

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 363**

51 Int. Cl.:

C07C 51/38 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2012 PCT/GB2012/050272**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12107758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2012 E 12706094 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2673253**

54 Título: **Un método de extracción de ácido (met)acrílico**

30 Prioridad:

09.02.2011 GB 201102249
24.06.2011 GB 201110741

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2018

73 Titular/es:

LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)
Cassel Works, New Road
Billingham TS23 1LE, GB

72 Inventor/es:

JOHNSON, DAVID WILLIAM;
EASTHAM, GRAHAM RONALD;
POLIAKOFF, MARTYN y
HUDDLE, THOMAS ANDREW

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 677 363 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

Un método de extracción de ácido (met)acrílico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico (que en la presente significa ácido acrílico o ácido metacrílico) o derivados tales como ésteres de los mismos mediante la descarboxilación de ácidos seleccionados en presencia de catalizadores básicos y a la extracción del producto de ácido (met)acrílico del medio de reacción.
- 10 Ácido acrílico (AA) y ácido metacrílico (MAA) y sus ésteres, particularmente ésteres metílico, etílico y butílico, tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de butilo son monómeros importantes en la industria química. Su principal aplicación es la producción de polímeros para diversas aplicaciones. Las aplicaciones de polímeros más significativas son para ácido acrílico en polímeros superabsorbentes, y ésteres de metacrilato y acrilato para recubrimientos de superficies y para plásticos de alta claridad óptica producidos por la colada, el moldeo o la extrusión de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Además, se usan muchos copolímeros de AA y sus ésteres y MAA o MMA; copolímeros importantes son copolímeros de MMA con α -metilestireno, acrilato de etilo y acrilato de butilo. Actualmente, se producen AA, MMA y MAA completamente a partir de materias primas petroquímicas.
- 15
- 20 Convencionalmente, se ha producido MMA industrialmente por medio de la denominada ruta de acetona-cianhidrina. El procedimiento requiere mucho capital y produce MMA a partir de acetona y cianuro de hidrógeno a un coste relativamente alto. El procedimiento se efectúa formando acetona-cianhidrina a partir de la acetona y el cianuro de hidrógeno: la deshidratación de este producto intermedio produce sulfato de metacrilamida, que luego se hidroliza para producir MAA. El producto intermedio cianhidrina se convierte con ácido sulfúrico en un éster de sulfato de la metacrilamida, cuya metanólisis da bisulfato de amonio y MMA. Sin embargo, este método no sólo es caro sino que también el ácido sulfúrico y el cianuro de hidrógeno requieren una manipulación cuidadosa y cara para mantener una operación segura y el procedimiento produce grandes cantidades de sulfato amónico como subproducto. La conversión de este sulfato de amonio ya sea en un fertilizante utilizable o nuevamente en ácido sulfúrico requiere un equipo de alto coste de capital y costes de energía significativos.
- 25
- 30 Alternativamente, en un procedimiento adicional, se sabe que comienza con un isobutileno o, equivalentemente, el reactivo t-butanol que luego se oxida a metacroleína y luego a MAA.
- 35 Un procedimiento mejorado que da un alto rendimiento y selectividad y muchos menos subproductos es un procedimiento de dos etapas conocido como el procedimiento Alpha. La etapa I se describe en el documento WO96/19434 y se refiere al uso del ligando de 1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil)benzeno en la carbonilación catalizada por paladio de etileno a propionato metilo con alto rendimiento y selectividad. El solicitante ha desarrollado también un procedimiento para la conversión catalítica de propionato de metilo (MEP) en MMA usando formaldehído. Un catalizador adecuado para esto es un catalizador de cesio sobre un soporte, por ejemplo, sílice. Este procedimiento de dos etapas, aunque es significativamente ventajoso en comparación con los procedimientos de la competencia que se encuentran disponibles, sin embargo depende de materias primas de etileno, predominantemente de petróleo crudo y gas natural, aunque también se encuentra disponible bioetanol como fuente de etileno.
- 40
- 45 El ácido acrílico se prepara convencionalmente mediante oxidación de propeno que se deriva exclusivamente de materias primas de petróleo, gas o carbón.
- 50 Durante muchos años, la biomasa se ha ofrecido como una alternativa a los combustibles fósiles, tanto como un posible recurso energético alternativo, como un recurso alternativo para materias primas de procedimientos químicos. Por consiguiente, una solución obvia para la dependencia de los combustibles fósiles es llevar a cabo cualquiera de los procedimientos conocidos para la producción de AA, MMA o MAA usando una materia prima derivada de biomasa.
- 55 Con respecto a esto, se conoce bien que el gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno) puede derivarse de biomasa y que puede prepararse metanol a partir del gas de síntesis. Varias plantas industriales producen metanol a partir de gas de síntesis basándose en esto, por ejemplo, en Lausitzer Analytik GmbH Laboratorium für Umwelt und Brennstoffe Schwarze Pumpe en Alemania y Biomethanol Chemie Holdings, Delfzijl, en los Países Bajos. Nouri y Tillman, en Evaluating synthesis gas based biomass to plastics (BTP) technologies, (ESA-Report 2005:8 ISSN 1404-8167) enseñan la viabilidad de usar metanol producido a partir del gas de síntesis como una materia prima directa o para la producción de otras materias primas tales como formaldehído. Hay también muchas publicaciones de patentes y otras que no son patentes sobre la producción de un gas de síntesis adecuado para la producción de productos químicos a partir de biomasa.
- 60
- 65 La producción de etileno mediante deshidratación de etanol derivado de biomasa está también bien establecida en plantas productoras, especialmente en Brasil.
- La producción de ácido propiónico a partir de la carbonilación de etanol y la conversión del glicerol derivado de

biomasa en moléculas tales como acroleína y ácido acrílico también está bien establecida en la bibliografía de patentes.

5 De este modo, el etileno, el monóxido de carbono y el metanol tienen rutas de fabricación bien establecidas a partir de biomasa. Los productos químicos producidos por este procedimiento o bien se comercializan con la misma especificación que los materiales derivados de petróleo/gas, o bien se usan en procedimientos en los que se requiere la misma pureza.

10 De este modo, en principio, no existe barrera alguna para la operación del denominado procedimiento Alpha anterior para producir propionato de metilo a partir de materias primas derivadas de biomasa. De hecho, su uso como materia prima sencilla tal como etileno, monóxido de carbono y metanol más bien lo aparta como candidato ideal.

15 Con respecto a esto, el documento WO2010/058119 se refiere explícitamente al uso de materias primas de biomasa para el procedimiento Alpha anterior y a la conversión catalítica de propionato de metilo (MEP) producido en MMA usando formaldehído. Estos MEP y las materias primas de formaldehído podrían proceder de una fuente de biomasa tal como se mencionó anteriormente. Sin embargo, tal solución implica todavía un considerable procesamiento y purificación del recurso de biomasa para obtener la materia prima cuyas etapas de procedimiento implican por sí mismas el uso considerable de combustibles fósiles.

20 Además, el procedimiento Alpha requiere múltiples materias primas en una ubicación, lo que puede conducir a problemas de disponibilidad. Sería por tanto ventajoso si cualquier ruta bioquímica evitara la multiplicidad de materias primas o disminuyera el número de materias primas.

25 El ácido acrílico se prepara convencionalmente mediante la oxidación de propeno que se deriva exclusivamente de materias primas del petróleo, gas o carbón.

Por tanto, todavía se requiere una ruta basada en combustible no fósil alternativa mejorada para los monómeros de acrilato tales como AA, MMA y MAA.

30 El documento PCT/GB2010/052176 divulga un procedimiento para la fabricación de disoluciones acuosas de acrilatos y metacrilatos respectivamente a partir de disoluciones de ácidos málico y citramálico y sus sales.

35 Carlsson *et al.* Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 1989-1996 han divulgado la descarboxilación de ácido itacónico para dar MAA a altas temperaturas de 360°C y con un máximo rendimiento del 70%, en donde una proporción del ácido está presente como una sal de base, por ejemplo, itaconato de sodio. Desafortunadamente, Carlsson no divulga ninguna metodología de purificación para recuperar el MAA del medio de reacción. Carlsson divulga que la actividad para la reacción de descomposición aumenta con la concentración de la sal sódica en relación con el ácido libre. La selectividad disminuye a medida que la concentración de ácido itacónico se eleva en la disolución antes de la descomposición.

40 El documento US 4142058 divulga la extracción de ácido metacrílico a partir de disoluciones acuosas ácidas usando mezclas de MMA y tolueno bajo flujo contracorriente. La fase acuosa se pierde. El documento US 3968153 divulga la extracción de ácido acrílico y/o metacrílico de una fase acuosa usando metiletil cetona y xilenos. El documento US 4956493 divulga la extracción de ácido metacrílico de su disolución acuosa usando un hidrocarburo alifático de cadena saturada que tiene de 6 a 9 átomos de carbono como disolvente. Se dice que el xileno y el tolueno son problemáticos. El documento EP 710643 usa un disolvente orgánico para extraer ácido metacrílico de su disolución acuosa y trata el extracto orgánico con agua para ayudar en la eliminación del extracto de los ácidos citracónico y maleico de punto de ebullición próximo. El documento US 4879412 y el documento JP 193740/1989 comentan el tratamiento de la fase orgánica con una resina de intercambio iónico básica y el documento US 5196578 divulga un procedimiento similar usando aminas. Los procedimientos son problemáticos porque introducen impurezas adicionales y pueden conducir a subproductos que provocan la polimerización del ácido metacrílico conduciendo a fallo del equipo.

55 Los expertos en la técnica se darán cuenta de que las condiciones de la disolución generada según las enseñanzas de Carlsson *et al* no serían adecuadas para la posterior extracción con disolvente debido a la baja concentración de MAA y la alta concentración de la base. Las sales de base de AA y MAA tienen altas solubilidades en agua y muy bajas solubilidades en disolventes orgánicos.

60 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que pueden extraerse AA y MAA de un medio de reacción de descarboxilación acuoso, en presencia de un catalizador básico con un rendimiento sorprendentemente mejorado. Además, el procedimiento de extracción permite que las disoluciones básicas después de la extracción se recirculen a la reacción de descarboxilación de manera que puede lograrse un procedimiento continuo de descarboxilación y de extracción para generar AA y MAA a partir de ácidos di y tricarbónicos con una única adición de base, de manera que la reacción básica catalizada puede realizarse de manera continua.

65 Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona un método de extracción de ácido (met)acrílico a

partir de un medio de reacción acuoso, estando formado el medio de reacción acuoso por al menos un catalizador básico y al menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido maleico, fumárico, málico, itacónico, citracónico, mesacónico y citramálico o mezclas de los mismos en disolución acuosa y que contiene los productos de descarboxilación catalizada por base de los mismos, incluyendo la sal de base de (met)acrilato y/o ácido (met)acrílico, comprendiendo el método las etapas de introducir un disolvente orgánico en dicho medio de reacción acuoso para la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico a una fase orgánica en el que el método se caracteriza porque se añade una cantidad adicional de al menos uno de dichos ácidos dicarboxílicos y/o un precursor del mismo a dicho medio de reacción acuoso para potenciar la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico al disolvente orgánico.

Preferiblemente, la concentración de ácido (met)acrílico en la extracción de fase acuosa es de al menos $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, más preferiblemente, al menos $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, lo más preferiblemente, al menos $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, especialmente, al menos $0,3$ ó $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$. En una reacción discontinua, esta concentración se aplica al medio de reacción al comienzo de la extracción y en un procedimiento continuo se aplica al punto de partida de la extracción. La concentración del ácido (met)acrílico al final de la extracción dependerá del número de etapas pero, preferiblemente, estará por debajo del 50%, más preferiblemente del 30%, lo más preferiblemente del 20% del nivel inicial.

Ventajosamente, concentraciones de ácido (met)acrílico a estos niveles dan como resultado una mejor extracción a la fase orgánica.

Generalmente, la concentración molar del catalizador básico en el medio de reacción acuoso durante la extracción del ácido (met)acrílico del mismo es \leq que la concentración global de ácido en el mismo mol/mol, más preferiblemente, la concentración molar del catalizador básico $\leq 75\%$ mol/mol de la concentración global de ácido durante la extracción, lo más preferiblemente, la concentración molar del catalizador básico en el medio de reacción acuoso durante la extracción del ácido (met)acrílico del mismo es \leq que la concentración de ácido no (met)acrílico mol/mol, más especialmente, $\leq 80\%$ de la concentración de ácido no (met)acrílico mol/mol durante la extracción.

Preferiblemente, el nivel molar del catalizador básico con respecto a al menos un ácido dicarboxílico y/o precursor del mismo se mantiene a un nivel subestequiométrico en relación con la formación de la primera sal de ácido del mismo durante el procedimiento de extracción y la cantidad de ácido dicarboxílico añadida se determina en consecuencia.

Mezclas adecuadas de ácido dicarboxílico para la producción de ácido metacrílico son ácido itacónico, citramálico, citracónico y mesacónico, más preferiblemente, ácido itacónico, citramálico y citracónico. Mezclas adecuadas de ácido dicarboxílico para la producción de ácido acrílico son ácido maleico, fumárico y málico, más preferiblemente, ácido málico.

Ventajosamente, la extracción no requiere la adición de ningún agente de procedimiento externo a la fase acuosa de manera que la fase acuosa puede recircularse fácil y eficazmente al medio de reacción de descarboxilación para una descarboxilación adicional en condiciones catalizadas por base seguido por extracción adicional. De este modo, se necesita poco o nada de base adicional para procesar adicionalmente ácido dicarboxílico a ácido (met)acrílico. Del mismo modo, los únicos ácidos añadidos al sistema son los ácidos dicarboxílicos y/o ácidos precursores implicados en la producción de ácido (met)acrílico o los ácidos formados en el procedimiento de producción. No se requiere ningún ácido inorgánico externo.

Según un aspecto todavía adicional de la presente invención se proporciona un método de extracción de ácido (met)acrílico de un medio de reacción acuoso, medio de reacción acuoso que está formado por al menos un catalizador básico y al menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido maleico, fumárico, málico, itacónico, citracónico, mesacónico o citramálico o mezclas de los mismos en disolución acuosa y que contiene los productos de descarboxilación catalizada por base de los mismos incluyendo una sal de base de (met)acrilato o ácido (met)acrílico, comprendiendo el método la etapa de extraer con disolvente el ácido (met)acrílico a una fase orgánica que comprende un disolvente orgánico en contacto con dicho medio de reacción acuoso en el que el método se caracteriza porque se añade una cantidad adicional de al menos uno de dichos ácidos dicarboxílicos y/o un precursor del mismo a dicho medio de reacción acuoso que contiene dichos productos de descarboxilación catalizada por base de los mismos para potenciar la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico a la fase orgánica.

Preferiblemente, el método de cualquier aspecto en el presente documento incluye la etapa de separar la fase orgánica de la fase acuosa después de la extracción seguido por el tratamiento posterior de la fase orgánica para aislar el ácido (met)acrílico extraído en el procedimiento de extracción con disolvente orgánico. Un tratamiento adecuado de la fase orgánica es la destilación para obtener ácido (met)acrílico.

Se entenderá que el ácido dicarboxílico que es un ácido dibásico puede formar una primera y una segunda sal de ácido del mismo con una base y el término primera sal de ácido debe entenderse en consecuencia y no pretende referirse a la sal con un segundo grupo ácido o adicional en el ácido dicarboxílico o precursor del mismo sino solamente a la primera sal de ácido que forma.

Ventajosamente, al mantener la base a los niveles subestequiométricos de la primera sal de ácido con respecto al nivel del ácido dicarboxílico y/o precursor en el medio acuoso/medio de reacción, se mejora la extracción del ácido (met)acrílico al disolvente orgánico adecuado.

- 5 Preferiblemente, en el caso de descomposición de ácidos para la formación de MAA, el disolvente orgánico es un disolvente orgánico externo con respecto al medio acuoso/medio de reacción.

10 Preferiblemente, al menos algo del ácido citracónico está presente en el medio acuoso. Ventajosamente, esto mejora la extracción. Sin embargo, el ácido más adecuado actualmente es el ácido itacónico debido a su disponibilidad comercial o ácido citramálico.

15 Un precursor adecuado es uno que puede recircularse para producir uno o más de dichos ácidos dicarboxílicos. El precursor se descompondrá en condiciones adecuadas de temperatura y presión para producir dichos ácidos dicarboxílicos. En consecuencia, el precursor puede considerarse como una fuente del ácido dicarboxílico. Se apreciará que un catalizador básico ya está presente de manera que la descomposición del precursor puede catalizarse ventajosamente por base en tales condiciones adecuadas. Un precursor adecuado para los ácidos itacónico, citracónico, mesacónico o citramálico es el ácido cítrico que puede deshidratarse y descarboxilarse para producir al menos uno de los ácidos itacónico, citracónico, mesacónico o descarboxilarse para producir ácido citramálico. Esta reacción tiene lugar en condiciones adecuadas de temperatura y presión y opcionalmente en presencia del catalizador básico sin la necesidad de un catalizador diferenciado adicional. Sin embargo, se ha descubierto que la adición de ácido cítrico al medio acuoso/medio de reacción antes de la extracción también ayuda a la extracción del ácido metacrílico como ácido añadido, mientras que tampoco se introduce un reactivo externo que es necesario eliminar por sí mismo del medio acuoso/medio de reacción porque el ácido cítrico puede luego tratarse posteriormente para generar más ácido dicarboxílico y por tanto ácido metacrílico en un procedimiento continuo.

- En cualquier aspecto en el presente documento, el disolvente orgánico puede introducirse en el medio acuoso antes o después de la descarboxilación

30 Preferiblemente, el nivel subestequiométrico se mantiene después, si es necesario, implementándose tras la reacción mediante el ácido añadido, durante al menos esa parte del procedimiento de extracción en el presente documento que se lleva a cabo después de la etapa de descarboxilación.

35 Según un cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico que comprende los pasos de:

formar un medio acuoso de al menos un catalizador básico y al menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido fumárico, maleico, málico, itacónico, citracónico, mesacónico o citramálico o mezclas de los mismos;

40 descarboxilar el al menos un ácido dicarboxílico en presencia de al menos un catalizador básico en condiciones adecuadas de temperatura y presión para producir un ácido (met)acrílico y/o sales de base del mismo en el medio acuoso;

45 introducir un disolvente orgánico en dicho medio acuoso para la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico a la fase orgánica;

50 caracterizado por la etapa de añadir una cantidad adicional de al menos uno de dichos ácidos dicarboxílicos y/o un precursor del mismo a dicho medio acuoso, preferiblemente, después de la etapa de descarboxilación para potenciar la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico a la fase orgánica.

Ventajosamente, según algunas realizaciones de la invención, también es posible mantener el nivel del catalizador básico para dicho al menos un ácido dicarboxílico y/o precursor del mismo a un nivel subestequiométrico en relación con la formación de la primera sal de ácido del mismo durante la descarboxilación.

55 Los disolventes orgánicos adecuados para la extracción del ácido (met)acrílico incluyen disolventes de hidrocarburos o disolventes oxigenados, particularmente disolventes de hidrocarburos C₄-C₂₀. Los disolventes de hidrocarburos pueden ser alifáticos, aromáticos o aromáticos en parte, saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o cíclicos en parte, lineales o ramificados. Los disolventes oxigenados pueden ser ésteres, éteres o cetonas. Los disolventes adecuados incluyen tolueno, benceno, etilbenceno, xileno, trimetilbenceno, octano, heptano, hexano, pentano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, metilciclohexano, metiletil cetona, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos. También pueden usarse líquidos iónicos que son inmiscibles con agua.

65 Una mezcla de disolventes preferida para la extracción de MAA es un disolvente de hidrocarburos C₄-C₂₀ y MMA. Una mezcla adecuada contiene el 1-40% de MMA, más normalmente, el 5-30% de MMA con el resto formado por el/los disolvente(s) de hidrocarburos. Disolventes de hidrocarburo preferidos para este propósito son tolueno y xilenos.

5 No obstante, se prefiere usar solamente hidrocarburos C₄-C₂₀ ya sea solos o en mezclas con otros hidrocarburos como disolvente de extracción. Preferiblemente, la permisividad relativa (estática) del hidrocarburo o de cada uno de los hidrocarburos en una mezcla de hidrocarburos es de menos de 20, más preferiblemente, menos de 8, más preferiblemente, menos de 3 a 20°C y presión atmosférica. En consecuencia, se prefieren hidrocarburos que tienen una permisividad (estática) relativa en el intervalo de 1,6 a 20, más preferiblemente en el intervalo de 1,7 a 8, más preferiblemente, en el intervalo de 1,8 a 3 a 20°C y presión atmosférica.

10 Los disolventes preferidos y las mezclas para la extracción de AA tienen una permisividad relativa (estática) de menos de 20, más preferiblemente, menos de 10, lo más preferiblemente, menos de 7 a 20°C y presión atmosférica. Normalmente, la permisividad relativa (estática) es de al menos 1,6, más normalmente, al menos, 2,0, lo más normalmente, al menos, 2,3. En consecuencia, se prefieren disolventes que tienen una permisividad relativa (estática) en el intervalo de 1,6 a 20, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 10, lo más preferiblemente, en el intervalo de 2,2 a 8 todo a 20°C y presión atmosférica.

15 Los reactivos de ácido(s) dicarboxílico(s) y el catalizador básico no son necesariamente el único compuesto presente en el medio acuoso/medio de reacción. El/los ácido(s) dicarboxílico(s) junto con cualquier otro compuesto presente generalmente se disuelven en una disolución acuosa para la descarboxilación térmica catalizada por base.

20 Preferiblemente, la descarboxilación catalizada por base del al menos un ácido dicarboxílico tiene lugar a menos de 350°C, normalmente, menos que 330°C, más preferiblemente, hasta 310°C, lo más preferiblemente hasta 300°C. En cualquier caso, una temperatura más baja preferida para el procedimiento de descarboxilación de la presente invención es 200°C. Intervalos de temperatura preferidos para el procedimiento de descarboxilación de la presente invención son de entre 200 y hasta 349°C, más preferiblemente, entre 220 y 320°C, lo más preferiblemente, entre 240 y 310°C, especialmente entre 240 y 290°C. Un intervalo de temperatura especialmente preferido es 240-275°C, lo más especialmente, 245-275°C

La reacción de descarboxilación catalizada por base tiene lugar a una temperatura a la cual el medio acuoso/medio de reacción está en la fase líquida. Normalmente, el medio acuoso/medio de reacción es una disolución acuosa.

30 Preferiblemente, la descarboxilación catalizada por base tiene lugar con los reactivos de ácido dicarboxílico y preferiblemente el catalizador básico en disolución acuosa.

35 Ventajosamente, llevar a cabo la descarboxilación a temperaturas más bajas evita la producción de cantidades significativas de subproductos que pueden ser difíciles de extraer y pueden provocar problemas de purificación y procesamiento adicionales en un procedimiento industrial. Por tanto, el procedimiento proporciona una selectividad sorprendentemente mejorada en este intervalo de temperatura. Además, la descarboxilación a temperatura más baja usa menos energía y por tanto crea una huella de carbono más pequeña que las descarboxilaciones a alta temperatura.

40 Preferiblemente, la etapa de extracción del ácido (met)acrílico tiene lugar a una temperatura menor que o igual a las temperaturas de descarboxilación detalladas anteriormente, más preferiblemente sin embargo a menos de 100°C, lo más preferiblemente, a menos de 80°C, especialmente menos de 60°C. En cualquier caso, una temperatura más baja preferida para la etapa de extracción de la presente invención es -10°C, más preferiblemente, 0°C. Los intervalos de temperatura preferidos para la etapa de extracción de la presente invención son de entre -10 y hasta 349°C, más preferiblemente, entre -10 y 100°C, más preferiblemente, entre 0 y 80°C, especialmente entre 10 y 60°C, más especialmente 30-50°C.

La etapa de extracción tiene lugar a una temperatura a la cual las fases orgánica y acuosa están en la fase líquida.

50 En consecuencia, la etapa de extracción tiene lugar a una presión a la cual las fases orgánica y acuosa se están en la fase líquida, generalmente, la extracción tiene lugar a presión atmosférica.

55 Los ácidos dicarboxílicos se encuentran disponibles de fuentes de combustible no fósil. Por ejemplo, los ácidos itacónico, citramálico, citracónico o mesacónico podrían producirse a partir de precursores tales como ácido cítrico o ácido isocítrico mediante deshidratación y descarboxilación a temperaturas adecuadamente altas o a partir de ácido aconítico mediante descarboxilación a temperaturas adecuadamente altas. Se apreciará que ya está presente un catalizador básico de manera que el precursor puede someterse a deshidratación y/o descomposición catalizada por base. El ácido cítrico y el ácido isocítrico pueden producirse por sí mismos a partir de procedimientos de fermentación conocidos y el ácido aconítico puede producirse a partir de los ácidos anteriores. En consecuencia, el procedimiento de la invención en cierto modo proporciona una ruta biológica o sustancialmente biológica para generar (met)acrilatos directamente mientras que minimiza la dependencia de los combustibles fósiles.

65 El documento US5849301 divulga un procedimiento para la producción de ácidos málico y fumárico a partir de glucosa. El documento US5766439 divulga un procedimiento para la producción de ácido maleico. El ácido málico también se encuentra disponible mediante extracción de productos producidos en la agricultura tales como zumo de manzana.

Para mantener los reactivos en la fase líquida en las condiciones de temperatura anteriores, se lleva a cabo la reacción de descarboxilación de al menos un ácido dicarboxílico a presiones adecuadas que exceden la presión atmosférica. Las presiones adecuadas que mantendrán los reactivos en la fase líquida en los intervalos de temperatura anteriores son mayores de 1.378 kPa (200 psi), más adecuadamente, mayores de 2.068 kPa (300 psi), lo más adecuadamente, mayores de 3.102 kPa (450 psi) y en cualquier caso a una presión más alta que aquella por debajo de la cual el medio reactivo hervirá. No hay ningún límite superior de presión pero el experto en la técnica operará dentro de límites prácticos y dentro de las tolerancias de los aparatos, por ejemplo, a menos de 68.947 kPa (10.000 psi), más normalmente, a menos de 34.473 kPa (5.000 psi), lo más normalmente, a menos de 27.578 kPa (4.000 psi).

Preferiblemente, la reacción de descarboxilación anterior está a una presión de entre aproximadamente 1.378 kPa y 68.947 kPa (200 y 10000 psi). Más preferiblemente, la reacción está a una presión de entre aproximadamente 2.068 kPa y 34.473 kPa (300 y 5000 psi) y aún más preferiblemente entre aproximadamente 3.102 kPa y 20.684 kPa (450 y 3000 psi).

En una realización preferida, la reacción anterior está a una presión a la cual el medio acuoso/medio de reacción está en la fase líquida.

La reacción anterior está a una temperatura y presión a la cual el medio acuoso/medio de reacción está en la fase líquida.

Tal como se mencionó anteriormente, el catalizador es un catalizador básico.

Preferiblemente, el catalizador comprende una fuente de iones OH⁻. Preferiblemente, el catalizador básico comprende un óxido, hidróxido, carbonato, acetato (etanoato), alcóxido, hidrogenocarbonato o sal de metal de un ácido di- o tri-carboxílico que puede descomponerse, o un compuesto de amonio cuaternario de uno de los anteriores; más preferiblemente un óxido, hidróxido, carbonato, acetato, alcóxido, hidrogenocarbonato o sal de metal del grupo I o del grupo II de un ácido di- o tri-carboxílico o ácido (met)acrílico. El catalizador básico también puede comprender una o más aminas.

Preferiblemente, el catalizador básico se selecciona de uno o más de los siguientes: LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, CsOH, Sr(OH)₂, RbOH, NH₄OH, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, (NH₄)₂CO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃, CsHCO₃, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂, Sr(HCO₃)₂, Ba(HCO₃)₂, NH₄HCO₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO, CaO, SrO, BaO, Li(OR¹), Na(OR¹), K(OR¹), Rb(OR¹), Cs(OR¹), Mg(OR¹)₂, Ca(OR¹)₂, Sr(OR¹)₂, Ba(OR¹)₂, NH₄(OR¹) en donde R¹ es cualquier grupo alquilo C₁ a C₆ ramificado, no ramificado o cíclico, opcionalmente sustituido con uno o más grupos funcionales; NH₄(RCO₂), Li(RCO₂), Na(RCO₂), K(RCO₂), Rb(RCO₂), Cs(RCO₂), Mg(RCO₂)₂, Ca(RCO₂)₂, Sr(RCO₂)₂ o Ba(RCO₂)₂, en donde RCO₂ se selecciona de malato, fumarato, maleato, citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato, citrato, oxalato y (met)acrilato; (NH₄)₂(CO₂RCO₂), Li₂(CO₂RCO₂), Na₂(CO₂RCO₂), K₂(CO₂RCO₂), Rb₂(CO₂RCO₂), Cs₂(CO₂RCO₂), Mg(CO₂RCO₂), Ca(CO₂RCO₂), Sr(CO₂RCO₂), Ba(CO₂RCO₂), (NH₄)₂(CO₂RCO₂), en donde CO₂RCO₂ se selecciona de malato, fumarato, maleato, citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato y oxalato; (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Li₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂), K₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Sr₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ba₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, en donde CO₂R(CO₂)CO₂ se selecciona de citrato, isocitrato y aconitato; metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, anilina; y R₄NOH en donde R se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo. Más preferiblemente, la base se selecciona de uno o más de los siguientes: LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, CsOH, Sr(OH)₂, RbOH, NH₄OH, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, (NH₄)₂CO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃, CsHCO₃, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂, Sr(HCO₃)₂, Ba(HCO₃)₂, NH₄HCO₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O; NH₄(RCO₂), Li(RCO₂), Na(RCO₂), K(RCO₂), Rb(RCO₂), Cs(RCO₂), Mg(RCO₂)₂, Ca(RCO₂)₂, Sr(RCO₂)₂ o Ba(RCO₂)₂, en donde RCO₂ se selecciona de malato, fumarato, maleato, itaconato, citrato, oxalato, (met)acrilato; (NH₄)₂(CO₂RCO₂), Li₂(CO₂RCO₂), Na₂(CO₂RCO₂), K₂(CO₂RCO₂), Rb₂(CO₂RCO₂), Cs₂(CO₂RCO₂), Mg(CO₂RCO₂), Ca(CO₂RCO₂), Sr(CO₂RCO₂), Ba(CO₂RCO₂), (NH₄)₂(CO₂RCO₂), en donde CO₂RCO₂ se selecciona de malato, fumarato, maleato, citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato, oxalato; (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Li₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂), K₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Sr₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ba₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, en donde CO₂R(CO₂)CO₂ se selecciona de citrato, isocitrato; hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de tetraetilamonio. Más preferiblemente, la base se selecciona de uno o más de los siguientes: NaOH, KOH, Ca(OH)₂, CsOH, RbOH, NH₄OH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, (NH₄)₂CO₃, NH₄(RCO₂), Na(RCO₂), K(RCO₂), Rb(RCO₂), Cs(RCO₂), Mg(RCO₂)₂, Ca(RCO₂)₂, Sr(RCO₂)₂ o Ba(RCO₂)₂, en donde RCO₂ se selecciona de malato, fumarato, maleato, itaconato, citrato, oxalato, (met)acrilato; (NH₄)₂(CO₂RCO₂), Na₂(CO₂RCO₂), K₂(CO₂RCO₂), Rb₂(CO₂RCO₂), Cs₂(CO₂RCO₂), Mg(CO₂RCO₂), Ca(CO₂RCO₂), (NH₄)₂(CO₂RCO₂), en donde CO₂RCO₂ se selecciona de malato, fumarato, maleato, citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato, oxalato; (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂), K₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Sr₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ba₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, en donde CO₂R(CO₂)CO₂ se selecciona de citrato, isocitrato; e hidróxido de tetrametilamonio.

El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. En una realización el catalizador puede disolverse en una fase de reacción líquida. Sin embargo, el catalizador puede suspenderse sobre un soporte sólido por encima del cual puede pasar la fase de reacción. En este escenario, la fase de reacción preferiblemente se mantiene en una fase líquida, más preferiblemente acuosa.

5 Preferiblemente, la razón molar eficaz de OH⁻ de base:ácido para la reacción de descarboxilación es de entre 0,001-2:1, más preferiblemente, 0,01-1,2:1, lo más preferiblemente, 0,1-1:1, especialmente, 0,3-1:1. Por razón molar eficaz de OH⁻ de base quiere decir contenido molar nominal de OH⁻ derivado de los compuestos concernidos.

10 Por ácido quiere decirse moles de ácido. Por tanto, en el caso de una base monobásica, las razones molares eficaces de la OH⁻ de base:ácido coincidirán con las de los compuestos concernidos pero en el caso de bases di o tribásicas la razón molar eficaz no coincidirá con la razón molar de los compuestos concernidos.

15 Específicamente, esto puede considerarse como que la razón molar de base monobásica:ácido di o tri carboxílico es preferiblemente de entre 0,001-2:1, más preferiblemente, 0,01-1,2:1, lo más preferiblemente, 0,1-1:1, especialmente, 0,3-1:1.

20 Como la desprotonización del ácido para formar la sal solamente se refiere a una primera desprotonización ácida en la presente invención, en el caso de bases di o tribásicas, la razón molar de la base anterior variará en consecuencia.

25 Opcionalmente, el producto de ácido (met)acrílico puede esterificarse para producir un éster del mismo. Los posibles ésteres pueden seleccionarse de alquilo C₁-C₁₂ o hidroxialquilo C₂-C₁₂, ésteres de glicidilo, isobornilo, dimetilaminoetilo, tripropilenglicol. Más preferiblemente los alcoholes o alquenos usados para formar los ésteres pueden derivarse de fuentes biológicas, por ejemplo, biometanol, bioetanol, biobutanol.

30 Tal como se mencionó anteriormente, el precursor tal como ácido cítrico, ácido isocítrico o ácido aconítico preferiblemente se descompone en condiciones adecuadas de temperatura y presión y opcionalmente en presencia de un catalizador básico para dar uno de los ácidos dicarboxílicos de la invención. Condiciones adecuadas para esta descomposición son de menos de 350°C, normalmente, menos de 330°C, más preferiblemente, hasta 310°C, lo más preferiblemente hasta 300°C. En cualquier caso, una temperatura más baja preferida para la descomposición es de 180°C. Para la descomposición del precursor los intervalos de temperatura preferidos son de entre 190 y hasta 349°C, más preferiblemente, entre 200 y 300°C, lo más preferiblemente, entre 220 y 280°C, especialmente entre 220 y 260°C.

35 La reacción de descomposición del precursor tiene lugar a una temperatura a la cual el medio de reacción acuoso está en la fase líquida.

40 Para mantener los reactivos en la fase líquida en las condiciones de temperatura para la descomposición del precursor anteriores, la reacción de descarboxilación se lleva a cabo a presiones adecuadas que exceden la presión atmosférica. Las presiones adecuadas que mantendrán los reactivos en la fase líquida en los intervalos de temperatura anteriores son mayores de 1.034 kPa (150 psi), más adecuadamente, mayores de 1.241 kPa (180 psi), lo más adecuadamente, mayores de 1.585 kPa (230 psi) y en cualquier caso a una presión más alta que aquella por debajo de la cual el medio reactivo hervirá. No hay ningún límite superior de presión pero el experto en la técnica operará dentro de límites prácticos y dentro de las tolerancias de los aparatos, por ejemplo, a menos de 68.947 kPa (10.000 psi), más normalmente, a menos de 34.473 kPa (5.000 psi), lo más normalmente, a menos de 27.578 kPa (4.000 psi).

50 Preferiblemente, la reacción de descarboxilación del precursor está a una presión de entre aproximadamente 1.034 kPa y 68.947 kPa (150 y 10000 psi). Más preferiblemente, la reacción está a una presión de entre aproximadamente 1.241 kPa y 34.473 kPa (180 y 5000 psi) y aún más preferiblemente entre aproximadamente 1.585 kPa y 20.684 kPa (230 y 3000 psi)..

55 En una realización preferida, la reacción de descomposición del precursor está a una presión a la cual el medio de reacción está en la fase líquida.

Preferiblemente, la reacción de descomposición del precursor está a una temperatura y presión a la cual el medio de reacción acuoso está en la fase líquida.

60 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de preparación de polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico o ésteres de ácido (met)acrílico, que comprende las etapas de:

(i) preparar ácido (met)acrílico según el tercer o cuarto aspecto de la presente invención;

65 (ii) esterificar opcionalmente el ácido (met)acrílico preparado en (i) para producir el éster de ácido (met)acrílico;

(iii) polimerizar el ácido (met)acrílico preparado en (i) y/o el éster preparado en (ii), opcionalmente con uno o más comonómeros para producir polímeros o copolímeros de los mismos.

5 Preferiblemente, el éster de ácido (met)acrílico de (ii) anterior se selecciona de alquilo C₁-C₁₂ o hidroxialquilo C₂-C₁₂, ésteres de glicidilo, isobornilo, dimetilaminoetilo, tripropilenglicol, más preferiblemente, metacrilato de etilo, n-butilo, i-butilo, hidroximetilo, hidroxipropilo o metilo, más preferiblemente, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de butilo o acrilato de butilo.

10 Ventajosamente, tales polímeros tendrán una porción apreciable de los residuos monoméricos, si no todos, derivados de una fuente distinta de combustibles fósiles.

En cualquier caso, los comonómeros preferidos incluyen por ejemplo, ácidos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y sus derivados, tales como ésteres, amidas y anhídridos.

15 Comonómeros particularmente preferidos son ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de iso-bornilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de iso-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de iso-bornilo, metacrilato de
20 dimetilaminoetilo, diacrilato de tripropilenglicol, estireno, α -metilestireno, acetato de vinilo, isocianatos incluyendo diisocianato de tolueno y diisocianato de p,p'-metilendifenil, acrilonitrilo, butadieno, butadieno y estireno (MBS) y ABS sujetos a cualquiera de los comonómeros anteriores que no sean el monómero seleccionado de ácido metacrílico o éster de ácido metacrílico en (i) o (ii) anteriores en cualquier copolimerización dada de dicho monómero de ácido en (i) o dicho monómero de éster en (ii) con uno o más de los comonómeros.

25 Naturalmente, también es posible usar mezclas de comonómeros diferentes. Los propios comonómeros pueden prepararse o no por el mismo procedimiento que los monómeros de (i) o (ii) anteriores.

30 Según un aspecto todavía adicional de la presente invención se proporciona un procedimiento para la producción de ácido metacrílico que comprende:

proporcionar una fuente de un ácido precursor seleccionado de ácido aconítico, cítrico y/o isocítrico;

35 realizar una descarboxilación y, si es necesario, una etapa de deshidratación sobre la fuente del ácido precursor exponiendo la fuente del mismo en presencia o ausencia del catalizador básico a una temperatura lo suficientemente alta como para proporcionar ácido itacónico, mesacónico, citracónico y/o citramálico; y

40 usar el ácido itacónico, mesacónico, citracónico y/o citramálico proporcionado en un procedimiento según cualquiera de los otros aspectos de la presente invención para proporcionar ácido metacrílico y/o potenciar la extracción del mismo a una fase orgánica.

45 Por una fuente de ácido aconítico, cítrico y/o isocítrico quiere decirse los ácidos y las sales de los mismos tales como las sales de metales del grupo I o II de los mismos e incluye disoluciones de los ácidos precursores y sales de los mismos tales como las disoluciones acuosas de los mismos.

Opcionalmente, la sal puede acidificarse para liberar el ácido libre antes de, durante o después de la etapa de descarboxilación de ácido precursor.

50 Preferiblemente, el/los reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o los precursores de los mismos de la presente invención se exponen a las condiciones de reacción durante un período adecuado para efectuar la reacción requerida, normalmente durante un período de tiempo de al menos 30 segundos, más preferiblemente al menos aproximadamente 100 segundos, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 120 segundos y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 150 segundos.

55 Normalmente, el/los reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o los precursores de los mismos se exponen a las condiciones de reacción durante un período de tiempo de menos que alrededor de 2000 segundos, más normalmente menos de aproximadamente 1500 segundos, aún más normalmente menos de aproximadamente 1000 segundos.

60 Preferiblemente, el/los reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o los precursores de los mismos de la presente invención se exponen a las condiciones de reacción durante un período de tiempo de entre aproximadamente 75 segundos y 2500 segundos, más preferiblemente entre aproximadamente 90 segundos y 1800 segundos y lo más preferiblemente entre aproximadamente 120 segundos y 800 segundos.

65 Preferiblemente, el/los reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o los precursores de los mismos de la presente invención se disuelven en agua de modo que la reacción se produce en condiciones acuosas.

Quedará claro por la manera en que las reacciones anteriores se definen que si el precursor se descarboxila y, si es necesario, se deshidrata en un medio de reacción, entonces el medio de reacción puede efectuar simultáneamente la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido descarboxílico seleccionado de ácido maleico, fumárico, málico, itacónico, citracónico, mesacónico, citramálico o mezclas de los mismos producidos a partir del precursor de los mismos según cualquier aspecto de la invención. En consecuencia, la descarboxilación, y si es necesario, la deshidratación del precursor y la descarboxilación catalizada por base del al menos un ácido dicarboxílico puede tener lugar en un medio de reacción, es decir, los dos procedimientos pueden tener lugar como un procedimiento dentro de un mismo recipiente. Sin embargo, se prefiere si el precursor se descarboxila y si es necesario se deshidrata sustancialmente sin catálisis por base de manera que la descarboxilación y si es necesario la deshidratación del precursor y la descarboxilación catalizada por base del al menos un ácido dicarboxílico tienen lugar en etapas diferenciadas.

Preferiblemente, la concentración del/de los reactivo(s) de ácido dicarboxílico en la reacción de descarboxilación es al menos 0,1 M, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,2 M, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo; lo más preferiblemente al menos aproximadamente 0,3 M, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo, especialmente, al menos aproximadamente 0,5 M. Generalmente, la fuente acuosa es una disolución acuosa.

Preferiblemente, la concentración del/de los reactivo(s) del ácido dicarboxílico en la reacción de descarboxilación es menor de aproximadamente 10 M, más preferiblemente, menor de 8 M, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo; más preferiblemente, menor de aproximadamente 5 M, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo; más preferiblemente menor de aproximadamente 3 M, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo.

Preferiblemente, la concentración del/de los reactivo(s) del ácido dicarboxílico en la reacción de descarboxilación está en el intervalo de 0,05 M-20, normalmente, 0,05-10 M, más preferiblemente, 0,1 M-5 M, lo más preferiblemente, 0,3 M-3 M.

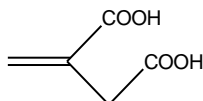
El catalizador básico puede disolverse en un medio líquido que puede ser agua, o el catalizador básico puede ser heterogéneo. El catalizador básico puede disolverse en un medio acuoso/medio de reacción, de manera que la reacción se efectúa exponiendo los reactivos a una temperatura que excede aquella a la cual la descarboxilación catalizada por base del reactivo o reactivos para el ácido (met)acrílico y/o los ácidos precursores para los ácidos dicarboxílicos tiene lugar a tales temperaturas como las dadas anteriormente. El catalizador puede estar en una disolución acuosa. En consecuencia, el catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo, pero normalmente es homogéneo. Preferiblemente, la concentración del catalizador en el medio acuoso/medio de reacción (incluyendo la descomposición del medio ácido precursor) es de al menos 0,1 M, o mayor, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,2 M, preferiblemente en una fuente acuosa del mismo, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,3 M.

Preferiblemente, la concentración del catalizador en el medio acuoso/medio de reacción (incluyendo la descomposición del medio ácido precursor), es de menos de aproximadamente 10 M, más preferiblemente, menos de aproximadamente 5 M, más preferiblemente menos de aproximadamente 2 M y, en cualquier caso, preferiblemente menos de o igual a la que ascendería hasta una disolución saturada a la temperatura y presión de la reacción.

Preferiblemente, la concentración en moles de OH^- del medio acuoso/medio de reacción o de la descomposición de ácido precursor está en el intervalo de 0,05 M-20 M, más preferiblemente, 0,1-5 M, los más preferiblemente, 0,2 M-2 M.

Preferiblemente, las condiciones de reacción son débilmente ácidas. Preferiblemente, el pH de la reacción es de entre aproximadamente 2 y 9, más preferiblemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6.

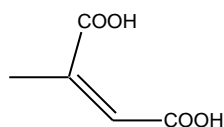
Para evitar dudas, por el término ácido itacónico quiere decirse el siguiente compuesto de fórmula (i)



55

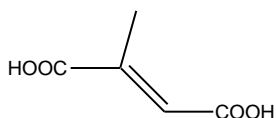
(i)

Para evitar dudas, por el término ácido citracónico quiere el siguiente compuesto de fórmula (ii)



(ii)

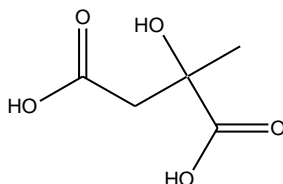
5 Para evitar dudas, por el término ácido mesacónico quiere decirse el siguiente compuesto de fórmula (iii)



(iii)

10

Para evitar dudas, por el término ácido citramálico quiere decirse el siguiente compuesto de fórmula (iv)



(iv)

15

Tal como se mencionó anteriormente, los procedimientos de la presente invención pueden ser homogéneos o heterogéneos. Además, el procedimiento puede ser un procedimiento en discontinuo o continuo.

20 Ventajosamente, un subproducto de la producción de MAA puede ser ácido hidroxí-isobutírico (HIB) que existe en equilibrio con el producto MAA en las condiciones usadas para la descomposición de los ácidos dicarboxílicos. En consecuencia, la separación parcial o total del MAA de los productos de la reacción de descomposición cambia el equilibrio de HIB a MAA generando así MAA adicional durante el procedimiento de extracción, o en el procesamiento posterior de la disolución después de la separación de MAA. Opcionalmente el disolvente puede estar presente durante la reacción de descomposición de manera que al menos una porción del ácido metacrílico se extrae al medio orgánico durante la reacción de descomposición.

30 Ventajosamente, un subproducto de la producción de AA puede ser ácido hidroxí-propiónico (HPA) que existe en equilibrio con el producto AA en las condiciones usadas para la descomposición de los ácidos dicarboxílicos. En consecuencia, la separación parcial o total del AA de los productos de la reacción de descomposición cambia el equilibrio de HPA a AA, generando así AA adicional durante el procedimiento de extracción o en el procesamiento posterior de la disolución después de la separación de AA. Opcionalmente el disolvente puede estar presente durante la reacción de descomposición de manera que al menos una porción del ácido acrílico se extrae al medio orgánico durante la reacción de descomposición.

35

Cuando un compuesto de una fórmula en el presente documento puede existir como más de un estereoisómero, por ejemplo un compuesto de fórmula (iv) anterior, se incluyen todos los estereoisómeros dentro del alcance de la invención. En particular, las formas R+ o S- de ácido citramálico así como también las mezclas racémicas de las mismas se incluyen dentro del alcance del término ácido citramálico.

40

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

45 Para una mejor comprensión de la invención y para mostrar cómo las realizaciones de la misma pueden ponerse en práctica, se hará ahora referencia, a modo de ejemplo, a las siguientes figuras y ejemplos en los cuales:

la figura 1 muestra la dependencia de la concentración de la extracción de MAA a tolueno;

50 la figura 2 muestra un grafico del coeficiente de reparto para una gama de ácidos respecto de la fracción de MAA en tolueno;

la figura 3 muestra el gráfico de un coeficiente de reparto relativo para una gama de ácidos con MMA respecto de la fracción de MMA en tolueno;

la figura 4 muestra el efecto de añadir base y ácido dicarboxílico sobre la transferencia de MAA entre las fases acuosa y orgánica;

la figura 5 muestra la distribución de ácido acrílico entre agua y tolueno;

la figura 6 muestra una vista esquemática de un aparato adecuado para la descomposición catalizada por base de los ácidos dicarboxílicos.

Extracción con disolvente

Las siguientes condiciones experimentales se usaron a menos que se indicara lo contrario:

- Ácidos 0,1 M
- ac:disolvente 1:1 vol:vol
- Temperatura ambiente
- Tiempo de agitación 1 minuto; tiempo de asentamiento 5 min
- El disolvente es tolueno a menos en donde se estipule diferente
- Análisis por HPLC

Ejemplo comparativo 1

Se sometió a prueba una serie de disolventes para examinar el grado de transferencia de ácido metacrílico desde una disolución acuosa usando el procedimiento anterior. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Disolvente	% de promedio de transferencia	Permisividad relativa(estática)
Xilenos mixtos	45,3	2,3
Tolueno	48,2	2,4
Hexano	27,6	1,9
Benceno	50,1	2,3
Pentano	28,3	1,8
Ciclohexano	26,9	2,0
MMA	84,3	6,3

Este ejemplo muestra que el MAA presente en forma de ácido libre puede extraerse eficazmente a una gama de disolventes. Los hidrocarburos aromáticos proporcionan las eficacias de extracción más altas.

Ejemplo comparativo 2

Se compararon para determinar su solubilidad en el tolueno ácidos monobásicos y dibásicos que probablemente están presentes en disolución acuosa tras la descomposición parcial de ácidos mono y dicarboxílicos que se espera que se encuentren a partir de la descomposición de ácidos dibásicos o tribásicos.

Inicialmente, cada ácido, a una disolución en agua de 0,1 M se sometió a prueba por separado para determinar su solubilidad en un volumen igual de tolueno. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Ácido	Fracción Transferida a tolueno/%
monobásico	
MAA	54,4
CT	40,11
HIB	4,21
PY	0
dibásico	
IC	0
MC	0,64

- MAA Ácido metacrílico
- CT Ácido crotónico
- HIB Ácido hidroxibutírico
- PY Ácido pirúvico
- 5 IC Ácido itacónico
- MC Ácido mesacónico

10 Este ejemplo muestra que los ácidos di y tricarbónicos útiles en el procedimiento para la producción de MAA no son solubles en tolueno, un disolvente que puede emplearse para la extracción de MAA. Además, el HIB formado en equilibrio con MAA no se extrae en proporciones significativas y el ácido pirúvico formado como subproducto no deseado tampoco se extrae al tolueno.

Ejemplo comparativo 3

15 Se extrajo una serie de diferentes concentraciones de MAA en disolución acuosa al tolueno (1:1 en volumen frente a disolución acuosa). La solubilidad en porcentaje se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

	[MAA] en disolución acuosa de partida/M	% extraído en tolueno con respecto a disolución acuosa 1:1
Ej. comp. 3a	0,00743	12,69%
Ej. comp. 3b	0,0148	20,07%
Ej. comp. 3c	0,02878	26,76%
Ej. comp. 3d	0,05829	37,09%
Ej. comp. 3e	0,1215	52,00%
Ej. comp. 3f	0,2479	60,51%
Ej. comp. 3g	0,3	63,60%
Ej. comp. 3h	0,4778	68,67%
Ej. comp. 3j	0,7559	73,72%
Ej. comp. 3k	0,9576	76,71%

20 La fracción transferida aumenta con la concentración de MAA. Los datos de la tabla 3 se representaron gráficamente según la ecuación:

$$[MAA]_{tol} = K[MAA]_{ac}^2$$

25 y el valor de K en la ecuación se evaluó como 14,6. Los resultados se representan gráficamente en la figura 1.

Este ejemplo muestra que la extracción de MAA al tolueno depende de la concentración. Para una extracción eficaz, se prefieren concentraciones por encima de 0,1 M.

30 Ejemplo comparativo 4

Se prepararon disoluciones acuosas de cada uno de los ácidos dicarboxílicos ejemplificados en el ejemplo comparativo 2. Estos se extrajeron con un volumen igual de mezclas de disolvente de tolueno y metacrilato de metilo (MMA). Los grados resultantes de extracción se muestran en la tabla 4.

35

Tabla 4

Fracción de MMA en mezcla de disolvente de MMA/tolueno	IC	MC	PI	MAA	HIB	CT
0	0	0,64	0	54,4	4,21	40,11
0,1	0	1,72	0	58,85	4,8	46,72
0,2	0,29	4,5	0,3	63,01	5,14	49,88
0,3	0,81	8,26	0,7	67,25	6,38	53,62
0,4	1,69	13,02	1,17	70,31	4,82	56,56
0,5	2,89	20,56	2,07	74,28	5,76	61,15
0,6	4,34	27,82	3,01	76,77	7,32	64,67
0,7	6,56	38,06	4,17	79,42	19,71	68,07
0,8	9,57	47,19	5,57	81,42	21,47	70,86
0,9	13,1	56,33	8,05	83,02	23,32	73,21
1	17,58	63,45	10,71	84,28	23,9	75,05

Este ejemplo muestra que puede añadirse MMA al tolueno para mejorar la eficacia de extracción de MAA. Sin embargo, se observa un nivel de MMA óptimo por encima del cual los ácidos dicarboxílicos y el HIB se extraen en cantidades significativas.

- 5 Para comparar las solubilidades de los disolventes orgánicos en cuanto a coeficientes de reparto, cada muestra se convirtió en un coeficiente de reparto basándose en la ecuación:

$$[\text{MAA}]_{\text{diolv}} = K[\text{MAA}]_{\text{ac}}^2$$

- 10 Los datos se presentan en la figura 2

Solamente el MAA, el ácido crotonico y el ácido hidroxiisobutírico tienen solubilidades significativas en cualquiera de las fases de disolvente. La solubilidad de los componentes aumenta con la fracción de MMA en cada caso.

- 15 Los coeficientes de reparto relativos también pueden cambiar con la composición. La figura 3 compara la razón del coeficiente de reparto para MAA con aquella para cada uno de los otros ácidos.

Así, los ejemplos comparativos muestran que la selectividad es más alta si se usa tolueno puro. Sin embargo, el uso de algo de MMA permite que se extraiga una concentración más alta de MAA mientras se disminuye la selectividad.

20 Ejemplo comparativo 5

La extracción de una disolución de MAA 0,1 M en disolución acuosa a un volumen equivalente de tolueno se determinó después de la adición de hidróxido de sodio 0,05 M. La cantidad de MAA transferida cayó desde el 48% hasta el 26%. Los resultados se muestran en las primeras dos filas de la tabla 5.

Ejemplos 1-3

- 30 Se añadió ácido itacónico suficiente como para proporcionar una disolución 0,1 M a la disolución acuosa que contiene MAA + hidróxido de sodio del ejemplo comparativo 5 y la transferencia de MAA mejoró drásticamente hasta una extracción del 44,7% al tolueno. Los datos se muestran en la tabla 5. El experimento se repitió con ácidos citracónico o mesacónico en lugar de con ácido Itacónico. Se obtuvieron resultados muy similares.

Tabla 5

	Concentración de MAA en disolución acuosa/M	NaOH/M añadido	Ácido/M añadido	% de transferencia al tolueno
Ej.comp. 1	0,1			48,0
Ej. comp. 5	0,1	0,05		26,0
Ej. 1	0,1	0,05	Ácido itacónico, 0,1	44,7
Ej. 2	0,1	0,05	Ácido citracónico, 0,1	48,1
Ej. 3	0,1	0,05	Ácido mesacónico, 0,1	46,3

35 Ejemplos 4-30 y ejemplos comparativos 6-9

Se extrajeron concentraciones de 0,1 M de diversos ácidos di y tricarboxílicos añadidos a una disolución acuosa de MAA 0,1 M que contenía diferentes niveles de NaOH con un volumen igual de tolueno.

- 40 La cantidad de MAA extraído cayó mucho más lentamente a medida que aumentaba la concentración de hidróxido de sodio, en presencia de uno de los ácidos carboxílicos añadidos, que en la ausencia del ácido di/tricarboxílico añadido. El efecto era máximo con ácidos cítrico y mesacónico. La tabla 6 muestra los datos experimentales, que se presentan gráficamente en la figura 4.

45 Tabla 6

	[MAA]/M	[NaOH]/M	Ácido	[Ácido]	% de transferencia
Ej. comp. 1	0,1	0	Ninguno		48
Ej. comp. 5	0,1	0,05	Ninguno		26,04
Ej. comp. 6	0,1	0	Itacónico	0,1	47,99
Ej. 4	0,1	0,025	Itacónico	0,1	44,59
Ej. 5	0,1	0,05	Itacónico	0,1	41,53
Ej. 6	0,1	0,075	Itacónico	0,1	30,7

ES 2 677 363 T3

Ej. 7	0,1	0,1	Itacónico	0,1	20,88
Ej. 8	0,1	0,125	Itacónico	0,1	17,68
Ej. 9	0,1	0,15	Itacónico	0,1	3,84
Ej. comp. 7	0,1	0	Citracónico	0,1	47,58
Ej. 10	0,1	0,025	Citracónico	0,1	47,71
Ej. 11	0,1	0,05	Citracónico	0,1	48,06
Ej. 12	0,1	0,075	Citracónico	0,1	47,29
Ej. 13	0,1	0,1	Citracónico	0,1	45,52
Ej. 14	0,1	0,125	Citracónico	0,1	35,05
Ej. 15	0,1	0,15	Citracónico	0,1	24,21
Ej. 16	0,1	0,2	Citracónico	0,1	8,12
Ej. comp. 8	0,1	0	Mesacónico	0,1	47,36
Ej. 17	0,1	0,025	Mesacónico	0,1	46,98
Ej. 18	0,1	0,05	Mesacónico	0,1	46,32
Ej. 19	0,1	0,075	Mesacónico	0,1	45,66
Ej. 20	0,1	0,1	Mesacónico	0,1	44,05
Ej. 21	0,1	0,125	Mesacónico	0,1	39,16
Ej. 22	0,1	0,15	Mesacónico	0,1	35,15
Ej. 23	0,1	0,2	Mesacónico	0,1	23
Ej. comp. 9	0,1	0	Cítrico	0,1	47,82
Ej. 24	0,1	0,025	Cítrico	0,1	48,27
Ej. 25	0,1	0,05	Cítrico	0,1	48,12
Ej. 26	0,1	0,075	Cítrico	0,1	47,44
Ej. 27	0,1	0,1	Cítrico	0,1	46,18
Ej. 28	0,1	0,125	Cítrico	0,1	41,83
Ej. 29	0,1	0,15	Cítrico	0,1	39,19
Ej. 30	0,1	0,2	Cítrico	0,1	28,35

Ejemplos 31-34

5 La tabla 7 ilustra el uso de razones de fase orgánica con respecto a fase acuosa más altas, lo que conduce a grados de extracción más altos de una disolución de MAA 0,3 M.

Tabla 7

	ac:tolueno v/v	% de transferencia
Ej. 31	1:1	64
Ej. 32	1:2	72
Ej. 33	1:3	76
Ej. 34	1:4	85

Ejemplos 35-39

10

La Tabla 8 muestra además que el uso de extracciones en serie puede aumentar la transferencia de MAA todavía adicionalmente. La disolución de partida era MAA 0,3 M en agua.

Tabla 8

	ac:tolueno v/v	% de transferencia
	1:1 vol	
Ej. 31	1:1	63,6
	1:2 vol	
Ej. 32	1:2	72,0
Ej. 35	2 x 1:1	80,2
	1:3 vol	
Ej. 33	1:3	75,9

Ej. 36	1:2 + 1:1	84,9
Ej. 37	3 x 1:1	88,1
	1:4 vol	
Ej. 34	1:4	84,9
Ej. 38	2 x 1:2	88,0
Ej. 39	4 x 1:1	92,4

Ejemplo 40

5 En un experimento adicional, se llevó a cabo la descomposición de ácido citramálico 0,01 M con flujo de reacción para someter a prueba el uso de extracción con tolueno durante la reacción; en este experimento, el flujo de la disolución acuosa de ácido dicarboxílico se mezcló con una velocidad de flujo igual de tolueno antes de entrar en el reactor. Las condiciones fueron las siguientes: ácido citramálico (CM) 0,01 M en agua con NaOH 50 mM, 13.789 kPa (2000 psi) a temperatura variable, con un tiempo de residencia fijado de 480 segundos. El flujo inicial consistió en CM y NaOH disueltos en agua y tolueno en una razón en volumen de 50:50. Los rendimientos de los productos en 10 las dos fases detectados mediante el análisis por HPLC se presentan en la tabla 9. El análisis de la fase orgánica indicó un rendimiento absoluto de MAA del 3,42%, sin que se detectaran otros productos. El rendimiento de MAA detectado en la fase acuosa fue de 34,61%, por tanto el coeficiente de reparto de MAA entre el tolueno y las fases acuosas = 28,5 después del enfriamiento hasta temperatura ambiente. Así, el disolvente puede añadirse a la fase acuosa antes del período de descomposición así como después del enfriamiento.

15

Tabla 9

	Detectado en la fase acuosa	Detectado en la fase de tolueno
Equilibrio de masa	54,83	0,00
Conversión	93,25	0,00
PY	3,62	0,00
CC	4,53	0,00
IC	0,76	0,00
HIB	3,85	0,00
CM	0,00	0,00
MC	0,71	0,00
MAA	34,61	3,42

Clave:

IC Ácido itacónico

MC Ácido mesacónico

20 CC Ácido citracónico

HIB Ácido hidroxibutírico

PY Ácido pirúvico

Ejemplos 41-46 y ej. comp. 10

25

Se prepararon disoluciones de una mezcla de ácidos dibásicos y ácido metacrílico en agua que contenía 0,1 M de cada ácido. Se añadió hidróxido de sodio a cada disolución a una concentración diferente tal como se muestra en la tabla 10. La disolución acuosa se extrajo con igual volumen de tolueno a temperatura ambiente. La cantidad en las fases orgánica y acuosa se muestra en la tabla 10.

30

Tabla 10

	[NaOH]	[MAA]	[CC]	[IC]	[MC]	agua [MAA]	tolueno [MAA]
Ej. comp. 10	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,052	0,048
Ej. 41	0,025	0,1	0,1	0,1	0,1	0,048	0,052
Ej. 42	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,050	0,050
Ej. 43	0,075	0,1	0,1	0,1	0,1	0,052	0,048
Ej. 44	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,051	0,049
Ej. 45	0,125	0,1	0,1	0,1	0,1	0,050	0,050
Ej. 46	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,051	0,049

En presencia de 0,3 M de ácidos dicarboxílicos combinados, la adición de la base no tiene efecto alguno sobre la concentración de MAA extraído. De hecho, comparando con los datos del ejemplo 5, y de la tabla 5, es obvio que la cantidad extraída era la misma que para una disolución libre de ácido dicarboxílico y base. Esto muestra la eficacia de la presencia del ácido dicarboxílico en la prevención de la pérdida de disolubilidad del disolvente orgánico en presencia de la base.

Ejemplo comparativo 11

Se extrajeron disoluciones de ácido acrílico en agua con tolueno en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 3 con la excepción de que el ácido se cambió de MAA a AA.

Las concentraciones de partida y la cantidad extraída al tolueno se muestran en la tabla 11.

Tabla 11

	Conc./M	[orgánico]/M	[ac]/M)
Ej. comp. 11a	1	0,20	0,80
Ej. comp. 11b	0,75	0,12	0,63
Ej. comp. 11c	0,5	0,064	0,44
Ej. comp. 11d	0,25	0,026	0,22
Ej. comp. 11e	0,125	0,0070	0,12
Ej. comp. 11f	0,0625	0,0025	0,060
Ej. comp. 11g	0,0312	0,00098	0,030
Ej. comp. 11h	0,0156	0,00052	0,015
Ej. comp. 11j	0,0078	0,00021	0,0076

La concentración relativa entre las fases acuosa y orgánica se representa gráficamente según la ecuación

$$[AA_{tot}] = K[AA_{ac}]^2$$

y se muestra en la figura 5.

El excelente ajuste de la línea recta tiene una pendiente mucho menor que para el ejemplo 3, lo que indica que AA prefiere más la fase acuosa.

Ejemplo comparativo 12

Para aumentar la solubilidad de AA en la fase orgánica, parece requerirse una polaridad más alta. La extracción de una disolución acuosa de AA 0,1 M se estudió con un volumen igual de una mezcla entre tolueno y butanona.

	% extraído	% extraído
% de butanona	Ácido Maleico	Ácido acrílico
0	0	5,01
10	0,32	14,57
20	1,46	25,26
30	3,41	35,45
40	5,19	44,14
50	10,62	53,47
60	10,77	57,31
70	15,01	63,39
80	19,88	67,47
90	27,09	70,04
100	34,32	65,56

Hay un aumento muy grande en el grado de extracción a medida que la concentración de butanona aumenta, aunque la selectividad de extracción cae. Es probable que una mezcla que contiene sales de sodio muestre una separación muy mejorada entre la solubilidad del ácido acrílico y la solubilidad del ácido maleico y que una elección

apropiada de un disolvente de polaridad intermedia permita una separación lo suficientemente eficaz como para que el ácido acrílico pueda purificarse adicionalmente, por ejemplo, por destilación.

5 Ejemplos preparativos – Los experimentos llevados a cabo usando la reacción de flujo usan el procedimiento tal como se detalla a continuación:

Procedimiento de reacción de flujo

10 Se preparó una disolución de alimentación del reactivo que comprendía ácido itacónico, citracónico, mesacónico o citramálico a una concentración de 0,5 M e hidróxido de sodio a una concentración de 0,5 M. El ácido itacónico usado ($\geq 99\%$) se obtuvo de Sigma Aldrich (número de catálogo: L2.920-4); el ácido citracónico (98+%) se obtuvo de Alfa Aesar (L044178); el ácido mesacónico (99%) se obtuvo de Sigma Aldrich (número de catálogo: 13.104-0). La disolución de ácido citramálico se preparó disolviendo ácido (R)-(-)-citramálico sólido (disponible en el comercio de VWR International) con catalizador de hidróxido de sodio en agua nanopura a la concentración requerida.

15 El agua desionizada usada para la solvatación de los ácidos/NaOH se desgasificó en primer lugar por medio de sonicación en un baño de ultrasonidos (30 KHz) durante un período de 5 minutos.

20 Esta disolución de alimentación del reactivo se alimentó al sistema de reactor a través de un módulo de bomba Gilson 305 HPLC equipado con un cabezal de bomba Gilson 10 SC. La velocidad a la cual la disolución de alimentación del reactivo se bombeó al sistema de reactor dependió del tiempo de residencia requerido y del volumen del reactor. La velocidad de alimentación también dependía de la densidad del medio de reacción que a su vez dependía de la temperatura de reacción.

25 La disolución de alimentación del reactivo se bombeó al reactor a través de una tubería de acero inoxidable de diámetro interno de 1/16" (SS 316) (Sandvik). El reactor consistía de una sección recta de tubería de 1/2" SS 316, alojada en un bloque de aluminio equipado con dos cartuchos calentadores Watlow de 800 W. La transición de las tuberías SS316 desde 01/16" hasta 1/2" se logró con uniones de reducción Swagelok SS 316 y requirió una etapa intermedia de tubería de 1/8" (es decir, de tubería de 1/16" a tubería de 1/8" a tubería de 1/2").

30 El volumen del reactor se calculó teóricamente y se confirmó a partir de la diferencia en peso cuando el reactor se llenó con agua y cuando se secó; para los experimentos descritos el volumen del reactor fue de 19,4 cm³. Después del reactor de tubería de 1/2", las tuberías se redujeron nuevamente a 1/16", antes de llegar a una pieza transversal Swagelok SS 316 de 1/16". En esta pieza transversal se utilizó un termopar (tipo K) para monitorizar la temperatura de la alimentación de salida.

35 El volumen del reactor (usado para el tiempo de residencia) se define como el volumen de la sección de 1/2" de tubería entre los dos reductores de 1/2" a 1/8" ubicados inmediatamente antes y después del bloque de aluminio.

40 La mezcla de producto finalmente pasa a través de un intercambiador de calor (una longitud de tubería de 1/8" dentro de una tubería 1/4" a través de la cual pasa agua fría a contraflujo) y un regulador manual de contrapresión Tescom, a través del cual se generó una contrapresión (presión a lo largo de todo el sistema entre este punto y el cabezal de bomba): para todos los experimentos descritos la presión empleada fue de 20.684 kPa (3000 psi). Las muestras se recogieron en viales antes de prepararse para el análisis.

45 La temperatura requerida para la reacción se logró usando un termostato equipado con un controlador Gefran (800 P), que mediaba la potencia aplicada a los dos calentadores de cartucho Watlow. Cada conjunto de experimentos implicaba trabajar a una sola temperatura mientras que se variaba el tiempo de residencia entre las ejecuciones. La velocidad de flujo requerida para la primera ejecución se ajustó en el módulo de bomba Gilson. La bomba se dejó luego durante un período de alrededor de 20 minutos, bombeando solamente agua desionizada, para que la transferencia de calor entre el bloque de aluminio se volviera constante. Se consideró que la transferencia de calor había logrado el equilibrio cuando la temperatura indicada por el termopar ubicado en la posición de alimentación de salida del reactor no cambiaba (precisa a 1°C) durante un período de no más de 5 minutos. En esta fase la entrada de la bomba se transfirió del recipiente de agua desionizada al recipiente de la mezcla de reactivo preparada. El volumen total del aparato (incluyendo el reactor) era de aproximadamente el doble que el del propio reactor; esto se determinó previamente de manera experimental. Para obtener una velocidad de flujo particular, la mezcla de reactivos se dejó bombear durante aproximadamente tres veces el período requerido para que hubiera comenzado a emerger de la salida final, para garantizar que se había logrado un estado estacionario de reacción. Después de este tiempo, se recogió una muestra de 20 ml de la disolución de salida del aparato para su análisis. Tanto la velocidad de recogida de la disolución de salida como la velocidad a la cual la disolución de reacción se consumió, se registraron frente al tiempo para monitorizar la constancia de la eficacia de la bomba. Tras la recogida de la muestra de una ejecución en particular, la entrada de la bomba se cambió de nuevo al recipiente de agua desionizada y la velocidad de flujo se aumentó al máximo durante un período de aproximadamente diez minutos para garantizar que todo el material remanente de la ejecución previa se había purgado del sistema. Este procedimiento se repitió luego para que se investigara el tiempo de residencia posterior.

65

Análisis

El análisis cuantitativo de los productos se logró usando un sistema de HPLC serie Agilent 1200 equipado con un detector de UV de longitud de onda múltiple. Los productos se separaron usando una columna de monosacárido H⁺ (8%) de Phenomenex Rezex RHM mantenida a 75°C, protegida por una precolumna. El método usado fue isocrático, implementando una velocidad de flujo de 0,4 ml/min⁻¹ de fase móvil acuosa de H₂SO₄ 0,005 M. Se encontró que los compuestos contenidos en muestras de productos tenían un nivel de absorción de UV óptimo a la longitud de onda más corta posible del detector MWD de 210 nm (ancho de banda 15 nm). Todos los compuestos de producto se calibraron para su detección de UV, correlacionando su absorbancia de UV respecto de un intervalo de concentraciones. Se determinaron los intervalos de respuesta lineal para cada compuesto y el intervalo más compatible de concentraciones encontrado para todos los compuestos de interés fue de entre 5 x 10⁻³ M y 1 x 10⁻³ M. De este modo, se logró una adecuada detección cuantitativa de la mayoría de los productos con una dilución de 1 a 100 de las muestras obtenidas del aparato antes del análisis por HPLC (una dilución de 1 a 100 significaría que cuando se comienza con una disolución de reacción 0,5 M, cualquier producto generado con un rendimiento de entre el 20% - 100% se encontraría dentro del intervalo de concentraciones de respuesta lineal). Cuando los compuestos se encuentran fuera de este intervalo de respuesta lineal (por ejemplo un rendimiento de menos del 20%), se realiza un segundo análisis por HPLC usando una dilución de 1 a 10. Cualquier muestra que no se cuantifique de manera precisa usando el método de dilución de 1 a 10, se consideraría casi sin concentración y por tanto insignificante.

Procedimiento

Se llevó a cabo el siguiente procedimiento. En primer lugar se preparó la mezcla de reactivos que comprendía ácido e hidróxido de sodio. La velocidad de flujo requerida para lograr el tiempo de residencia se calculó usando el volumen del reactor y la densidad de agua (calculada a partir de la temperatura).

La figura 6 muestra una representación esquemática del aparato para la presente invención. La disolución 18 de reacción se colocó en el receptáculo 20 que se conectó a la entrada 16.

La entrada se conectó a través del conducto 22 a la bomba 2 de reactivo que podía operarse para bombear la disolución 18 al tubo 24 de reactor, tubo que estaba alojado en un cartucho 26 calentador que se extendía en forma de circunferencia a lo largo de la longitud del reactor 24. El conducto 22 entre la bomba 2 y el reactor 24 avanzaba desde la bomba a través de una válvula 28 para el control de la operación, monitor 30 de presión y válvula 32 de alivio de la presión. Además, un interruptor 34 de recorrido se conectó al monitor 30 de presión, la bomba 2 de reactivo y un monitor 14 de temperatura. El monitor 14 de temperatura se situó en el conducto 22 inmediatamente después del reactor 24 y antes de la salida 6. Además, después del monitor 14, el conducto avanzaba hacia la salida a través de un filtro 36, el intercambiador 8 de calor y el regulador 4 de contrapresión. A la salida 6, se recogió el producto en el receptáculo 38 de recogida.

El reactor 24 también incluía una unidad 10, 12 de control de temperatura para controlar la temperatura del reactor 24. El aparato también incluía un sistema de refrigeración que incluía una entrada 40 separada para agua 44 de refrigeración en el receptáculo 42 de agua de enfriamiento. La entrada 40 se conectó a la salida 6 a través del conducto 46 que incluía una bomba 48 de refrigeración separada seguida por una válvula 50 para controlar el agua de refrigeración. El conducto de agua 46 de refrigeración se encontraba con el conducto 22 de reacción inmediatamente después del monitor 14 de temperatura del reactor 24 y antes del filtro 36 para refrigerar cualquier reacción después del reactor. La bomba 48 de refrigeración y la unidad 10, 12 controladora de temperatura también se conectaron al interruptor 34 de recorrido para poderla cerrar en caso de necesidad cuando se cumplieran los criterios de recorrido.

La bomba 2 del reactor se encendió y se bombeó agua desionizada al sistema. El regulador 4 de contrapresión se ajustó gradualmente a la presión requerida 20.684 kPa (3000 psi).

Se comprobó la eficacia de operación de la bomba a 5 ml min⁻¹ registrando el tiempo que se tarda en recoger un volumen de 20 ml de agua de la salida 6 del sistema. Lo aceptable fue una eficacia > 90%.

La velocidad de flujo de la bomba se ajustó luego a la requerida para la ejecución.

El suministro de agua (no mostrado) al intercambiador 8 de calor se ajustó a un flujo bajo-moderado, dependiendo de la temperatura de reacción y de la velocidad del flujo de la bomba para el experimento.

El termostato 10 del calentador equipado con un controlador 12 de temperatura se ajustó a la temperatura requerida para la ejecución.

Una vez que se había alcanzado la temperatura requerida (como la indicada por el termostato 10) se monitorizó la temperatura de la salida del reactor por medio del monitor 14 de temperatura del reactor hasta que se observó que el valor (preciso a 1°C) permanecía estático durante un período de al menos 5 minutos (esto generalmente tardó 20

minutos).

La entrada 16 de la bomba se cambió del recipiente de agua desionizada (no mostrado) al recipiente de la mezcla 18 de reactivos preparada (esto requiere detener el flujo de la bomba durante unos cuantos segundos). Se registró el volumen inicial de la mezcla de reactivos en el recipiente 18.

Los cálculos pueden indicar el período antes de que la disolución del producto comience a emerger de la salida 6 del sistema. Sin embargo, en la práctica, esto se confirmó por la presencia de burbujas de gas visibles y audibles en el aparato (generadas por la descomposición de los reactivos). Esto se dejó continuar durante un período que es tres veces el período que tarda la disolución del producto en emerger. Esto garantiza que la mezcla del producto sea homogénea.

En la salida 6, se recogieron 20 ml de la disolución del producto y se registró el tiempo tardado para esta recogida. También se registró el tiempo final y la lectura del volumen para la mezcla de reactivos.

Después de la recogida del producto, la entrada de la bomba se transfirió nuevamente al recipiente de agua desionizada y la bomba se colocó en el "modo óptimo" (máxima velocidad de flujo) y se dejó durante un período de aproximadamente 10 minutos.

La velocidad de flujo de la bomba se ajustó luego al valor requerido para la ejecución posterior.

Se monitorizó de nuevo la temperatura de salida del reactor y se consideró estacionaria cuando el valor no cambió durante un período de al menos 5 minutos (esto habitualmente tarda aproximadamente 10 minutos).

Este método experimental se repitió hasta que se hubieron realizado todas las ejecuciones requeridas para el experimento.

Después de haber completado todas las ejecuciones, se bombeó el agua desionizada al sistema con la bomba colocada en modo de cebado y se apagó el calentador (termostato).

Cuando la temperatura de salida del reactor había caído por debajo de 80°C, se apagó la bomba y el suministro de agua al intercambiador de calor también cesó.

Extracción de ácido metacrílico

Las disoluciones preparadas según el procedimiento preparativo anterior se extrajeron con un volumen igual de tolueno. En el primer conjunto de experimentos, no se añadió ningún ácido extra. En el segundo conjunto, el ácido usado para la descomposición original a alta temperatura se añadió de tal manera que la concentración total de los ácidos dicarboxílicos (itaconico, citraconico, mesaconico, citramálico) más ácido 2-hidroxiisobutírico era igual a 0,5 M, que era la concentración de partida para la descomposición original. Los resultados de la tabla 13 muestran que la adición de ácido tiene un impacto muy grande sobre la cantidad extraída a las altas concentraciones de base presente.

Tabla 10

	Ejemplo 47	Ejemplo 48	Ejemplo 49	Ejemplo 50	Ejemplo 51	Ejemplo 52	Ejemplo 53
Alimentación	IC	IC	IC	IC	IC	MC	CC
Alimentación original, conc./M	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MAA	19,25%	64,73%	58,36%	56,74%	54,42%	44,89%	44,93%
ICA	16,35%	0,99%	0,84%	0,00%	0,16%	7,72%	5,88%
Citramálico	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CCA	36,76%	1,69%	0,50%	0,00%	0,26%	16,27%	12,40%
MCA	15,18%	2,08%	0,64%	0,08%	0,30%	13,28%	9,93%
HIB	11,26%	23,04%	22,12%	19,33%	13,07%	13,72%	14,25%
PY	0,36%	3,06%	2,69%	2,63%	2,67%	1,31%	1,77%
CT	0,07%	0,91%	0,74%	0,53%	0,63%	0,63%	0,65%
Equilibrio de masa de ácidos	99,23%	96,50%	85,89%	79,31%	71,51%	97,82%	89,81%
Sin ácido añadido							
% Extraído	11,55%	0,05%	1,00%	0,00%	0,00%	7,02%	2,01%

pH	4,87	6,65	>7	>8	>8	5,34	5,70
Ácido añadido							
% extraído	20,21%	29,43%	28,31%	28,04%	27,90%	30,56%	29,74%
pH	4,39	4,45	4,47	4,47	4,46	4,05	4,16

Ejemplo comparativo 12

5 Se estudió la eficacia de extracción de MAA a una mezcla de 2-butanona y o-xileno en la razón 75:25. La presencia de xileno en esta mezcla orgánica restringe en parte la solubilidad de la butanona en la fase acuosa, lo que es un problema significativo cuando la butanona se usa sola como fase orgánica; a esta relación en particular, el coeficiente de distribución para MAA se notifica que es como máximo de aproximadamente $K = 7,00$.²³ En este caso se descubrió que se extrajo aproximadamente el 80% de MAA a la fase orgánica, lo que parecía extremadamente deseable. Sin embargo, otros ácidos dicarboxílicos concernidos en los experimentos de descomposición (es decir, 10 IC, CC etc.) también mostraron una ligera afinidad con la fase orgánica de hasta el 11%.

15 Todas las características divulgadas en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto) y/o todas las etapas de cualquier método o procedimiento así divulgado, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto las combinaciones en las cuales al menos alguna de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.

REIVINDICACIONES

1. Método de extracción de ácido (met)acrílico de un medio de reacción acuoso, estando formado el medio de reacción acuoso por al menos un catalizador básico y al menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido maleico, fumárico, málico, itacónico, citracónico, mesacónico y citramálico o mezclas de los mismos en disolución acuosa y que contiene los productos de descarboxilación catalizada por base de los mismos incluyendo sal de base de (met)acrilato y/o ácido (met)acrílico, comprendiendo el método la etapa de extraer con disolvente el ácido (met)acrílico a una fase orgánica que comprende un disolvente orgánico en contacto con dicho medio de reacción acuoso en el que el método se caracteriza porque se añade una cantidad adicional de al menos uno de dichos ácidos dicarboxílicos y/o un precursor del mismo a dicho medio de reacción acuoso que contiene dichos productos de descarboxilación catalizada por base de los mismos para potenciar la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico a la fase orgánica,

5

10

15

en el que el precursor se descompondrá en condiciones adecuadas de temperatura y presión para producir dichos ácidos dicarboxílicos.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el método comprende la etapa de introducir el disolvente orgánico en dicho medio de reacción acuoso para la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico a una fase orgánica.

20
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que la concentración de ácido (met)acrílico en la extracción de la fase acuosa es de al menos $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

25
4. Método según la reivindicación 1, en el que el nivel molar del catalizador básico con respecto a dicho al menos un ácido dicarboxílico y/o precursor del mismo se mantiene a un nivel subestequiométrico en relación con la formación de la primer sal de ácido del mismo durante el procedimiento de extracción y la cantidad de ácido dicarboxílico añadida se determina en consecuencia.

30
5. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que en el caso de que el ácido (met)acrílico sea ácido metacrílico, el disolvente orgánico es un disolvente orgánico externo con respecto al medio de reacción.

35
6. Procedimiento para la producción de ácido (met)acrílico que comprende las etapas de:

40

formar un medio acuoso de al menos un catalizador básico y al menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido fumárico, maleico, málico, itacónico, citracónico, mesacónico o citramálico o mezclas de los mismos;

descarboxilar el al menos un ácido dicarboxílico en la presencia del al menos un catalizador básico en condiciones adecuadas de temperatura y presión para producir ácido (met)acrílico y/o sales de base del mismo en el medio acuoso;

45

introducir un disolvente orgánico en dicho medio acuoso para la extracción con disolvente del ácido (met)acrílico a una fase orgánica, en el que la extracción es según el método según la reivindicación 1.
7. Método o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que los disolventes orgánicos para la extracción de ácido (met)acrílico incluyen disolventes de hidrocarburos, disolventes oxigenados o líquidos iónicos que son inmiscibles con agua, particularmente disolventes de hidrocarburos C_4-C_{20} .

50
8. Método o procedimiento según la reivindicación 7, en el que los disolventes incluyen tolueno, benceno, etilbenceno, xileno, trimetilbenceno, octano, heptano, hexano, pentano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, metilciclohexano, metiletil cetona, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos.

55
9. Método de preparación de polímeros o copolímeros de ácido (met)acrílico o ésteres de ácido (met)acrílico, que comprende las etapas de

60

(i) preparar ácido (met)acrílico según cualquiera de las reivindicaciones 6-8;

(ii) esterificar opcionalmente el ácido (met)acrílico preparado en (i) para producir el éster de ácido (met)acrílico;

(iii) polimerizar el ácido (met)acrílico preparado en (i) y/o el éster preparado en (ii), opcionalmente con uno o más comonómeros, para producir polímeros o copolímeros de los mismos.
10. Método o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que incluye la etapa de separar la fase orgánica de la fase acuosa después de la extracción seguido por el tratamiento posterior de la fase

65

orgánica para aislar el ácido (met)acrílico extraído en el procedimiento de extracción con disolvente orgánico.

- 5
11. Método o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 ó 10, en el que el disolvente orgánico se introduce en el medio acuoso antes o después de la descarboxilación.
- 10
12. Método o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2-8 ó 10-11, en el que el nivel subestequiométrico de la base se mantiene, después, si es necesario, implementándose tras la reacción, durante al menos esa parte del procedimiento de extracción que se lleva a cabo después de la etapa de descarboxilación.
13. Método o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-8 ó 10-12, en el que el nivel subestequiométrico de la base se mantiene a lo largo de toda la reacción y extracción.

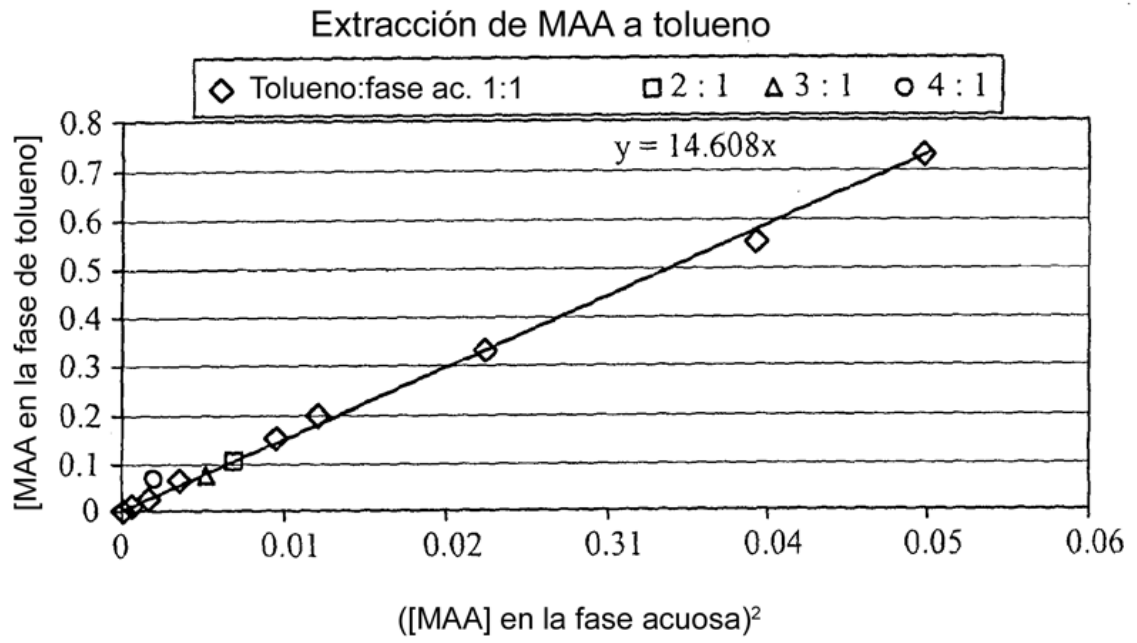


FIG. 1

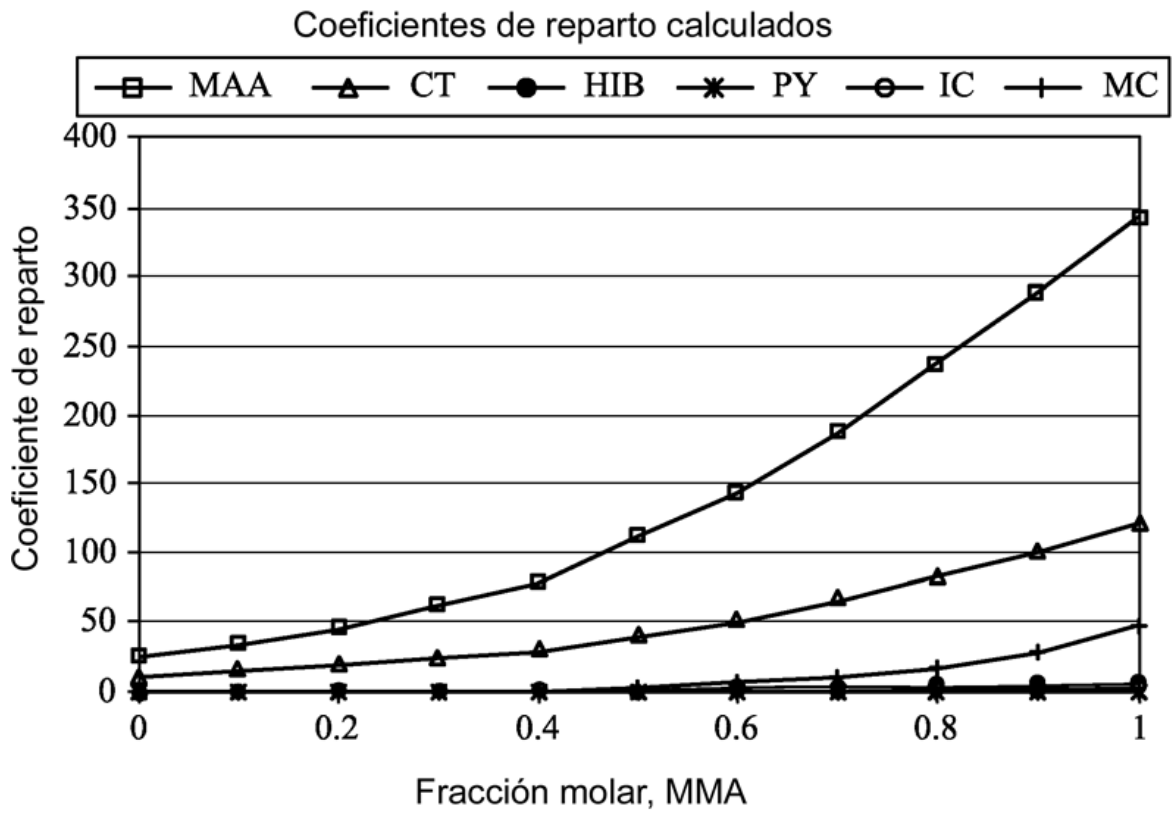


FIG. 2

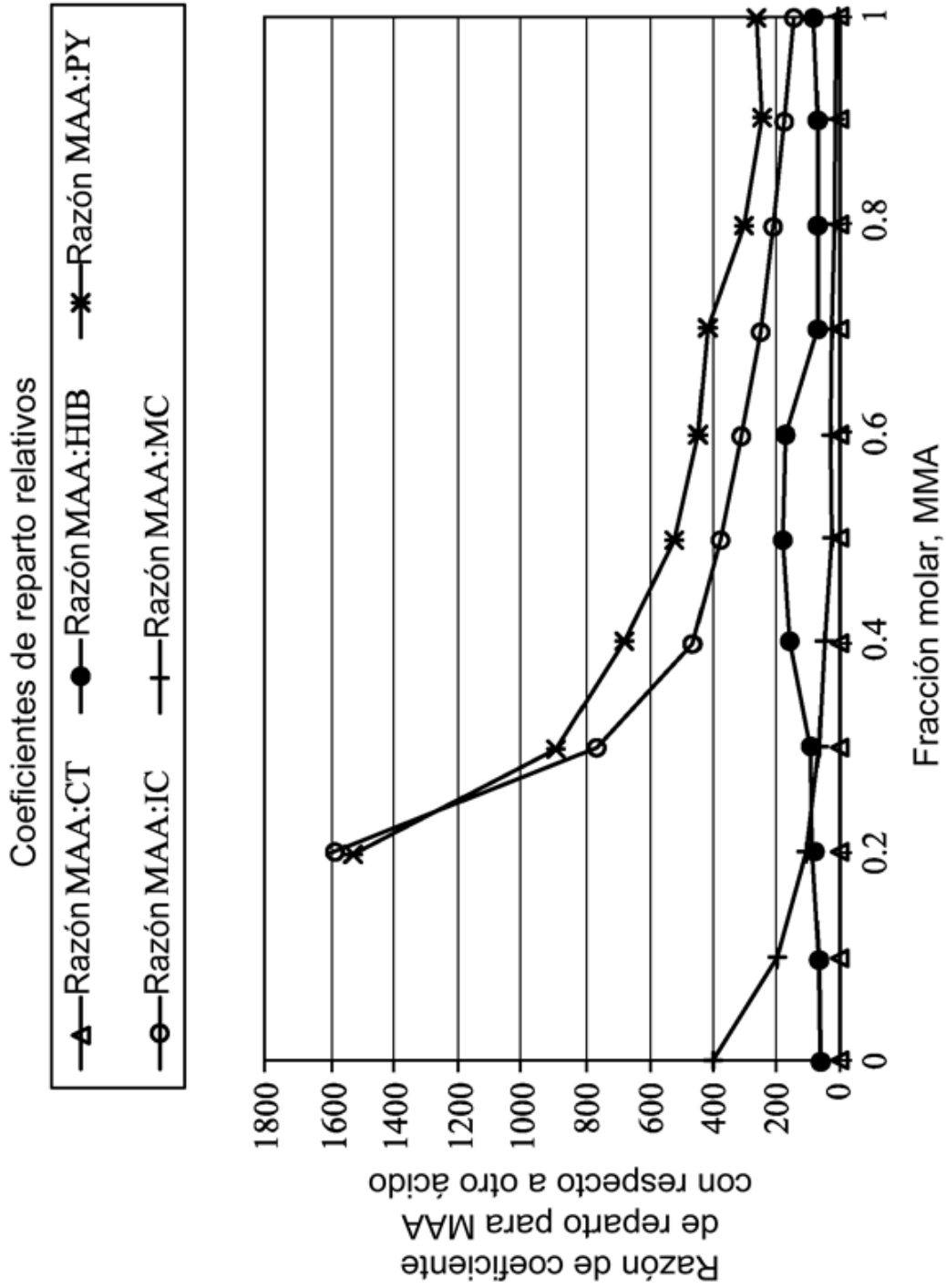


FIG. 3

Impacto de ácido 0,1 M añadido sobre la extracción de MAA a tolueno

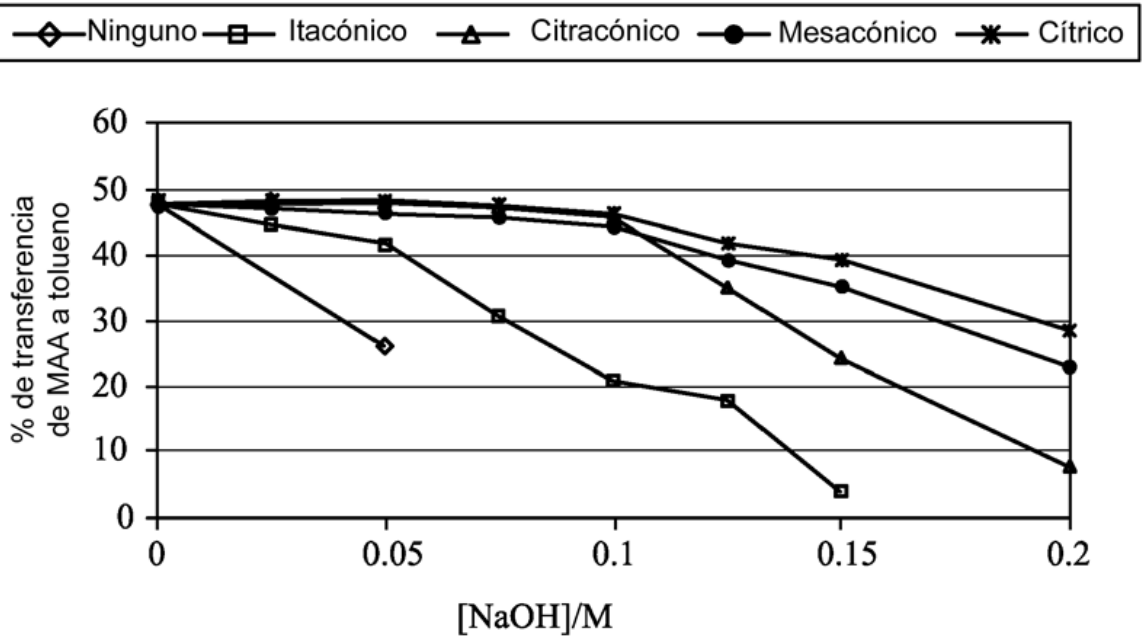


FIG. 4

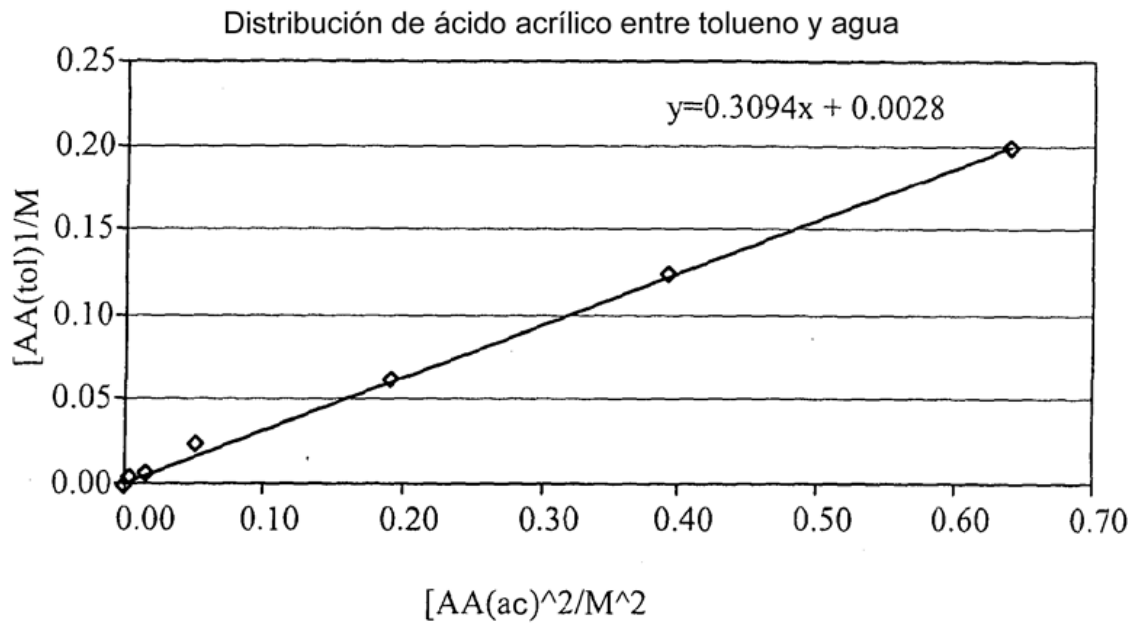


FIG. 5

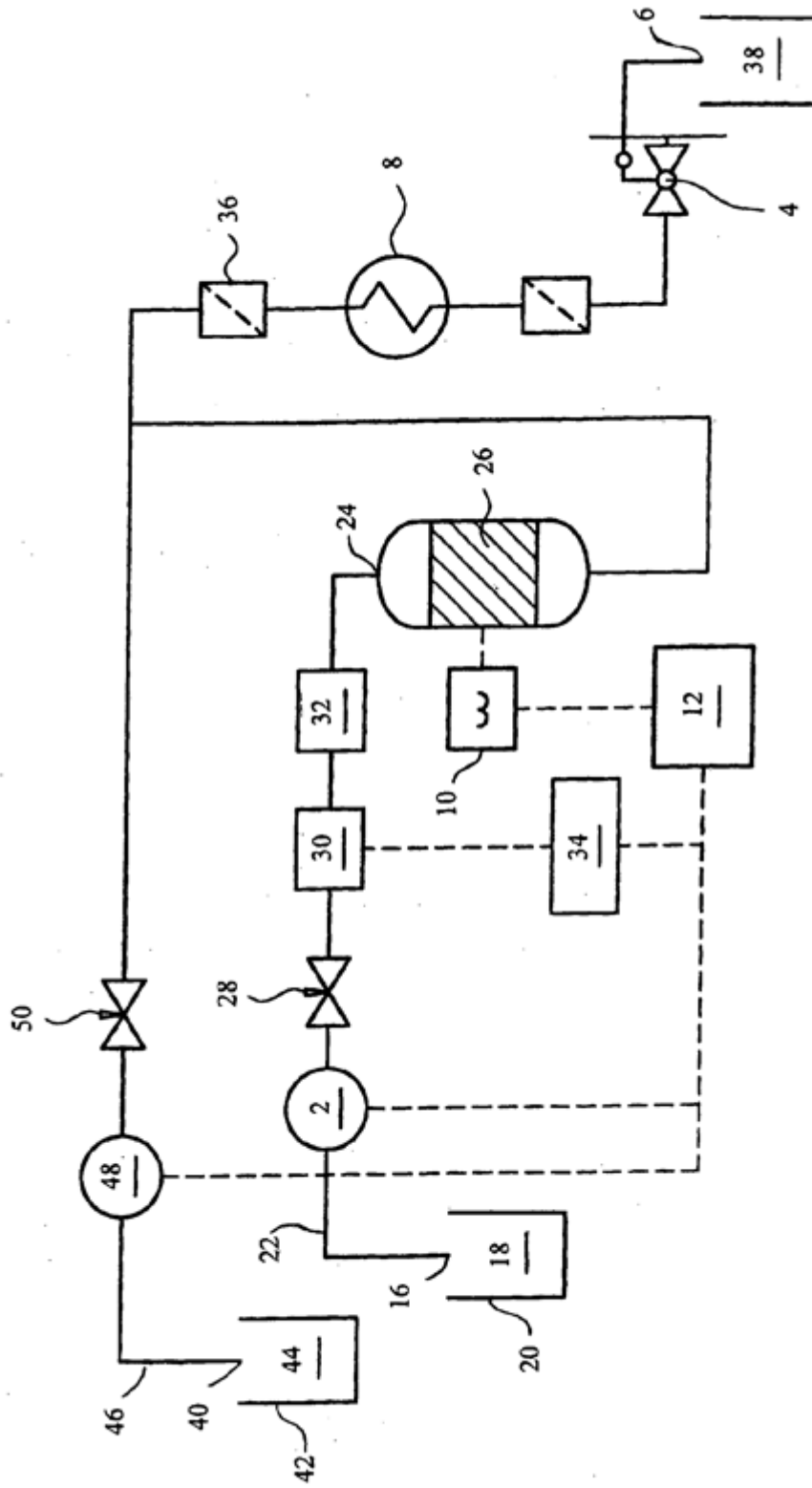


FIG. 6