanecían 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: un 9 % de agua, un 10 % de metanol, un 45 % de propionato de metilo, un 11 % de ácido propiónico, un 8 % de metacrilato de metilo, un 2 % de ácido metacrílico, un 5 % de isómeros de 2,5-dimetil-4-pentenoato de metilo y un 10 % de otros compuestos pesados. Por tanto, el lecho consumido ha convertido más de un 75 % del ácido propiónico en propionato de metilo y agua.

30 El peso de los alquitranes producidos desde la corriente de salida de este lecho de resina se analizó permitiendo la evaporación a sequedad seguida de pesado de los componentes poco volátiles. La dependencia en el tiempo de la extracción de los alquitranes se muestra en la tabla 7.

Tabla 7

Tiempo/h	Disolvente	Temp. de tratamiento/C	Peso acumulado de alquitrán 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
290	Mezcla de esterificación	50	25	3

- 40 La cantidad total de alquitrán eliminado y la tasa de eliminación de alquitrán son superiores a la tasa de eliminación de alquitranes de una muestra equivalente de resina como se muestra en la tabla 5. Una ventaja adicional de hacer funcional el proceso usando la mezcla de tratamiento del ejemplo 9 sobre la del ejemplo 7 es que el producto en el

efluente, producido por reacción en el lecho de resina puede reciclarse.

- Después del periodo de 290 horas durante el que el lecho de resina se limpió y también se usó para esterificar una corriente de ácido propiónico en bruto, se trató posteriormente con MMA puro hasta que el nivel de metanol en la corriente de MMA que sale del lecho contenía por debajo de 3000 ppm de metanol. Entonces se usó de nuevo para purificar una corriente de MMA impuro a un caudal de 500 g/h a 55 °C. Se descubrió que la durabilidad del lecho antes de que los niveles de dienos se eleven hasta por encima de 20 ppm era un 35 % más larga usando la corriente que contiene metanol-ácido propiónico que cuando se había reactivado con metanol puro.

10 Ejemplo 10

- Se usaron dos resinas de intercambio iónico ácidas 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 hasta por encima de 20 ppm. Entonces se trataron en primer lugar con metanol hasta que la solución metanólica fue prácticamente incolora. Despues de esto, se trataron con MMA puro hasta que el nivel de metanol bajó hasta por debajo de 3000 ppm en la corriente de MMA. Los tiempos que se tarda en conseguir esto se muestran en la tabla a continuación:

Tabla 8

Resina	Tiempo hasta <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/cm3	1,15	1,15
Área superficial m2/g	25	33
Volumen de poro/cm3/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 un 30 % mayor para K2621 en comparación con K2431. Esta observación explica la elución mucho más rápida de metanol de la resina de intercambio iónico ácida K2621.

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida que se ha desactivado al menos parcialmente por contacto con un ácido o éster impuro etilénicamente insaturado que contiene impurezas diana, que comprende la etapa de:-

10 poner en contacto la resina al menos parcialmente desactivada con una alanol alifático C₁-C₁₂ para aumentar de ese modo la actividad de la misma, en el que las resinas se han usado para tratar una o más impurezas diana en el líquido impuro etilénicamente insaturado, cuyo tratamiento ha dado lugar a la desactivación de la resina y en el que las impurezas diana se seleccionan de la lista que consiste en:- dienos C₄-C₂₀ opcionalmente sustituidos; trienos C₆-C₂₀ opcionalmente sustituidos; aldehídos insaturados opcionalmente sustituidos; divinil cetona, etil isopropenil cetona, 3-metilen 1-hexen-4-ona, metacroleína e isobutanol; pentenales; y una fuente de isobutiraldehído, en el que la fuente de isobutiraldehído es el propio isobutiraldehído o un compuesto que genera isobutiraldehído cuando se expone a la resina de intercambio iónico.

15 2. Un proceso para la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de intercambio iónico ácida está en forma de un lecho de resina compactada.

20 3. Un proceso para la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el ácido o éster impuro etilénicamente insaturado se produce por condensación de formaldehído con propionato de metilo para producir MMA.

25 4. Un proceso para la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el alanol se introduce en la resina en forma de un líquido de reactivación.

5 5. Un proceso para la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la concentración molar del alanol en el líquido de reactivación es al menos un 10 % molar.

30 6. Un proceso para la reactivación de una resina de intercambio iónico ácida de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 4 o 5, en el que el ácido o éster impuro etilénicamente insaturado se produce mediante la reacción de una fuente adecuada de formaldehído en presencia de un catalizador con un éster carboxílico.

Figura 1

