

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 559**

51 Int. Cl.:
C07C 51/47 (2006.01)
C07C 57/07 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04785807 .1**
96 Fecha de presentación: **04.10.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1726578**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.2006**

54 Título: **Procedimiento para purificar ácido (met)acrílico y procedimiento para producir ésteres met(acrílicos)**

30 Prioridad:
24.12.2003 JP 2003426912

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.11.2012

73 Titular/es:
MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chomeChiyoda-ku
Tokyo 100-8251 , JP

72 Inventor/es:
YADA, SHUHEI;
TAKASAKI, K.;
OGAWA, Y. y
SUZUKI, Y.

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 391 559 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

Procedimiento para purificar ácido (met)acrílico y procedimiento para producir ésteres met(acrílicos).

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ésteres (met)acrílicos.

5 Antecedentes de la técnica anterior

Los ésteres (met)acrílicos se han usado en diversas aplicaciones como materias primas de pinturas, adhesivos, agentes de pegajosidad, resinas sintéticas, fibras o similares. Los ésteres (met)acrílicos se han producido generalmente, mediante el método de someter ácido (met)acrílico y alcohol a una reacción de esterificación en presencia de un catalizador ácido.

10 El ácido (met)acrílico usado en la reacción de esterificación se ha producido usualmente, sometiendo propileno a reacción de oxidación en fase gaseosa y a reacción de deshidratación, y a continuación, purificando el producto resultante para separar impurezas de bajo punto de ebullición e impurezas de alto punto de ebullición del mismo.

15 Se han propuesto métodos industrialmente ventajosos en los que se purifica el ácido acrílico a bajo coste, al omitir la etapa de separar las impurezas de alto punto de ebullición (por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública (KOKAI) números 9-157213, 10-237012, 10-306052 y 2001-213839).

20 Sin embargo, en el caso donde el ácido acrílico que todavía contiene impurezas de alto punto de ebullición obtenido mediante los anteriores métodos se somete a reacción de esterificación, se produce los siguientes problemas. Es decir, el ácido acrílico contiene, además de las impurezas de alto punto de ebullición, componentes de metal de transición derivados de un inhibidor de polimerización usado en la etapa de purificar el ácido acrílico. Cuando el ácido acrílico que contiene tales componentes de metal de transición se somete a una reacción de esterificación, el catalizador de reacción de esterificación usado en la misma, tiende a ser influenciado significativamente por los componentes de metal de transición. Por ejemplo, en el caso donde el catalizador de reacción de esterificación está en forma de un catalizador ácido sólido, los componentes de metal de transición tienden a ser absorbidos en sitios activos del catalizador, dando como resultado la desactivación del catalizador. Además, en el caso de catalizadores de ácido orgánico, los componentes de metal de transición se hacen reaccionar con el ácido orgánico para formar un complejo con eso y, por lo tanto, luego se insolubiliza y precipita, lo que produce la aparición de una obstrucción de los conductos, al igual que, el fracaso de continuar un funcionamiento estable durante largo período de tiempo.

30 Por otra parte, incluso cuando el anterior ácido acrílico que contiene impurezas de alto punto de ebullición se purifica usando una columna de separación de impurezas de alto punto de ebullición, el ácido acrílico purificado destilado por la parte superior de la columna de separación de impurezas de alto punto de ebullición, tiende a contener los componentes de metal de transición debido a arrastre de salpicaduras tras la destilación. En consecuencia, pese a que dicho ácido acrílico purificado se somete a la reacción de esterificación, el catalizador de reacción de esterificación también tiende a sufrir los mismos problemas significativos como se describió antes.

35 La patente inglesa GB 1.197.558 describe un procedimiento para purificar ácido acrílico mediante la separación impurezas de cobre con una resina de intercambio catiónico, que comprende recuperar el ácido acrílico de la etapa de purificación previa que es una destilación en agua, luego ponerlo en contacto con la resina para separar las impurezas metálicas, en el que el contenido de agua del ácido acrílico tras la destilación es superior a 50%.

40 La patente de EE.UU. 5.763.643 describe un procedimiento para preparar alquil-ésteres de ácido (met)acrílico, en el que el ácido (met)acrílico se pone en contacto con alcanoles en presencia de ácido como catalizador, pero no describe ninguna información con respecto al procedimiento de purificación del material de partida.

Descripción de la invención

Problema a resolver por la invención

45 La presente invención se ha hecho para resolver los problemas mencionados antes. Un objeto de la presente invención, es crear un procedimiento para purificar ácido (met)acrílico al retirar eficazmente los componentes de metal de transición del ácido (met)acrílico bruto que contiene componentes de metal de transición como impurezas, obteniéndose un procedimiento mejorado para producir ésteres (met)acrílicos que se pueden proteger de sufrir desactivación de un catalizador ácido usado en la reacción de esterificación, que puede resolver los anteriores problemas, tal como obstrucción de aparatos, y puede asegurar la producción estable de los ésteres (met)acrílicos durante un largo período de tiempo, mediante el uso del ácido (met)acrílico purificado obtenido mediante el anterior procedimiento como materia prima.

Medios para resolver el problema

Como resultado de estudios serios de los autores de la invención para resolver los anteriores problemas, se ha encontrado que cuando el ácido (met)acrílico bruto que contiene componentes de metal de transición como

impurezas se pone en contacto con una resina de intercambio catiónico para separar los componentes de metal de transición del mismo, la eliminación de los componentes de metal de transición se puede realizar de una manera extremadamente eficaz añadiendo previamente agua al ácido (met)acrílico bruto. La presente invención ha sido posible en base al anterior hallazgo.

5 Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un éster (met)acrílico, que comprende:

(i) purificar ácido (met)acrílico poniendo en contacto el ácido (met)acrílico bruto, que contiene componentes de metal de transición como impurezas, con una resina de intercambio catiónico para separar los componentes de metal de transición del mismo, añadiendo previamente agua previamente al ácido (met)acrílico bruto en una cantidad de 1 a 10% en peso, en base al peso del ácido (met)acrílico bruto antes de poner en contacto el ácido (met)acrílico bruto con la resina de intercambio catiónico; y

(ii) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico obtenido de (i) con alcohol en presencia de un catalizador ácido.

Efecto de la invención

Por consiguiente, según la presente invención, se crea un procedimiento que implica purificar ácido (met)acrílico al separar eficazmente los componentes de metal de transición del ácido (met)acrílico que contiene los componentes de metal de transición como impurezas, obteniéndose un procedimiento mejorado para producir ésteres (met)acrílicos evitando que sufran desactivación de un catalizador ácido usado en la reacción de esterificación, que puede resolver los problemas, tal como obstrucción de aparatos, y que puede asegurar la producción estable de ésteres (met)acrílicos durante un largo período de tiempo, mediante el uso del ácido (met)acrílico purificado obtenido mediante el anterior procedimiento como materia prima.

Realización preferida para llevar a cabo la invención

La presente invención se describe con detalle a continuación.

En primer lugar, se explica el procedimiento para purificar ácido (met)acrílico según la presente invención. En el procedimiento para purificar ácido (met)acrílico, se usa como materia prima ácido (met)acrílico bruto que contiene componentes de metal de transición como impurezas. Como método para producir dicho ácido (met)acrílico bruto, se pueden usar métodos convencionalmente conocidos. A saber, el ácido acrílico se produce por oxidación en fase gaseosa de propano, propileno y/o acroleína, y el ácido metacrílico se produce por oxidación en fase gaseosa de isobutileno, y/o alcohol t-butílico. El procedimiento para producir el ácido acrílico incluye usualmente las siguientes etapas (1) a (5). Mientras tanto, las siguientes etapas (1) a (5) son habituales en el procedimiento para la producción de ácido acrílico, pero también se pueden aplicar a la producción de ácido metacrílico.

(1) La etapa de formar un gas que contiene ácido acrílico mediante un método de oxidación de una etapa, en el que el ácido acrílico se produce directamente haciendo reaccionar propano, propileno y/o acroleína (isobutileno y/o alcohol t-butílico en el caso de ácido metacrílico) con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación sólido basado en óxido de molibdeno, etc.; o mediante un método de oxidación de dos etapas, en el que en primer lugar se hace reaccionar el propileno con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación sólido basado en óxido de molibdeno, etc., en la primera zona de reacción para producir acroleína, y a continuación, se hace reaccionar la acroleína resultante con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación sólido basado en óxido de molibdeno, etc., en la segunda zona de reacción para producir ácido acrílico.

(2) La etapa de poner el así obtenido gas que contiene ácido acrílico en contacto en flujo a contracorriente con el agua, en una columna de absorción para producir una disolución acuosa de ácido acrílico bruto.

(3) La etapa de extraer la disolución acuosa resultante de ácido acrílico bruto con un disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, metil-isobutil-cetona y diisobutil-cetona, y a continuación, destilar el extracto resultante para obtener un líquido que contiene ácido acrílico como fracción de la parte inferior de la columna de destilación; o someter directamente la disolución acuosa resultante de ácido acrílico bruto junto con un agente azeotrópico, tal como tolueno, acetato de butilo y octano a deshidratación azeotrópica, por ejemplo, a una temperatura de 80 a 100°C, a una presión de 6,67 a 20 kPa para obtener un líquido que contiene ácido acrílico como fracción de la parte inferior de la columna de destilación.

(4) La etapa de someter el así obtenido líquido que contiene ácido acrílico a tratamiento de destilación, para separar componentes de bajo punto de ebullición tal como ácido acético del mismo, y luego someter el líquido resultante de la parte inferior de la columna de destilación a posterior tratamiento de destilación para obtener ácido acrílico bruto como una fracción superior, al igual que, sustancias de alto peso molecular, que incluyen un dímero de ácido acrílico como un líquido de la parte inferior de la columna de destilación.

(5) La etapa de someter posteriormente el dímero de ácido acrílico obtenido como el líquido de la parte inferior a tratamiento de destilación, para obtener ácido acrílico bruto como una fracción superior de la columna de destilación.

El ácido acrílico bruto obtenido en las anteriores etapas (4) y (5) se destila posteriormente mediante métodos conocidos para separar impurezas, tales como ácido maleico y aldehídos del mismo. Como método de destilación, se puede usar diversos métodos, tales como destilación sencilla y destilación de precisión. El tratamiento de destilación se puede realizar, o bien mediante un método continuo o bien mediante un método por lotes. De estos métodos, el método continuo es preferido desde el punto de vista industrial. También, como aparato de destilación, se pueden usar aparatos convencionalmente conocidos. Mientras tanto, en algunos casos, el ácido acrílico bruto se puede someter directamente al procedimiento de purificación del ácido (met)acrílico según la presente invención sin separar las impurezas, tales como ácido maleico y aldehídos del mismo.

Puesto que el ácido (met)acrílico es un compuesto fácilmente polimerizable, las respectivas etapas de destilación descritas antes se realizan usualmente añadiendo un conocido inhibidor de la polimerización, es decir, un terminador de la polimerización o un retardante de la polimerización. Ejemplos de inhibidor de la polimerización pueden incluir usualmente compuestos de cobre, tales como cloruro cúprico, acetato de cobre, carbonato de cobre, acrilato de cobre, dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre y dibutilditiocarbamato de cobre; compuestos de manganeso, tales como dialquilditiocarbamatos de manganeso (en los que el grupo alquilo es metilo, etilo, propilo o butilo, y pueden ser iguales o diferentes entre sí), difenilditiocarbamato de manganeso, formiato de manganeso, acetato de manganeso, octanoato de manganeso, naftenato de manganeso, permanganato de manganeso y sales de manganeso del ácido etilendiaminatetraacético. Estos inhibidores de la polimerización se pueden usar en forma de una mezcla de dos o más de cualquiera de los mismos, o se pueden usar en combinación con los otros inhibidores de la polimerización.

Ejemplos de otros inhibidores de la polimerización pueden incluir compuestos de N-oxilo, tales como nitróxido de terbutilo, 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidil-1-oxilo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxilo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-oxilo y fosfito de 4,4',4''-tris-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-oxilo); compuestos fenólicos, tales como hidroquinona, metoquinona, pirogalol, catecol y resorcinol; y compuestos de fenotiazina, tales como fenotiazina, bis-(α -metilbencil)-fenotiazina, 3,7-dioctil-fenotiazina y bis-(α -dimetilbencil)-fenotiazina. Estos otros inhibidores de la polimerización se pueden usar en combinaciones de dos o más de cualquiera de los mismos. El inhibidor de la polimerización se añade usualmente en una cantidad de 1 a 1.000 ppm, en base al ácido (met)acrílico bruto.

El ácido (met)acrílico bruto del que no se separan las impurezas, tales como ácido maleico y aldehídos, contiene componentes de metal de transición usualmente en una cantidad de 1 a 10 ppm, en base al ácido (met)acrílico bruto. Se considera que los componentes de metal de transición están mezclados en el ácido (met)acrílico bruto, debido al arrastre de salpicaduras del anterior inhibidor de la polimerización usado en el procedimiento de producción del ácido (met)acrílico tras la etapa de destilación.

Los metales de transición mezclados en el ácido (met)acrílico son elementos de metales pertenecientes a Grupos 7 a 12 de la forma larga de la Tabla Periódica de 18 Grupos. Ejemplos específicos de los metales de transición pueden incluir manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc. De estos metales de transición, el manganeso tiende a ejercer una influencia significativa sobre el catalizador de reacción de esterificación usado en el procedimiento de producción de los ésteres (met)acrílicos. Por lo tanto, es preferible separar el manganeso del ácido (met)acrílico bruto en el procedimiento para purificar el ácido (met)acrílico usado en la presente invención.

En el procedimiento para purificar el ácido (met)acrílico se añade agua al ácido (met)acrílico bruto que contiene los anteriores metales de transición, y a continuación, se pone en contacto la mezcla resultante con una resina de intercambio catiónico. La cantidad de agua añadida es de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 5% en peso, en base al peso del ácido (met)acrílico bruto que contiene los metales de transición. Cuando la cantidad de agua añadida es inferior a 1% en peso, el efecto de mejorar la capacidad de separación para separar los componentes de metal de transición del ácido (met)acrílico bruto puede no mostrarse suficientemente. Cuando la cantidad de agua añadida es superior a 10% en peso, la eficacia de la subsiguiente reacción de esterificación tiende a deteriorarse, en el caso de que la mezcla de ácido (met)acrílico bruto y agua se use sucesivamente en el procedimiento de producción de los ésteres (met)acrílicos.

El agua se puede añadir al ácido (met)acrílico bruto que contiene los componentes de metal de transición en cualquier etapa sin particular limitación, siempre y cuando la etapa sea anterior a la puesta en contacto del ácido (met)acrílico bruto con la resina de intercambio catiónico para separar los metales de transición. Como método de añadir agua al ácido (met)acrílico bruto que contiene los componentes de metal de transición, se puede usar, por ejemplo, el método de conectar directamente un conducto a través del cual se hace fluir el ácido (met)acrílico bruto, a un conducto de agua, y el método de añadir agua a un recipiente de reacción proporcionado para asegurar un mezclamiento perfecto y un tiempo de residencia suficiente. También, en el caso de productos de ácido (met)acrílico bruto, se puede añadir agua directamente a los mismos.

En la presente invención, el efecto de añadir agua al ácido (met)acrílico bruto, aunque no se conoce claramente, se considera como sigue. Esto es, el agua añadida actúa para expandir los poros que están presentes alrededor de los sitios activos para la adsorción de los componentes de metal de transición en la resina de intercambio catiónico, y promover la adsorción de los componentes de metal de transición en la misma, obteniéndose como resultado la mejora de la capacidad para separar los componentes de metal de transición del ácido (met)acrílico bruto.

A continuación, el ácido (met)acrílico bruto al que se ha añadido agua, se pone en contacto con la resina de intercambio catiónico para separar los componentes de metal de transición del mismo. Como resina de intercambio catiónico se puede usar diversas resinas de intercambio catiónico sin particulares limitaciones en cuanto a las propiedades de la resina, tales como estructura y densidad de reticulación de las mismas. Por ejemplo, se puede usar preferiblemente resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte de tipo poroso o de tipo gel. De estas resinas, las resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte de tipo poroso son especialmente preferidas. Ejemplos de resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte de tipo poroso pueden incluir "MSC-1" producida por Dow Chemical Company, "PK-208", "PK-212", "PK-216", "PK-220" y "PK-228", todas producidas por Mitsubishi Chemical Corporation, "Amber List 16", "IR-116", "IR-118", "IR-122", "C-26", "C-26TR", "C-264" y "C-265", todas producidas por Rohm & Haas Co., Ltd., "SPC-108" y "SPC-112", ambas producidas por Bayer AG, y "KC-470" producida por Sumitomo Chemical Co., Ltd. Ejemplos de resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte de tipo gel pueden incluir "HCR-S", "HCR-W2" y "HGR-W2", todas producidas por Dow Chemical Company, "SK-1B", "SK-106" y "SK-110", todas producidas por Mitsubishi Chemical Corporation, "Duolite C20H" y "Duolite C255LFH", ambas producidas por Rohm & Haas Co., Ltd., y "K1221" y "K1431", ambas producidas por Bayer AG. Además, también se pueden usar resinas de intercambio catiónico de ácido débil. Estas resinas de intercambio catiónico se pueden usar individualmente o en forma de una mezcla de dos o más de cualquiera de las mismas.

El ácido (met)acrílico bruto al que se ha añadido agua, se puede poner en contacto con la resina de intercambio catiónico, por ejemplo, mediante el método de hacer fluir el ácido (met)acrílico bruto a través de un lecho fijo compuesto de resina de intercambio catiónico. En este caso, la cantidad de ácido (met)acrílico bruto que se hace fluir a través del lecho fijo no es particularmente restringida, siendo usualmente de 0,1 a 10 partes en volumen por hora, preferiblemente de 1 a 5 partes en volumen por hora, en base a una parte en volumen de la resina de intercambio catiónico. La temperatura usada tras poner en contacto el ácido (met)acrílico bruto con la resina de intercambio catiónico, está preferiblemente en el intervalo que va desde la temperatura ambiente a un punto de ebullición del ácido (met)acrílico bruto desde el punto de vista de una buena propiedad de operación. Además, el procedimiento de contacto se puede realizar preferiblemente a presión atmosférica desde el punto de vista de una buena propiedad de operación.

El ácido (met)acrílico tratado mediante el procedimiento de purificación usado en la presente invención, contiene los componentes de metal de transición en una cantidad usualmente no superior a 0,1 ppm, preferiblemente no superior a un límite de detección basado en el peso del ácido (met)acrílico.

En el procedimiento para producir ésteres de ácido (met)acrílico según la presente invención, el ácido (met)acrílico purificado obtenido mediante el anterior procedimiento para purificar ácido (met)acrílico y alcohol se someten a reacción de esterificación en presencia de un catalizador ácido.

Ejemplos del catalizador ácido usado en la reacción de esterificación puede incluir ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácidos orgánicos, tales como ácido p-toluensulfónico y ácido metanosulfónico, y ácidos sólidos, tales como resinas de intercambio catiónico. En particular, en el caso donde se utiliza catalizadores ácidos orgánicos y catalizadores ácidos sólidos, se puede mostrar más notablemente el efecto de usar el ácido (met)acrílico purificado del que se han separado los componentes de metal de transición.

Ejemplos específicos de ésteres (met)acrílicos producidos mediante el procedimiento de producción de la presente invención pueden incluir (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de ter-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isononilo y (met)acrilato de metoxietilo. Entre estos ésteres, son especialmente preferidos los ésteres producidos que usan alcoholes que tienen 4 o más átomos de carbono. Los ésteres producidos que usan alcoholes que tienen 3 o menos átomos de carbono tienen un punto de ebullición inferior al del agua, por lo que a veces puede ser difícil destilar para separar el agua tras la reacción de esterificación.

La reacción de esterificación se puede realizar mediante métodos habituales. Es decir, en la reacción de esterificación, la relación en moles entre el ácido (met)acrílico y el alcohol como materias primas, el tipo y la cantidad de catalizador usado en la misma, los métodos de reacción y las condiciones de reacción se pueden determinar apropiadamente según el tipo de alcohol usado en la misma. La disolución de éster (met)acrílico producido mediante el procedimiento de reacción de esterificación se puede someter posteriormente a diversas etapas conocidas, tales como lavado, separación líquido-líquido, extracción, evaporación y destilación para separar el catalizador, al igual que, concentración y purificación del producto de reacción, por lo que se obtiene los ésteres (met)acrílicos purificados.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle mediante ejemplos, pero los ejemplos sólo son ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la presente invención. Mientras tanto, el método para determinar cuantitativamente el manganeso presente en el ácido acrílico que se usó en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se describe a continuación.

Determinación cuantitativa de manganeso

5 Como un pretratamiento, se descompuso térmicamente una muestra en presencia de un ácido mixto de ácido sulfúrico y ácido nítrico, y luego se mezcló con agua destilada para preparar 50 mL de una disolución acuosa. A continuación, la así preparada disolución acuosa se sometió a análisis cuantitativo mediante el método ICP-AES usando un dispositivo espectroscópico de emisión ICP "JY-138U" fabricado por Horiba Limited.

Ejemplo 1

10 Se añadió un acetato de manganeso anhidro (II) a una disolución que contenía 99% en peso de ácido acrílico y 1% en peso de agua destilada, de manera que la concentración de manganeso en la disolución fue de 1.200 ppm, en base al peso de la disolución, obteniéndose así una disolución de ácido acrílico que contenía manganeso. Tras mantener la temperatura de un lecho fijo lleno de 40 mL de una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte de tipo poroso "DIAION PK-216H", producida por Mitsubishi Chemical Corporation, a 25°C, la disolución de ácido acrílico que contenía manganeso preparada antes se hizo fluir a través del lecho fijo a un caudal de una parte en volumen por hora, en base a una parte en volumen de la resina. Tras el paso de 2 horas, 3 horas, 4 horas y 5 horas desde el inicio del flujo de la disolución a través del lecho fijo, se recuperaron los respectivos efluentes y se sometieron a análisis para determinar la concentración de manganeso de los mismos. Las concentraciones de manganeso en las respectivas disoluciones antes y después de fluir la disolución a través del lecho fijo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tiempo de fluidez de la disolución	Concentración de manganeso en efluente (ppm en peso)
Antes de fluir	1.200
Tras 2 horas	No detectado
Tras 3 horas	No detectado
Tras 4 horas	30
Tras 5 horas	100

20 Además, el así obtenido efluente y n-butanol como alcohol se sometieron a reacción de esterificación continua en presencia de ácido p-toluensulfónico como un catalizador ácido orgánico, usando un aparato de reacción de esterificación habitual. Como resultado, se confirmó que no se precipitó ningún complejo del catalizador ácido orgánico incluso tras el paso de 120 horas, a saber, la reacción de esterificación continua se pudo realizar de manera estable.

Ejemplo comparativo 1

30 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el definido en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió agua destilada. Tras el paso de 2 horas, 3 horas y 4 horas desde el inicio del flujo de la disolución a través del lecho fijo, se recuperaron los respectivos efluentes y se sometieron a análisis para determinar la concentración de manganeso de los mismos. Las concentraciones de manganeso en las disoluciones recuperadas antes y después de fluir la disolución a través del lecho fijo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Tiempo de fluidez de la disolución	Concentración de manganeso en efluente (ppm en peso)
Antes de fluir	1.200
Tras 2 horas	80
Tras 3 horas	480
Tras 4 horas	810

Además, el así obtenido efluente y n-butanol como alcohol se sometieron a reacción de esterificación continua en presencia de ácido p-toluensulfónico como un catalizador ácido orgánico, usando un aparato de reacción de esterificación habitual. Como resultado, se confirmó que una boquilla del aparato se obstruyó con precipitados tras el paso de 40 horas. Por lo tanto, se tuvo que terminar la reacción de esterificación

5 Ejemplo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el definido en el Ejemplo 1, excepto que se añadió agua destilada en una cantidad de 5% en peso. Tras el paso de 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas, 12 horas y 24 horas desde el inicio del flujo de la disolución a través del lecho fijo, se recuperaron los respectivos efluentes y se sometieron a análisis para determinar la concentración de manganeso de los mismos. Las concentraciones de manganeso en las respectivas disoluciones antes y después de fluir la disolución a través del lecho fijo se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Tiempo de fluidez de la disolución	Concentración de manganeso en efluente (ppm en peso)
Antes de fluir	1.200
Tras 2 horas	No detectado
Tras 3 horas	No detectado
Tras 4 horas	No detectado
Tras 5 horas	No detectado
Tras 12 horas	No detectado
Tras 24 horas	140

Ejemplo 3

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el definido en el Ejemplo 2, excepto que la cantidad de ácido acrílico que fluyó a través del lecho fijo se cambió a 10 partes en volumen por hora, en base a una parte en volumen de la resina. Tras el paso de 0,5 horas y 2 horas desde el inicio del flujo de la disolución a través del lecho fijo, se recuperaron los respectivos efluentes y se sometieron a análisis para determinar la concentración de manganeso de los mismos. Las concentraciones de manganeso en las respectivas disoluciones antes y después de fluir la disolución a través del lecho fijo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Tiempo de fluidez de la disolución	Concentración de manganeso en efluente (ppm en peso)
Antes de fluir	1.200
Tras 0,5 horas	10
Tras 2 horas	520

Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el definido en el Ejemplo 3, excepto que no se añadió agua destilada. Tras el paso de 1 hora, 2,5 horas y 4 horas desde el inicio del flujo de la disolución a través del lecho fijo, se recuperaron los respectivos efluentes y se sometieron a análisis para determinar la concentración de manganeso de los mismos. Las concentraciones de manganeso en las respectivas disoluciones antes y después de fluir la disolución a través del lecho fijo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Tiempo de fluidez de la disolución	Concentración de manganeso en efluente (ppm en peso)
Antes de fluir	1.200
Tras 1 hora	1.100
Tras 2,5 horas	1.100
Tras 4 horas	1.100

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un éster (met)acrílico, que comprende:

5 (i) purificar ácido (met)acrílico poniendo en contacto el ácido (met)acrílico bruto, que contiene componentes de metal de transición como impurezas, con una resina de intercambio catiónico para separar los componentes de metal de transición del mismo, añadiendo previamente agua al ácido (met)acrílico bruto en una cantidad de 1 a 10% en peso, en base al peso del ácido (met)acrílico bruto antes de poner en contacto el ácido (met)acrílico bruto con la resina de intercambio catiónico; y

(ii) hacer reaccionar el ácido (met)acrílico obtenido de (i) con alcohol en presencia de una catalizador ácido.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente de metal de transición es manganeso.

10 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador ácido es una resina de intercambio catiónico o un ácido orgánico.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la resina de intercambio catiónico es una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte de tipo poroso.