

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 858**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2013 E 13719329 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2688927**

54 Título: **Conversión catalítica del ácido hidroxipropiónico o sus derivados para obtener ácido acrílico o sus derivados**

30 Prioridad:

11.04.2012 US 201261623054 P

06.02.2013 US 201313760472

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

16.03.2016

73 Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US

72 Inventor/es:

LINGOES, JANETTE VILLALOBOS;
VELASQUEZ, JUAN ESTEBAN;
GODLEWSKI, JANE ELLEN y
COLLIAS, DIMITRIS IOANNIS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 563 858 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

Conversión catalítica del ácido hidroxipropiónico o sus derivados para obtener ácido acrílico o sus derivados

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere de manera general a métodos de conversión catalítica del ácido hidroxipropiónico, derivados del ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos para obtener ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos. De manera más específica, la invención se refiere a métodos para usar catalizadores útiles en la deshidratación del ácido hidroxipropiónico, derivados del ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos para obtener ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con rendimiento y selectividad elevados de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos, tiempo de residencia corto, y sin una conversión significativa del ácido hidroxipropiónico, derivados del ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos en productos no deseados tales como, por ejemplo, acetaldehído, ácido propiónico, ácido acético, 2,3-pentanodiona, dióxido de carbono, y monóxido de carbono.

Antecedentes de la invención

El ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos pueden tener gran variedad de usos industriales, y se consumen típicamente en forma de polímeros. A su vez, estos polímeros se utilizan habitualmente en la fabricación de, entre otras cosas, adhesivos, aglutinantes, recubrimientos, pinturas, barnices, detergentes, floculantes, dispersantes, agentes tixotrópicos, secuestrantes, y polímeros superabsorbentes, que se utilizan, por ejemplo, en artículos absorbentes desechables, incluidos pañales y productos higiénicos. El ácido acrílico se fabrica habitualmente de fuentes de petróleo. Por ejemplo, el ácido acrílico, se ha preparado durante mucho tiempo mediante oxidación catalítica del propileno. Estos y otros métodos para fabricar ácido acrílico a partir de fuentes de petróleo se describen en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, págs. 342 - 369 (5ª Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2004). El ácido acrílico procedente del petróleo contribuye a las emisiones de efecto invernadero debido a su elevado contenido en carbono derivado de petróleo. Además, el petróleo es una materia no renovable, ya que tarda cientos de años en formarse de forma natural, y solo necesita un corto periodo de tiempo para consumirse. A medida que los recursos petrolíferos se vuelven cada vez más escasos, más caros, y sometidos a la regulación de las emisiones de CO₂, existe una necesidad creciente de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos de origen biológico que puedan servir como alternativa al ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos procedentes del petróleo.

Durante los últimos 40 o 50 años se han hecho muchos intentos de fabricar ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos de origen biológico procedentes de fuentes distintas al petróleo, tales como el ácido láctico (también conocido como ácido 2-hidroxipropiónico), ácido 3-hidroxipropiónico, glicerina, monóxido de carbono y óxido de etileno, dióxido de carbono y etileno, y ácido crotonico. De estas fuentes distintas al petróleo, solamente el ácido láctico se produce a partir del azúcar (≥ 90% de rendimiento teórico, o de forma equivalente, ≥ 0,9 g de ácido láctico por g de azúcar) con elevado rendimiento y pureza, y de una forma barata que consiga producir ácido acrílico a un coste competitivo con respecto al ácido acrílico procedente del petróleo. De esta forma, el ácido láctico o el lactato suponen una oportunidad real de servir de fuente para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos de origen biológico. Análogamente, también se espera que el ácido 3-hidroxipropiónico se produzca a escala comercial en unos pocos años y, de esta forma, el ácido 3-hidroxipropiónico supondrá otra oportunidad real de servir de fuente para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos de origen biológico. Las sales de sulfato; las sales de fosfato; las mezclas de sales de sulfato y de fosfato; bases; las zeolitas o zeolitas modificadas; óxidos metálicos u óxidos metálicos modificados; y agua supercrítica son los catalizadores principales que se han utilizado en el pasado para deshidratar el ácido láctico o el lactato para obtener ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con éxito variable.

Por ejemplo, la patente US-4.786.756 (concedida en 1988), describe la deshidratación en fase vapor del ácido láctico o lactato de amonio para obtener ácido acrílico usando fosfato de aluminio (AlPO₄) tratado con una solución acuosa de base inorgánica como catalizador. Como ejemplo, la patente 4.786.756 describe un rendimiento máximo del ácido acrílico de 43,3% cuando el ácido láctico se alimenta a un reactor a presión aproximadamente atmosférica, y un rendimiento correspondiente de 61,1% cuando se alimentó lactato de amonio al reactor. En ambos ejemplos, el acetaldehído se produjo con rendimientos de 34,7% y 11,9%, respectivamente, y también aparecieron otros productos secundarios en grandes cantidades, tales como el ácido propiónico, CO, y CO₂. La omisión del tratamiento con base causó mayores cantidades de los productos secundarios. Otro ejemplo es Hong *et al.* (2011) *Appl. Catal. A: General* 396:194-200, que desarrollaron y sometieron a ensayo catalizadores compuestos hechos de sales de Ca₃(PO₄)₂ y Ca₂(P₂O₇) con un método de mezclado de suspensiones. El catalizador con el rendimiento más elevado de ácido acrílico a partir de lactato de metilo fue un catalizador 50%-50% (en peso). Produjo 68% de ácido acrílico, aproximadamente 5% de acrilato de metilo, y aproximadamente 14% de acetaldehído a 390°C. El mismo catalizador consiguió un rendimiento de 54% de ácido acrílico, un rendimiento de 14% de acetaldehído, y un rendimiento de 14% de ácido propiónico a partir del ácido láctico.

El grupo del Prof. D. Miller, de la Michigan State University (MSU) ha publicado muchos artículos acerca de la deshidratación del ácido láctico o de ésteres de ácido láctico para obtener ácido acrílico y 2,3-pentanodiona, como Gunter *et al.* (1994) *J. Catalysis* 148:252-260; y Tam *et al.* (1999) *Ind. Eng. Chem. Res.* 38:3873-3877. Los mejores

rendimientos de ácido acrílico notificados por el grupo fueron aproximadamente 33% cuando el ácido láctico se deshidrató a 350 °C sobre una superficie de sílice con poca área superficial y volumen de poros impregnada con NaOH. En el mismo experimento, el rendimiento de acetaldehído fue de 14,7%, y el rendimiento de ácido propiónico fue de 4,1%. Los ejemplos de otros catalizadores sometidos a ensayo por el grupo fueron Na₂SO₄, NaCl, Na₃PO₄, NaNO₃, Na₂SiO₃, Na₄P₂O₇, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₂HAsO₄, NaC₃H₅O₃, NaOH, CsCl, Cs₂SO₄, KOH, CsOH, y LiOH. En todos los casos, los catalizadores anteriormente citados se sometieron a ensayo como componentes individuales, no en mezclas. Finalmente, el grupo sugirió que el rendimiento de obtención del ácido acrílico mejora, y el rendimiento de productos secundarios se suprime, cuando el área superficial del soporte de sílice es baja, la temperatura de reacción es elevada, la presión de reacción es baja, y el tiempo de residencia de los reactivos en el lecho de catalizador es corto.

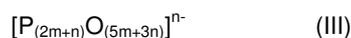
Finalmente, la solicitud de patente china 200910054519.7 describe el uso de tamices moleculares ZSM-5 modificados con una solución alcalina acuosa (tal como NH₃, NaOH, y Na₂CO₃) o una sal de ácido fosfórico (tal como, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, LiH₂PO₄, LaPO₄, etc.). El mejor rendimiento de ácido acrílico obtenido durante la deshidratación de ácido láctico fue de 83,9%, sin embargo, dicho rendimiento se consiguió para tiempos de residencia muy prolongados.

Por tanto, la fabricación de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos a partir de ácido láctico o lactato mediante procesos, tal como la que se ha descrito en la bibliografía indicada anteriormente, ha demostrado: 1) rendimientos de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos no superan 70%; 2) bajas selectividades de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos, es decir, cantidades significativas de productos secundarios no deseados tales como acetaldehído, 2,3-pentanodiona, ácido propiónico, CO, y CO₂; 3) tiempos de residencia prolongados en los lechos del catalizador; y 4) desactivación del catalizador en un corto tiempo en la corriente (TOS). Los productos secundarios pueden depositarse sobre los catalizadores que dan como resultado ensuciamiento, y la desactivación prematura y rápida del catalizador. Además, una vez depositados, los productos secundarios pueden catalizar otras reacciones indeseadas, tales como reacciones de polimerización. Además, de depositarse sobre los catalizadores, estos productos secundarios, incluso cuando están presentes solamente en pequeñas cantidades, imponen costes adicionales en el procesamiento de ácido acrílico (cuando está presente en el efluente del producto de reacción) en la fabricación de polímeros superabsorbentes (SAP), por ejemplo. Estas deficiencias en los procesos de la técnica anterior y en los catalizadores los convierten en técnicamente no viables.

De acuerdo con ello, existe necesidad de catalizadores y métodos para la deshidratación del ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos para dar ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con rendimiento, selectividad y eficiencia (es decir, tiempo de residencia corto), y catalizadores de longevidad alta.

Sumario de la invención

Se proporciona un método para fabricar ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos. En una realización, el método incluye poner en contacto una corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos, con un catalizador, que comprende: (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (I), (II), y (III),



en donde n es al menos 2 y m es al menos 1, y (b) al menos dos cationes diferentes, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra y, además, en donde la relación molar de fósforo respecto de los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7, en donde el ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos se producen como resultado de dicha corriente que entra en contacto con dicho catalizador. Los aniones definidos por las fórmulas (I), (II), y (III) también se denominan como polifosfatos (u oligopolifosfatos), ciclofosfatos, y ultrafosfatos, respectivamente.

En una realización de la presente invención, un método de fabricación del ácido acrílico incluye poner en contacto: (a) una corriente gaseosa que comprende: (i) ácido láctico, (ii) agua, y (iii) nitrógeno, en donde dicho ácido láctico está presente en una cantidad de aproximadamente 2,5% en moles y en donde dicho agua está presente en una cantidad de aproximadamente 50% en moles basado en el total de moles de dicha corriente gaseosa, siendo (b) un catalizador que comprende (i) Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇, y (ii) (KPO₃)_n, en donde x y s son mayores o iguales a 0 y menores o iguales a aproximadamente 0,5 y n es un número entero positivo, en donde dicha puesta en contacto de dicha corriente gaseosa con dicho catalizador se lleva a cabo a aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C, y una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de aproximadamente 3600 h⁻¹ y a una presión de aproximadamente 2,5 MPa (360 psig), en un reactor que tiene una superficie interna que comprende material seleccionado del grupo que consiste en vidrio de cuarzo y borosilicato, en donde se produce el ácido acrílico como resultado de dicho ácido láctico en contacto con dicho catalizador.

En otra realización de la presente invención, un método de fabricación del ácido acrílico incluye poner en contacto: (a) una corriente gaseosa que comprende: (i) ácido láctico, (ii) agua, y (iii) nitrógeno, en donde dicho ácido láctico está presente en una cantidad de aproximadamente 2,5% en moles y en donde dicho agua está presente en una cantidad de 50% en moles basado en los moles totales de dicha corriente gaseosa, donde (b) es un catalizador preparado por un método que comprende las siguientes etapas: (i) combinar un compuesto que contiene fósforo, una sal de nitrato, ácido fosfórico y agua para formar una mezcla húmeda, en donde la relación molar entre fósforo y los cationes en dicho compuesto que contiene fósforo y dicha sal de nitrato es de aproximadamente 1; (ii) calcinar dicha mezcla húmeda por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y aproximadamente 450 °C hasta aproximadamente 550 °C para producir un sólido seco; y (iii) moler y tamizar dicho sólido seco hasta aproximadamente 100 µm hasta aproximadamente 200 µm, para producir dicho catalizador, y en donde la puesta en contacto de dicha corriente gaseosa con dicho catalizador se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C, a una GHSV de aproximadamente 3600 h⁻¹ y a una presión de aproximadamente 2,5 MPa (360 psig), en una reacción que tiene una superficie interna que comprende material seleccionado del grupo que consiste en vidrio de cuarzo y borosilicato, en donde el ácido acrílico se produce como resultado de dicho ácido láctico en contacto con dicho catalizador.

En otra realización más de la presente invención, un método de fabricación del ácido acrílico incluye poner en contacto: (a) una corriente gaseosa que comprende: (i) ácido láctico, (ii) agua, y (iii) nitrógeno, en donde dicho ácido láctico está presente en una cantidad de aproximadamente 2,5% en moles y en donde dicho agua está presente en una cantidad de aproximadamente 50% en moles basado en los moles totales de dicha corriente gaseosa, donde (b) es un catalizador preparado por un método que comprende las siguientes etapas: (i) combinar Ca₂P₂O₇ y KH₂PO₄ en una relación molar de aproximadamente 3:1 para formar una mezcla sólida; y (ii) calcinar dicha mezcla sólida por pasos a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C, para producir dicho catalizador; y en donde la puesta en contacto de dicha corriente gaseosa con dicho catalizador se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C, a una GHSV de aproximadamente 3600 h⁻¹ y a una presión de aproximadamente 2,5 MPa (360 psig), en un reactor que tiene una superficie interna que comprende material seleccionado del grupo que consiste en vidrio de cuarzo y borosilicato, en donde el ácido acrílico se produce como resultado de dicho ácido láctico en contacto con dicho catalizador.

Las características adicionales de la invención pueden resultar evidentes al experto en la técnica a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada, junto con los ejemplos.

Descripción detallada de la invención

I Definiciones

En la presente memoria, el término “monofosfato” u “ortofosfato” se refiere a cualquier sal cuya entidad aniónica, el [PO₄]³⁻, está compuesta de cuatro átomos de oxígeno dispuestos en una celdilla tetraédrica prácticamente regular alrededor de un átomo de fósforo central.

En la presente memoria, el término “fosfato condensado” se refiere a cualquier sal que contiene uno o varios enlaces P-O-P generados por la compartición de esquinas del tetraedro de PO₄.

En la presente memoria, el término “polifosfato” se refiere a cualquier fosfato condensado que contiene enlaces P-O-P lineales mediante compartición de esquinas del tetraedro de PO₄ que conduce a la formación de cadenas finitas.

En la presente memoria, el término “oligofosfato” se refiere a cualquier polifosfato que contiene cinco unidades de PO₄ o menos.

En la presente memoria, el término “ciclofosfato” se refiere a cualquier fosfato condensado cíclico constituido de dos o más tetraedros de PO₄ que comparten esquinas.

En la presente memoria, el término “ultrafosfato” se refiere a cualquier fosfato condensado en el que al menos dos tetraedros de PO₄ de la entidad aniónica comparten tres de sus esquinas con los tetraedros adyacentes.

En la presente memoria, el término “catión” se refiere a cualquier átomo o grupo de átomos unidos covalentemente que tienen una carga positiva.

En la presente memoria, el término “anión” se refiere a cualquier átomo o grupo de átomos unidos covalentemente que tienen una carga negativa.

En la presente memoria, el término “catión monovalente” se refiere a cualquier catión con una carga positiva de +1.

En la presente memoria, el término “catión polivalente” se refiere a cualquier catión con una carga igual o mayor de +2.

65

En la presente memoria, el término “heteropolianión” se refiere a cualquier anión que tiene poliedros XO_p y YO_r unidos covalentemente y, por tanto, incluye enlaces X-O-Y y posiblemente X-O-X y Y-O-Y, en donde X e Y representan cualquier átomo, y en donde p y r son cualquier número entero posible.

- 5 En la presente memoria, el término “heteropolifosfato” se refiere a cualquier heteropolianión, en donde X representa fósforo (P) e Y representa cualquier otro átomo.

En la presente memoria, el término “aducto de fosfato” se refiere a cualquier compuesto con uno o más aniones fosfato y uno o más aniones no fosfato que no están unidos covalentemente.

- 10 En la presente memoria, los términos “LA” se refieren a ácido láctico, “AA” se refiere a ácido acrílico, “ACh” se refiere a acetaldehído, y “PA” se refiere a ácido propiónico.

- 15 En la presente memoria, el término “intervalo de partícula” se refiere a una representación estadística de una muestra de partícula dada y es igual a $(D_{v,0,90} - D_{v,0,10})/D_{v,0,50}$. El término “tamaño de partícula promedio” o $D_{v,0,50}$ se refiere al diámetro de una partícula por debajo del cual se encuentra el 50% de las partículas. Además, $D_{v,0,10}$ se refiere al tamaño de partículas que separa la muestra de partículas en el 10% por fracción de volumen y $D_{v,0,90}$, es el tamaño de partículas que separa la muestra en el 90% por fracción de volumen.

- 20 En la presente memoria, el término “conversión” en % se define como [caudal de entrada de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos en (mol/min) - caudal de salida de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos en (mol/min)] / [caudal de entrada de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos en (mol/min)] *100. Para los fines de la presente invención, el término “conversión” significa conversión, salvo que se indique lo contrario.

- 25 En la presente memoria, el término “rendimiento” en % se define como [caudal de producto de salida (mol/min) / caudal de entrada de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos en (mol/min)]*100. Para los fines de la presente invención, el término “rendimiento” significa rendimiento molar, salvo que se indique lo contrario.

- 30 En la presente memoria, el término “selectividad” en % se define como [Rendimiento/conversión]*100. Para los fines de la presente invención, el término “selectividad” significa selectividad molar, salvo que se indique lo contrario.

- En la presente memoria, el término “caudal total de salida” en mol/min y para el ácido hidroxipropiónico se define como: $(2/3)*[\text{caudal de salida de C2 (mol/min)}] + [\text{caudal de salida de C3 (mol/min)}] + (2/3)*[\text{caudal de salida de acetaldehído (mol/min)}] + (4/3)*[\text{caudal de salida de C4 (mol/min)}] + [\text{caudal de salida de ácido hidroxipropiónico (mol/min)}] + [\text{caudal de salida de ácido pirúvico (mol/min)}] + (2/3)*[\text{caudal de salida de ácido acético (mol/min)}] + [\text{caudal de salida de 1,2-propanodiol (mol/min)}] + [\text{caudal de salida de ácido propiónico (mol/min)}] + [\text{caudal de salida de ácido acrílico (mol/min)}] + (5/3)*[\text{caudal de salida de 2,3-pentanodiona (mol/min)}] + (1/3)*[\text{caudal de salida de monóxido de carbono (mol/min)}] + (1/3)*[\text{caudal de salida de dióxido de carbono (mol/min)}]$. Si se utiliza un derivado de ácido hidroxipropiónico en lugar del ácido hidroxipropiónico, la fórmula anterior debe ajustarse de acuerdo con el número de átomos de carbono del derivado de ácido hidroxipropiónico.

- En la presente memoria, el término “C2” significa etano y etileno.

- 45 En la presente memoria, el término “C3” significa propano y propileno.

En la presente memoria, el término “C4” significa butano y butenos.

- 50 En la presente memoria, la expresión “balance molar total” o “TMB” en % se define como [caudal de salida total (mol/min) / caudal de entrada de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos (mol/min)]*100.

- 55 En la presente memoria, el término “el rendimiento de ácido acrílico se corrigió según el TMB” se define como [rendimiento de ácido acrílico / balance molar total]*100, para tener en cuenta un flujo ligeramente mayor en el reactor.

- En la presente memoria, el término “velocidad espacial horaria del gas” o “GHSV” en h^{-1} se define como [caudal total de gas (ml/min) / volumen de lecho de catalizador (ml)] / 60. El caudal total de gas se calcula en condiciones normales de presión y temperatura (STP; 0 °C y 0,1 MPa [1 atm]).

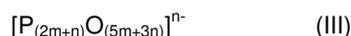
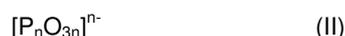
- 60 En la presente memoria, el término “velocidad espacial horaria del líquido” o “LHSV” en h^{-1} se define como [caudal total de líquido (ml/min) / volumen de lecho de catalizador (ml)] / 60.

II Catalizadores

- 65 Inesperadamente, se ha descubierto que la mezcla de catalizadores de fosfato condensados deshidratan el ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos para dar ácido acrílico, derivados de

ácido acrílico, o mezclas de los mismos con un alto: 1) rendimiento y la selectividad para obtener ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos, es decir, baja cantidad y pocos productos secundarios; 2) eficacia, es decir, rendimiento con un tiempo de residencia corto; y 3) longevidad. Aunque sin pretender imponer ninguna teoría, los solicitantes teorizan que el catalizador, que incluye al menos un anión fosfato condensado y dos cationes diferentes, actúa de la siguiente forma: el grupo carboxilato del ácido hidroxipropiónico, de los derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos, se asocia con uno o varios cationes, que en una realización son polivalentes, mediante uno o ambos átomos de oxígeno, sujetando la molécula sobre la superficie del catalizador, desactivándola mediante decarbonilación, y activando el enlace C-OH para su eliminación. A continuación, el anión fosfato condensado resultante se deshidrata, y el ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos experimenta una protonación concertada del grupo hidroxilo, eliminación de un protón del grupo metilo, y eliminación del grupo hidroxilo protonado en forma de una molécula de agua, generando ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos, y reactivando el catalizador. Además, los solicitantes creen que cuando el ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se diluyen con agua, parte de las sales de fosfato condensado presentes en el catalizador se pueden condensar a monofosfatos no condensados o a fosfatos condensados más cortos, que se pueden transformar a un estado líquido en las condiciones adecuadas de presión y temperatura, lo que facilita la deshidratación del ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos.

En una realización, el catalizador comprende: (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (I), (II), y (III),



en donde n es al menos 2 y m es al menos 1, y (b) al menos dos cationes diferentes, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra y, además, en donde la relación molar de fósforo respecto de los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7.

Los aniones definidos por las fórmulas (I), (II), y (III) también se denominan como polifosfatos (u oligopolifosfatos), ciclofosfatos, y ultrafosfatos, respectivamente.

En otra realización, el catalizador comprende: (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (I), y (II),



en donde n es al menos 2, y (b) al menos dos cationes diferentes, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra y, además, en donde la relación molar de fósforo respecto de los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7.

Los cationes pueden ser monovalentes o polivalentes. En una realización, un catión es monovalente y el otro catión es polivalente. En otra realización, el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en cationes divalentes, cationes trivalentes, cationes tetravalentes, cationes pentavalentes, y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitativos de cationes monovalentes son H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺, Rb⁺, Tl⁺, y mezclas de los mismos. En una realización, el catión monovalente se selecciona del grupo que consiste en Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, y mezclas de los mismos; en otra realización, el catión monovalente es Na⁺ o K⁺; y en otra realización más, el catión monovalente es K⁺. Los ejemplos no limitativos de cationes polivalentes son cationes de metales alcalinotérreos (es decir, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y Ra), metales de transición (por ejemplo, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, y Au), metales pobres (por ejemplo, Zn, Ga, Si, Ge, B, Al, In, Sb, Sn, Bi, y Pb), lantánidos (por ejemplo, La y Ce), y actínidos (por ejemplo, Ac y Th). En una realización, el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ti³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Y³⁺, In³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, V⁴⁺, Ge⁴⁺, Mo⁴⁺, Pt⁴⁺, V⁵⁺, Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, y mezclas de los mismos. En una realización, el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, y mezclas de los mismos; en otra realización, el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Ca²⁺, Ba²⁺, Mn³⁺, y mezclas de los mismos; y otra realización más, el catión polivalente es Ba²⁺.

El catalizador puede incluir cationes: (a) H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, o mezclas de los mismos; y (b) Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ti³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Y³⁺, In³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, V⁴⁺, Ge⁴⁺, Mo⁴⁺, Pt⁴⁺, V⁵⁺, Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, o mezclas de los mismos. En una realización, el catalizador comprende Li⁺, Na⁺, o K⁺ como catión monovalente, y Ca²⁺, Ba²⁺, o Mn³⁺ como catión polivalente; en otra realización, el catalizador comprende Na⁺ o K⁺ como catión monovalente, y Ca²⁺ o Ba²⁺ como catión polivalente; y en otra realización más, el catalizador comprende K⁺ como el catión monovalente y Ba²⁺ como el catión polivalente.

5 En una realización, el catalizador comprende $Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P_2O_7$ y $(KPO_3)_n$, en donde x y s son mayor o igual que 0 y menor de aproximadamente 0,5 y n es un número entero positivo. En otra realización, el catalizador comprende $Ca_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P_2O_7$ y $(KPO_3)_n$, en donde x y s son mayor o igual que 0 y menor de aproximadamente 0,5 y n es un número entero positivo. En otra realización más, el catalizador comprende $Mn_{1-x-s}K_{1+3x}H_{3s}P_2O_7$ o $Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P_2O_7$ y $(KPO_3)_n$ en donde x y s son mayor o igual que 0 y menor de aproximadamente 0,5 y n es un número entero positivo. En otra realización, el catalizador comprende cualquier mezcla de $Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P_2O_7$, $Ca_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P_2O_7$, $Mn_{1-x-s}K_{1+3x}H_{3s}P_2O_7$ o $Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P_2O_7$; y $(KPO_3)_n$, en donde x y s son mayor o igual que 0 y menor de aproximadamente 0,5 y n es un número entero positivo.

10 En una realización, la relación molar del fósforo a los catalizadores en el catalizador está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7; en otra realización, la relación molar del fósforo a los cationes en el catalizador está entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,3; y en otra realización más, la relación molar del fósforo a los cationes en el catalizador es de aproximadamente 1.

15 En una realización, el catalizador comprende: (a) al menos dos aniones fosfato condensados diferentes seleccionados del grupo que consiste en las fórmulas (I), (II), y (III),

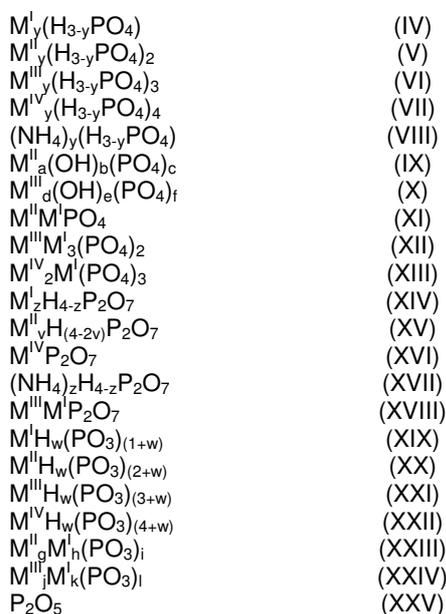


25 en donde n es al menos 2 y m es al menos 1, y (b) un catión, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra y, además, en donde la relación molar de fósforo al catión está comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 4,0. En otra realización, la relación molar de fósforo al catión está comprendida entre aproximadamente t/2 y aproximadamente t, en donde t es la carga del catión.

30 El catalizador puede incluir un soporte inerte que está construido de un material que comprende silicatos, aluminatos, carbones, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos. Alternativamente, el vehículo es inerte con respecto a la mezcla de reacción esperada para entrar en contacto con el catalizador. En el contexto de las reacciones expresamente descritas en la presente memoria, en una realización, el vehículo es una sílice o circonia con baja superficie específica. Cuando está presente, el vehículo representa una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 98% en peso, basado en el peso total de catalizador. En general, un catalizador que incluye un soporte inerte se puede fabricar mediante uno de dos métodos ilustrativos: impregnación o coprecipitación. En el método de impregnación, una suspensión del soporte sólido inerte se trata con una solución de un precatizador, y el material resultante se activa posteriormente en condiciones que convertirán el precatizador en un estado más activo. En el método de coprecipitación, una solución homogénea de los ingredientes del catalizador se precipita mediante la adición de ingredientes adicionales.

40 III Métodos de preparación del catalizador

En una realización, el método para preparar el catalizador incluye mezclar y calentar al menos dos compuestos que contienen fósforo diferentes, en donde cada uno de dichos compuestos se describe mediante una de las fórmulas (IV) a (XXV), o cualquiera de las formas hidratadas de dichas fórmulas:



5 en donde M^I es un catión monovalente; en donde M^{II} es un catión divalente; en donde M^{III} es un catión trivalente; en donde M^{IV} es un catión tetravalente; en donde y es 0, 1, 2, o 3; en donde z es 0, 1, 2, 3, o 4; en donde v es 0, 1, o 2; en donde w es 0 o cualquier número entero positivo; y en donde a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, y l son cualquier número entero positivo, tal como las ecuaciones: 2a = b + 3c, 3d = e + 3f, i = 2g + h, y l = 3j + k se satisfacen.

10 En una realización, el catalizador se prepara mediante la mezcla y calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (IV), en donde y es igual a 1, y uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (V), en donde y es igual a 2. En otra realización, el catalizador se prepara mediante el mezclado y el calentamiento de M^IH₂PO₄ y M^{II}HPO₄. En una realización, M^I es K⁺ y M^{II} es Ca²⁺, es decir, el catalizador se prepara mediante el mezclado y el calentamiento de KH₂PO₄ y CaHPO₄; o M^I es K y M^{II} es Ba²⁺, es decir, el catalizador se prepara mediante el mezclado y el calentamiento de KH₂PO₄ y BaHPO₄.

15 En una realización, el catalizador se prepara mediante la mezcla y calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (IV), en donde y es igual a 1, uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (XV), en donde v es igual a 2. En otra realización, el catalizador se prepara mediante el mezclado y el calentamiento de M^IH₂PO₄ y M^{II}₂P₂O₇. En una realización, M^I es K⁺ y M^{II} es Ca²⁺, es decir, el catalizador se prepara mediante el mezclado y el calentamiento de KH₂PO₄ y Ca₂P₂O₇; o M^I es K⁺ y M^{II} es Ba²⁺, es decir, el catalizador se prepara mediante el mezclado y el calentamiento de KH₂PO₄ y Ba₂P₂O₇.

20 En otra realización, la relación molar del fósforo a los cationes en el catalizador está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7; en otra realización más, la relación molar del fósforo a los cationes en el catalizador está entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,3; y en otra realización más, la relación molar del fósforo a los cationes en el catalizador es de aproximadamente 1.

25 En otra realización, el método para preparar el catalizador incluye el mezclado y el calentamiento (a) de al menos un compuesto que contiene fósforo, en donde cada uno de dichos compuestos se describe mediante una de las fórmulas (IV) a (XXV), o cualquiera de las formas hidratadas de dichas fórmulas:

M ^I _y (H _{3-y} PO ₄)	(IV)
M ^{II} _y (H _{3-y} PO ₄) ₂	(V)
M ^{III} _y (H _{3-y} PO ₄) ₃	(VI)
M ^{IV} _y (H _{3-y} PO ₄) ₄	(VII)
(NH ₄) _y (H _{3-y} PO ₄)	(VIII)
M ^{II} _a (OH) _b (PO ₄) _c	(IX)
M ^{III} _d (OH) _e (PO ₄) _f	(X)
M ^{II} M ^I PO ₄	(XI)
M ^{III} M ^I ₃ (PO ₄) ₂	(XII)
M ^I ₂ M ^I (PO ₄) ₃	(XIII)
M _z H _{4-z} P ₂ O ₇	(XIV)
M ^{II} _v H _(4-2v) P ₂ O ₇	(XV)
M ^{IV} P ₂ O ₇	(XVI)
(NH ₄) _z H _{4-z} P ₂ O ₇	(XVII)
M ^{II} M ^I P ₂ O ₇	(XVIII)
M ^I H _w (PO ₃) _(1+w)	(XIX)
M ^{II} H _w (PO ₃) _(2+w)	(XX)
M ^{III} H _w (PO ₃) _(3+w)	(XXI)
M ^{IV} H _w (PO ₃) _(4+w)	(XXII)
M ^{II} _g M ^I _h (PO ₃) _i	(XXIII)
M ^{III} _j M ^I _k (PO ₃) _l	(XXIV)
P ₂ O ₅	(XXV)

30 en donde y es 0, 1, 2, o 3; en donde z es 0, 1, 2, 3, o 4; en donde v es 0, 1, o 2; en donde w es 0 o cualquier número entero positivo; y en donde a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, y l son cualquier número entero positivo, tal como las ecuaciones: 2a = b + 3c, 3d = e + 3f, i = 2g + h, y l = 3j + k se satisfacen, y (b) al menos un compuesto que no contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en sales de nitrato, sales de carbonato, sales de acetato, óxidos metálicos, sales de cloruro, sales de sulfato, e hidróxidos metálicos, en donde cada uno de dichos compuestos se ha descrito mediante una de las fórmulas (XXVI) a (XL), o cualquiera de las formas hidratadas de dichas fórmulas:

M ^I NO ₃	(XXVI)
M ^{II} (NO ₃) ₂	(XXVII)
M ^{III} (NO ₃) ₃	(XXVIII)
M ₂ CO ₃	(XXIX)
M ^{II} CO ₃	(XXX)
M ^{III} ₂ (CO ₃) ₃	(XXXI)
(CH ₃ COO) _l M ^I	(XXXII)

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{M}^{\text{II}}$	(XXXIII)
$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{M}^{\text{III}}$	(XXXIV)
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{M}^{\text{IV}}$	(XXXV)
M_2O	(XXXVI)
$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$	(XXXVII)
$\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	(XXXVIII)
$\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2$	(XXXIX)
$\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$	(XXXX)
$\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$	(XXXXI)
$\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3$	(XXXXII)
$\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$	(XXXXIII)
M_2SO_4	(XXXXIV)
$\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$	(XXXXV)
$\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$	(XXXXVI)
$\text{M}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$	(XXXXVII)
$\text{M}^{\text{I}}\text{OH}$	(XXXVIII)
$\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$	(XXXIX)
$\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_3$	(XL).

En otra realización, los compuestos que no contienen fósforo se pueden seleccionar del grupo que consiste en sales derivadas de ácido carboxílico, acetilacetatos metálicos, y alcóxidos metálicos.

- 5 En una realización de la presente invención, la relación molar del fósforo a los catalizadores en el catalizador está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7; en otra realización, la relación molar del fósforo a los cationes en el catalizador está entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,3; y en otra realización más, la relación molar del fósforo a los cationes en el catalizador es de aproximadamente 1.
- 10 En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de las fórmulas (IV) a (XXV) o sus formas hidratadas, y una o más sales de nitrato de fórmulas (XXVI) a (XXVIII) o sus formas hidratadas. En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (IV) y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVII). En una realización adicional de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IV) en donde y es igual a 2, un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IV) en donde y es igual a 0 (es decir, ácido fosfórico) y una sal de nitrato de fórmula (XXVII). En otra realización más de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 , y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. En otra realización más, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 , y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- 15
- 20 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (IV) y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVIII). En una realización adicional de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IV) en donde y es igual a 2, un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IV) en donde y es igual a 0 (es decir, ácido fosfórico) y una sal de nitrato de fórmula (XXVIII). En otra realización más de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 , y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- 25
- 30 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (V) y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVI). En otra realización adicional de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de un compuesto que contiene fósforo de fórmula (V) en donde y es igual a 2, un compuesto que contiene fósforo de fórmula (V) en donde y es igual a 0 (es decir, ácido fosfórico) y una sal de nitrato de fórmula (XXVI). En otra realización más de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de BaHPO_4 , H_3PO_4 , y KNO_3 . En otra realización, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de CaHPO_4 , H_3PO_4 , y KNO_3 .
- 35
- 40 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (V), uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (XV), y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVI). En una realización adicional de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de un compuesto que contiene fósforo de fórmula (V) en donde y es igual a 0, (es decir, ácido fosfórico); un compuesto que contiene fósforo de fórmula (XV) en donde v es igual a 2 y una sal de nitrato de fórmula (XXVIII). En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de H_3PO_4 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, y KNO_3 . En otra realización más, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de H_3PO_4 , $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, y KNO_3 .
- 45 En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (VI) y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVI). En otra realización adicional de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de un compuesto que contiene fósforo de fórmula (VI) en donde y es igual a 3; un compuesto que contiene fósforo de fórmula

(VI) en donde y es igual a 0 (es decir, ácido fosfórico); y una sal de nitrato de fórmula (XXVI). En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de $\text{MnPO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , y KNO_3 .

5 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (IV), uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (IX), y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVII). En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IV), en donde y es igual a 2; un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IV), en donde y es igual a 0 (es decir, ácido fosfórico); un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IX), en donde a es igual a 2, b es igual a 1, y c es igual a 1; y una sal de nitrato de fórmula (XXVII). En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 , $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

15 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (V), uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (IX), y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVI). En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de un compuesto que contiene fósforo de fórmula (V), en donde y es igual a 3; un compuesto que contiene fósforo de fórmula (V), en donde y es igual a 0 (es decir, ácido fosfórico); un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IX), en donde a es igual a 2, b es igual a 1, y c es igual a 1; y una sal de nitrato de fórmula (XXVI). En otra realización más, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, H_3PO_4 , $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, y KNO_3 .

25 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo descritos por una de las fórmulas (IV) a (XXV) o cualquiera de las formas hidratadas, y una o más sales de carbonato descritas por una de las fórmulas (XXIX) a (XXXI) o cualquiera de las formas hidratadas.

30 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo descritos por una de las fórmulas (IV) a (XXV) o cualquiera de las formas hidratadas, y una o más sales de acetato descritas por una de las fórmulas (XXXII) a (XXXV), cualquier otra sal derivada de ácido orgánico, o cualquiera de las formas hidratadas.

35 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo descritos por una de las fórmulas (IV) a (XXV) o cualquiera de las formas hidratadas, y uno o más óxidos metálicos descritos por una de las fórmulas (XXXVI) a (XXXIX) o cualquiera de las formas hidratadas.

40 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo descritos por una de las fórmulas (IV) a (XXV) o cualquiera de las formas hidratadas, y una o más sales de cloruro descritas por una de las fórmulas (XXXX) a (XXXXIII), cualquier otra sal de haluro, o cualquiera de las formas hidratadas.

45 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo descritos por una de las fórmulas (IV) a (XXV) o cualquiera de las formas hidratadas, y una o más sales de sulfato descritas por una de las fórmulas (XXXXIV) a (XXXXVII) o cualquiera de las formas hidratadas.

50 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo descritos por una de las fórmulas (IV) a (XXV) o cualquiera de las formas hidratadas, y uno o más hidróxidos descritos por una de las fórmulas (XXXXVIII) a (XL) o cualquiera de las formas hidratadas.

55 En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de las fórmulas (IV) a (XXV), y dos o más compuestos que no contienen fósforo de las fórmulas (XXVI) a (XL) o sus formas hidratadas.

60 En una realización, la relación molar del fósforo a los cationes (es decir, $\text{M}^{\text{I}} + \text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}} + \dots$) está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7; en otra realización, la relación molar del fósforo a los cationes (es decir, $\text{M}^{\text{I}} + \text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}} + \dots$) está entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,3, y en otra realización más, la relación molar del fósforo a los cationes (es decir, $\text{M}^{\text{I}} + \text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}} + \dots$) es aproximadamente 1. Por ejemplo, en una realización donde el catalizador incluye potasio (K^+) y bario (Ba^{2+}), la relación molar entre el fósforo y los metales ($\text{K} + \text{Ba}$) está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7; y en otra realización, la relación molar entre el fósforo y los metales ($\text{K} + \text{Ba}$) es aproximadamente 1.

65 Cuando el catalizador incluye solamente dos cationes diferentes, la relación molar entre los cationes está, en una realización, entre aproximadamente 1:50 y aproximadamente 50:1; y en otra realización, la relación molar entre cationes está entre aproximadamente 1:4 y aproximadamente 4:1. Por ejemplo, cuando el catalizador incluye potasio (K^+) y bario (Ba^{2+}), la relación molar entre ellos ($\text{K}:\text{Ba}$), en una realización, está entre aproximadamente 1:4 y aproximadamente 4:1. También, cuando el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y H_3PO_4 , el potasio y el bario están presentes, en otra realización, en una relación molar, $\text{K}:\text{Ba}$, entre aproximadamente 2:3 y aproximadamente 1:1.

En una realización, el catalizador puede incluir un soporte inerte que está construido de un material que comprende silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos. Alternativamente, el vehículo es inerte con respecto a la mezcla de reacción esperada para entrar en contacto con el catalizador. En otra realización, el método para preparar el catalizador incluye adicionalmente el mezclado de un soporte inerte con el catalizador antes, durante, o después de la mezcla y el calentamiento de los compuestos que contienen fósforo, en donde el soporte inerte incluye silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos. En otra realización, el método para preparar el catalizador incluye adicionalmente el mezclado de un soporte inerte con el catalizador antes, durante, o después de la mezcla y el calentamiento de los compuestos que contienen fósforo y de los compuestos que no contienen fósforo, en donde el soporte inerte incluye silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos.

El mezclado de los compuestos que contienen fósforo o de los compuestos que contienen fósforo y que no contienen fósforo del catalizador se puede llevar a cabo por cualquier método conocido por el experto en la técnica, de forma ilustrativa y no excluyente: mezclado de sólidos y precipitación simultánea. En el método del mezclado de sólidos, los diferentes componentes se mezclan físicamente entre sí con molienda opcional usando cualquier método conocido por el experto en la técnica, tal como de forma ilustrativa y no excluyente: cizalla, extensión, amasado, extrusión, y otros. En el método de coprecipitación, se prepara una solución o suspensión acuosa de los diferentes componentes, incluidos uno o más de los compuestos de fosfato, seguido por la filtración y calentamiento opcionales para eliminar los disolventes y los materiales volátiles (por ejemplo, agua, ácido nítrico, dióxido de carbono, amoníaco, o ácido acético). El calentamiento se lleva a cabo de forma típica mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, tal como de forma ilustrativa y no excluyente, convección, conducción, radiación, calentamiento mediante microondas, y otros.

En una realización de la invención, el catalizador se calcina. La calcinación es un proceso que permite la reacción química y/o la descomposición térmica y/o la transición de fase y/o la eliminación de materiales volátiles. El proceso de calcinación se lleva a cabo con cualquier equipo conocidos por el experto en la técnica tal como, de forma ilustrativa y no excluyente, hornos o reactores de diferentes diseños, incluidos hornos de eje, estufas rotatorias, hornos de vagoneta, y reactores de lecho fluidizado. La temperatura de calcinación es, en una realización, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 1200 °C; en otra realización, la temperatura de calcinación es de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 900 °C; y en otra realización más, la temperatura de calcinación es de aproximadamente 300 °C a 600 °C. El tiempo de calcinación es, en una realización, de aproximadamente una hora a aproximadamente setenta y dos horas.

Aunque los expertos en la técnica conocen muchos métodos y máquinas para fraccionar las partículas en tamaños discretos y determinar la distribución de tamaño de partículas, el tamizado es una de las formas más simples, menos caras y más habituales. Una forma alternativa de determinar la distribución de tamaño de partículas es mediante dispersión de luz. Tras la calcinación, el catalizador, en una realización, se tritura y tamiza para proporcionar un producto más uniforme. La distribución de tamaño de partículas de las partículas de catalizador incluye un intervalo de partículas que, en una realización, es menor de aproximadamente 3; en otra realización, la distribución de tamaño de partículas de las partículas de catalizador incluye un intervalo de partículas que es menor de aproximadamente 2; en otra realización más, la distribución de tamaño de partículas de las partículas de catalizador incluye un intervalo de partículas que es menor de aproximadamente 1,5. En otra realización de la presente invención, el catalizador se tamiza hasta un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 500 µm. En otra realización de la presente invención, el catalizador se tamiza hasta un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar un compuesto que contiene fósforo, una sal de nitrato, ácido fosfórico, y agua para formar una mezcla húmeda, en donde la relación molar entre el fósforo y los cationes tanto en dicho compuesto que contiene fósforo como en dicha sal de nitrato es de aproximadamente 1, (b) calcinar dicha mezcla húmeda por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C para producir un sólido seco, y (c) triturar y tamizar dicho sólido seco de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm, para producir dicho catalizador.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar $MnPO_4 \cdot qH_2O$, KNO_3 , y H_3PO_4 , en una relación molar de aproximadamente 0,3:1:1, en base anhidra, y agua para obtener una mezcla húmeda, (b) calcinar dicha mezcla húmeda por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C para obtener un sólido seco, y (c) triturar y tamizar dicho sólido seco a aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm, para producir dicho catalizador.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar $Ca_2P_2O_7$, KNO_3 , y H_3PO_4 , en una relación molar de aproximadamente 1,6:1:1, y agua para obtener una mezcla húmeda, (b) calcinar dicha mezcla húmeda por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C para obtener un sólido seco, y (c) triturar y tamizar dicho sólido seco a aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm, para producir dicho catalizador.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar un compuesto que contiene fósforo, una sal de nitrato, ácido fosfórico, y agua para formar una mezcla húmeda, en donde la relación molar entre el fósforo y los cationes tanto en dicho compuesto que contiene fósforo como en

dicha sal de nitrato es de aproximadamente 1, (b) calentar dicha mezcla húmeda a aproximadamente 80 °C con agitación hasta casi sequedad para formar un sólido húmedo, (c) calcinar dicho sólido húmedo por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C para obtener un sólido seco, y (d) triturar y tamizar dicho sólido seco a aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm, para producir dicho catalizador.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar Ba(NO₃)₂, K₂HPO₄, y H₃PO₄, en una relación molar de aproximadamente 3:1:4, y agua para obtener una mezcla húmeda, (b) calentar dicha mezcla húmeda a aproximadamente 80 °C con agitación hasta casi sequedad para formar un sólido húmedo, (c) calcinar dicho sólido húmedo por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C para obtener un sólido seco, y (d) triturar y tamizar dicho sólido seco a aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm, para producir dicho catalizador.

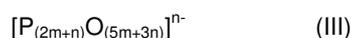
En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar Mn(NO₃)₂·4H₂O, K₂HPO₄, y H₃PO₄, en una relación molar de aproximadamente 1:1,5:2, y agua para obtener una mezcla húmeda, (b) calentar dicha mezcla húmeda a aproximadamente 80 °C con agitación hasta casi sequedad para formar un sólido húmedo, (c) calcinar dicho sólido húmedo por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C para obtener un sólido seco, y (d) triturar y tamizar dicho sólido seco a aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm, para producir dicho catalizador.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar Ca₂P₂O₇ y KH₂PO₄ en una relación molar de aproximadamente 3:1 para obtener una mezcla sólida, y (b) calcinar dicha mezcla sólida por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C, para producir dicho catalizador.

Tras la calcinación y trituración y molienda opcional, el catalizador se puede utilizar para catalizar varias reacciones químicas. Los ejemplos no limitativos de reacciones son: deshidratación de ácido hidroxipropiónico a ácido acrílico (tal como se describe más detalladamente a continuación), deshidratación de glicerina a acroleína, deshidratación de alcoholes alifáticos a alquenos u olefinas, deshidrogenación de alcoholes alifáticos a éteres, otras deshidrogenaciones, hidrólisis, alquilaciones, desalquilaciones, oxidaciones, desproporcionamientos, esterificaciones, ciclaciones, isomerización, condensaciones, aromatizaciones, polimerizaciones, y otras reacciones que puede ser evidentes para una persona experta en la técnica,

IV. Métodos para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos

Se proporciona un método para deshidratar el ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos para dar ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos. El método incluye poner en contacto una corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos que los contienen con un catalizador, que comprende: (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (I), (II), y (III),



en donde n es al menos 2 y m es al menos 1, y (b) al menos dos cationes diferentes, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra y, además, en donde la relación molar de fósforo respecto de los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7, en donde el ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos se producen como resultado de dicha corriente que entra en contacto con el catalizador.

También se pueden utilizar catalizadores alternativos que comprenden aniones seleccionados del grupo que consiste en aniones que no contienen fósforo, heteropolianiones, y aductos de fosfato, y al menos dos cationes diferentes, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra, para deshidratar el ácido hidroxipropiónico, los derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos a ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitativos de aniones que no contienen fósforo son arseniatos, arseniatos condensados, nitratos, sulfatos, vanadatos, niobatos, seleniatos, y otros que puedan ser evidentes para los que sean expertos en la técnica. Los ejemplos no limitativos de heteropolianiones son heteropolifosfatos, tales como arseniatofosfatos, fosfoaluminatos, fosfoboratos, fosfocromiatos, fosfomolibdatos, fosfosilicatos, fosfosulfatos, fosfotungstos, y otros que puedan ser evidentes para los que sean expertos en la técnica. Los ejemplos no limitativos de aductos de fosfato son aductos de aniones fosfato con ácido telúrico, haluros, boratos, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromiatos, silicatos, oxalatos, mezclas de los mismos, u otros que puedan ser evidentes para los que sean expertos en la técnica.

5 El ácido hidroxipropiónico puede ser el ácido 3-hidroxipropiónico, ácido 2-hidroxipropiónico (también denominado ácido láctico), ácido 2-metilhidroxipropiónico, o mezclas de los mismos. Los derivados de ácido hidroxipropiónico pueden ser sales metálicas o amónicas de ácido hidroxipropiónico, ésteres de alquilo de ácido hidroxipropiónico, ésteres de alquilo de ácido 2-metil hidroxipropiónico, diésteres cíclicos de ácido hidroxipropiónico, anhídrido de ácido hidroxipropiónico, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos no limitativos de sales metálicas de ácido hidroxipropiónico son hidroxipropionato sódico, hidroxipropionato potásico, e hidroxipropionato cálcico. Los ejemplos no limitativos de ésteres de alquilo de ácido hidroxipropiónico son hidroxipropionato de metilo, hidroxipropionato de etilo, hidroxipropionato de butilo, hidroxipropionato de 2-etilhexilo, o mezclas de los mismos. 10 Un ejemplo no limitativo de diésteres cíclicos del ácido hidroxipropiónico es el diláctido.

En una realización, el ácido hidroxipropiónico es el ácido láctico o el ácido 2-metil láctico. En otra realización, el ácido hidroxipropiónico es ácido láctico. El ácido láctico puede ser ácido L-láctico, ácido D-láctico, o mezclas de los mismos.

15 Los derivados de ácido acrílico pueden ser oligómeros de ácido acrílico, sales metálicas o amónicas de ácido acrílico monomérico, sales metálicas o amónica de oligómeros de ácido acrílico, o mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitativos de sales metálicas de ácido acrílico son acrilato sódico, acrilato potásico, y acrilato cálcico. Los ejemplos no limitativos de ésteres de alquilo de ácido acrílico son lactato de metilo, lactato de etilo, o mezclas de los mismos.

20 La corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos, puede incluir una corriente líquida y un gas inerte (es decir, un gas que sea inerte para la mezcla de reacción en las condiciones del método) que se puede alimentar conjuntamente o por separado en un recipiente de evaporación posterior al reactor del catalizador para que la corriente pase a estado gaseoso.

25 La corriente líquida puede incluir el ácido hidroxipropiónico, los derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos y un diluyente. Los ejemplos no limitativos del diluyente son agua, metanol, etanol, acetona, alcoholes C3 a C8 lineales y ramificados, alcanos C5 a C8 lineales y ramificados, acetato de etilo, éteres no volátiles (incluido difenil éter), y mezclas de los mismos. En una realización, el diluyente es agua.

30 En algunas realizaciones, la corriente líquida comprende una solución acuosa de ácido láctico o derivados de ácido láctico seleccionados del grupo que consiste en láctido, oligómeros de ácido láctico, sales de ácido láctico, y lactatos de alquilo. En una realización, la corriente líquida incluye de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 95% en peso de ácido láctico o derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. En una realización, la corriente líquida incluye de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso de ácido láctico o derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. En una realización, la corriente líquida incluye de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 25% en peso de ácido láctico o derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. En otra realización, la corriente líquida incluye de aproximadamente 20% en peso de ácido láctico o derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. En otra realización, la corriente líquida comprende una solución acuosa de ácido láctico junto con derivados de ácido láctico. En otra realización, la corriente líquida comprende menos de aproximadamente 30% en peso de derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. En otra realización, la corriente líquida comprende menos de aproximadamente 10% en peso de derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. En otra realización, la corriente líquida comprende menos de aproximadamente 5% en peso de derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. 35 40 45

El gas inerte es un gas que es inerte para la mezcla de reacción en las condiciones del método. Los ejemplos no limitativos del gas inerte son aire, nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor, y mezclas de los mismos. En una realización, el gas inerte es nitrógeno.

50 La corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos puede estar en la forma de una mezcla gaseosa cuando se pone en contacto con dicho catalizador. En una realización, la concentración de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos basada en los moles totales de dicha corriente (calculada en condiciones STP) es de aproximadamente 0,5% en moles a aproximadamente 50% en moles. En otra realización, la concentración de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos basada en los moles totales de dicha corriente (calculada en condiciones STP) es de aproximadamente 1% en moles a aproximadamente 10% en moles. En otra realización, la concentración de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos basada en los moles totales de dicha corriente (calculada en condiciones STP) está entre aproximadamente 1,5% en moles y aproximadamente 3,5% en moles. En otra realización más, la concentración de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos basada en los moles totales de dicha corriente (calculada en condiciones STP) es de aproximadamente 2,5% en moles. 55 60

En una realización, la temperatura a la que dicha corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador está entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 700 °C. En otra realización, la temperatura a la que dicha corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone 65

5 en contacto con el catalizador está entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 500 °C. En otra realización, la temperatura a la que dicha corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador está entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 450 °C. En otra realización, la temperatura a la que dicha corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador está entre aproximadamente 325 °C y aproximadamente 400 °C.

10 En una realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador a una GHSV entre aproximadamente 720 h⁻¹ y aproximadamente 36.000 h⁻¹. En otra realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador a una GHSV de aproximadamente 1800 h⁻¹ a aproximadamente 7200 h⁻¹. En otra realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador a una GHSV de aproximadamente 3600 h⁻¹.

15 En una realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador a una presión entre aproximadamente 0 MPa y aproximadamente 3,8 MPa (aproximadamente 0 psig y aproximadamente 550 psig). En otra realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador a una presión de aproximadamente 2,5 MPa (360 psig).

20 En una realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador en un reactor que tiene una superficie interior que comprende material seleccionado del grupo que consiste en cuarzo, vidrio de borosilicato, silicona, hastelloy, inconel, zafiro industrial, acero inoxidable, y mezclas de los mismos. En otra realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador en un reactor que tiene una superficie interior que comprende material seleccionado del grupo que consiste en cuarzo o vidrio de borosilicato. En otra realización, la corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos se pone en contacto con el catalizador en un reactor que tiene una superficie interior que comprende vidrio de borosilicato.

25 En una realización, el método incluye poner en contacto el catalizador con una mezcla gaseosa que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos en condiciones suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con un rendimiento de al menos 50%. En otra realización, el método incluye poner en contacto el catalizador con una mezcla gaseosa que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos en condiciones que son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con un rendimiento de al menos aproximadamente 70%. En otra realización, el método incluye poner en contacto el catalizador con una mezcla gaseosa que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos en condiciones que son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con un rendimiento de al menos aproximadamente 80%.

30 En otra realización, las condiciones del método son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con una selectividad de al menos aproximadamente 50%. En otra realización, las condiciones del método son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con una selectividad de al menos aproximadamente 70%. En otra realización, las condiciones del método son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con una selectividad de al menos aproximadamente 80%.

35 En otra realización, las condiciones del método son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con ácido propanoico como impureza, en donde la selectividad del ácido propanoico es menos de aproximadamente 5%. En otra realización, las condiciones del método son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con ácido propanoico como impureza, en donde la selectividad del ácido propanoico es menos de aproximadamente 1%.

40 En otra realización, las condiciones del método son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con una conversión de dicho ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos superior a aproximadamente 50%. En otra realización, las condiciones del método son suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos con una conversión de dicho ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos superior a aproximadamente 80%.

45 Entre las ventajas que se pueden conseguir mediante las realizaciones anteriores se encuentra el bajo rendimiento de productos secundarios. En una realización, las condiciones son suficientes para producir ácido propiónico con un rendimiento de menos de aproximadamente 6% a partir del ácido láctico presente en la mezcla gaseosa. En otra realización, las condiciones son suficientes para producir ácido propiónico con un rendimiento de menos de aproximadamente 1%, a partir del ácido láctico presente en la mezcla gaseosa. En una realización, las condiciones son

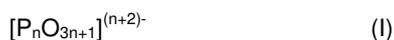
suficientes para producir cada uno de ácido acético, ácido pirúvico, 1,2-propanodiol, y 2,3-pentanodiona en un rendimiento de menos de aproximadamente 2% a partir del ácido láctico presente en la corriente gaseosa. En otra realización, las condiciones son suficientes para producir cada uno de ácido acético, ácido pirúvico, 1,2-propanodiol, y 2,3-pentanodiona con un rendimiento de menos de aproximadamente 0,5% a partir del ácido láctico presente en la corriente gaseosa. En una realización, las condiciones son suficientes para producir acetaldehído con un rendimiento de menos de aproximadamente 8% a partir del ácido láctico presente en la mezcla gaseosa. En otra realización, las condiciones son suficientes para producir acetaldehído con un rendimiento de menos de aproximadamente 4% a partir del ácido láctico presente en la mezcla gaseosa. En otra realización, las condiciones son suficientes para producir acetaldehído con un rendimiento de menos de aproximadamente 3% a partir del ácido láctico presente en la mezcla gaseosa. Se cree que estos rendimientos eran, hasta el momento, tan bajos que no se podían alcanzar. Sin embargo, estas ventajas se pueden conseguir, indudablemente, como evidencia adicional de los ejemplos definidos a continuación.

En una realización de la presente invención, un método de fabricación del ácido acrílico incluye poner en contacto: (a) una corriente gaseosa que comprende: (i) ácido láctico, (ii) agua, y (iii) nitrógeno, en donde dicho ácido láctico está presente en una cantidad de aproximadamente 2,5% en moles y en donde dicho agua está presente en una cantidad de aproximadamente 50% en moles basado en el total de moles de dicha corriente gaseosa, siendo (b) un catalizador que comprende (i) $Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P_2O_7$, y (ii) $(KPO_3)_n$, en donde x y s son mayores o iguales a 0 y menores o iguales a aproximadamente 0,5 y n es un número entero positivo, en donde dicha puesta en contacto de dicha corriente gaseosa con dicho catalizador se lleva a cabo a aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C, y una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de aproximadamente 3600 h⁻¹ y a una presión de aproximadamente 2,5 MPa (360 psig), en un reactor que tiene una superficie interna que comprende material seleccionado del grupo que consiste en vidrio de cuarzo y borosilicato, en donde se produce el ácido acrílico como resultado de dicho ácido láctico en contacto con dicho catalizador.

En otra realización de la presente invención, un método de fabricación del ácido acrílico incluye poner en contacto: (a) una corriente gaseosa que comprende: (i) ácido láctico, (ii) agua, y (iii) nitrógeno, en donde dicho ácido láctico está presente en una cantidad de aproximadamente 2,5% en moles y en donde dicho agua está presente en una cantidad de 50% en moles basado en los moles totales de dicha corriente gaseosa, donde (b) es un catalizador preparado por un método que comprende las siguientes etapas: (i) combinar un compuesto que contiene fósforo, una sal de nitrato, ácido fosfórico y agua para formar una mezcla húmeda, en donde la relación molar entre fósforo y los cationes en dicho compuesto que contiene fósforo y dicha sal de nitrato es de aproximadamente 1; (ii) calcinar dicha mezcla húmeda por etapas a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y aproximadamente 450 °C hasta aproximadamente 550 °C para producir un sólido seco; y (iii) moler y tamizar dicho sólido seco hasta aproximadamente 100 μm hasta aproximadamente 200 μm, para producir dicho catalizador, y en donde la puesta en contacto de dicha corriente gaseosa con dicho catalizador se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C, a una GHSV de aproximadamente 3600 h⁻¹ y a una presión de aproximadamente 2,5 MPa (360 psig), en una reacción que tiene una superficie interna que comprende material seleccionado del grupo que consiste en vidrio de cuarzo y borosilicato, en donde el ácido acrílico se produce como resultado de dicho ácido láctico en contacto con dicho catalizador.

En otra realización más de la presente invención, un método de fabricación del ácido acrílico incluye poner en contacto: (a) una corriente gaseosa que comprende: (i) ácido láctico, (ii) agua, y (iii) nitrógeno, en donde dicho ácido láctico está presente en una cantidad de aproximadamente 2,5% en moles y en donde dicho agua está presente en una cantidad de aproximadamente 50% en moles basado en los moles totales de dicha corriente gaseosa, donde (b) es un catalizador preparado por un método que comprende las siguientes etapas: (i) combinar $Ca_2P_2O_7$ y KH_2PO_4 en una relación molar de aproximadamente 3:1 para formar una mezcla sólida; y (ii) calcinar dicha mezcla sólida por pasos a aproximadamente 50 °C, aproximadamente 80 °C, aproximadamente 120 °C, y aproximadamente 450 °C a aproximadamente 550 °C, para producir dicho catalizador; y en donde la puesta en contacto de dicha corriente gaseosa con dicho catalizador se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C, a una GHSV de aproximadamente 3600 h⁻¹ y a una presión de aproximadamente 2,5 MPa (360 psig), en un reactor que tiene una superficie interna que comprende material seleccionado del grupo que consiste en vidrio de cuarzo y borosilicato, en donde el ácido acrílico se produce como resultado de dicho ácido láctico en contacto con dicho catalizador.

Se proporciona un método para deshidratar la glicerina para dar acroleína. El método incluye poner en contacto una corriente que contiene glicerina con un catalizador que comprende: (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (I), (II), y (III),



en donde n es al menos 2 y m es al menos 1, y (b) al menos dos cationes diferentes, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra y, además, en donde la relación molar de fósforo respecto de los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7, mediante la cual la acroleína se produce como resultado de dicha glicerina que se pone en contacto con el catalizador. La acroleína es un

compuesto intermedio que se puede convertir en ácido acrílico en condiciones similares a las que se utilizan actualmente en la segunda etapa de oxidación del proceso para obtener ácido acrílico a partir de propileno.

V Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención pero no están previstos para limitar el ámbito de la misma. Los ejemplos de 1 a 7 describen la preparación de diferentes catalizadores mixtos de fosfato condensado de acuerdo con las diferentes realizaciones anteriormente descritas. Los ejemplos 8 a 12 describen la preparación de catalizadores no de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

Una solución acuosa de nitrato bórico, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (85,36 ml de una solución madre 0,08 g/ml, 26 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 202754), se añadió a fosfato de potasio dibásico, K_2HPO_4 (1,52 g, 8,7 mmol, $\geq 98\%$; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (2,45 ml de un producto 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 36 mmol; Acros Organics, Geel, Belgium; n.º catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una solución que contiene cationes potasio (K^+ , M^{I}) y bario (Ba^{2+} , M^{II}). El pH final de la suspensión fue 1,6. La suspensión que contiene ácido se secó a continuación lentamente en un matraz de cristal a 80 °C con una placa calefactora mientras se agitaba magnéticamente la suspensión hasta que el líquido se evaporó y el material quedó casi completamente seco. Tras la evaporación, el material se transfirió a un material cerámico triturable. El calentamiento continuó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 10 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm . El material se analizó mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de energía dispersiva acoplada a microscopía electrónica de barrido (EDS/SEM) que permite la identificación de $\sigma\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y KPO_3 con alguna incorporación de K en las fases que contienen Ba. La relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^{I} y M^{II}) en las sales de fosfato condensado identificadas fue de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,3.

Ejemplo 2

Fosfato de potasio dibásico sólido, K_2HPO_4 (36,40 g, 209 mmol, $\geq 98\%$; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo P3786) se mezcló rápidamente con una solución acuosa de nitrato bórico, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (2050 ml de una solución madre 0,08 g/ml, 627 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 202754) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (58,7 ml de un producto 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 857 mmol; Acros Organics, Geel, Belgium; n.º catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una solución que contiene cationes potasio (K^+ , M^{I}) y bario (Ba^{2+} , M^{II}). El pH final de la suspensión fue aproximadamente 1,6. La suspensión que contiene ácido se secó a continuación lentamente en un matraz de cristal a 80 °C con una placa calefactora mientras se agitaba magnéticamente la suspensión hasta que el líquido se evaporó y el material quedó casi completamente seco. El calentamiento continuó en un horno con circulación de aire (G1530A, HP6890 GC; Agilent Corp., Santa Clara, CA) a 50 °C durante 5,3 h, a continuación a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), seguido por enfriamiento a 25 °C. El material se calcinó a 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) seguido por 450 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min) usando el mismo horno. Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 25 °C antes de sacarlo del horno. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm . El material se analizó mediante XRD y EDS/SEM que permite la identificación de $\sigma\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KPO_3 , y algo de material amorfo con alguna incorporación de K en las fases que contienen Ba. La relación molar de fósforo (P) a los cationes (M^{I} y M^{II}) en las sales de fosfato condensado identificadas fue de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,3.

Ejemplo 3

Una solución acuosa de nitrato potásico, KNO_3 (1,51 ml de una solución madre 1 g/ml, 14,9 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 60415), se añadió a difosfato cálcico, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (5,93 g, 23,3 mmol, Alfa Aesar, Ward Hill, MA; n.º catálogo 89836), a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (1,05 ml de un producto 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 15,3 mmol; Acros Organics, Geel, Belgium; n.º catálogo 201140010), a la suspensión, proporcionando una suspensión que contiene cationes potasio (K^+ , M^{I}) y calcio (Ca^{2+} , M^{II}). El material se calentó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 2 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm . El material se analizó mediante XRD que permite la identificación de $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y KPO_3 . La relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^{I} y M^{II}) en estas sales de fosfato condensado identificadas fue de aproximadamente 1.

Ejemplo 4

Difosfato cálcico, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (5,93 g, 23,3 mmol, Alfa Aesar, Ward Hill, MA; n.º catálogo 89836), y monofosfato potásico monobásico, KH_2PO_4 (1,08 g, 7,9 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 60216), que previamente se habían tamizado de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm , se mezclaron en un matraz de vidrio en un banco de rodillos durante 5 min, proporcionando una mezcla sólida que contiene cationes potasio (K^+ , M^{I}) y calcio (Ca^{2+} , M^{II}). El material se calentó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 2 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 550 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. El material se analizó mediante XRD que permite la identificación de $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y KPO_3 . La relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^{I} y M^{II}) en estas sales de fosfato condensado identificadas fue de aproximadamente 1.

Ejemplo 5

Una solución acuosa de nitrato de manganeso (II), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14,25 ml de una solución madre de 0,3 g/ml, 17,0 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 63547), se añadió a monofosfato de potasio dibásico, K_2HPO_4 (4,45 g, 25,5 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo P3786), a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (2,39 ml de un producto 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 34,9 mmol; Acros Organics, Geel, Belgium; n.º catálogo 201140010), a la suspensión, proporcionando una suspensión que contiene cationes potasio (K^+ , M^{I}) y manganeso (Mn^{2+} , M^{II}). El material se calentó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 2 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm . El material se analizó mediante XRD lo que permite la identificación de MnKP_2O_7 y KPO_3 ; la relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^{I} y M^{II}) en estas sales de fosfato condensado era aproximadamente 1.

Ejemplo 6

Una solución acuosa de nitrato de potasio, KNO_3 (5,16 ml de una solución madre 1 g/ml, 51,1 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 60415), se añadió a fosfato de manganeso (III), $\text{MnPO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ (2,58 g, 17,2 mmol en base anhidra, Alfa Aesar, Ward Hill, MA; n.º catálogo A17868), a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (3,58 ml de un producto 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 52,4 mmol; Acros Organics, Geel, Belgium; n.º catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una suspensión que contiene cationes potasio (K^+ , M^{I}) y manganeso (Mn^{3+} , M^{II}). El material se calentó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 2 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 550 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm . El material se analizó mediante XRD lo que permite la identificación de MnKP_2O_7 y KPO_3 . La relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^{I} y M^{II}) en estas sales de fosfato condensado identificadas fue de aproximadamente 1.

Ejemplo 7

Preparación de $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$: Fosfato sódico, Na_3PO_4 (85,68 g, 523 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 342483), se disolvió en 580 ml de agua desionizada, y el pH se ajustó a 7 con hidróxido amónico concentrado. Nitrato bórico, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (121,07 g, 463 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 202754), se disolvió en 1220 ml de agua desionizada. La solución de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ se añadió gota a gota a la solución de Na_3PO_4 con agitación y se calentó a 60 °C, formando una suspensión de color blanco durante la adición. Se realizó un seguimiento continuado del pH, y se añadió hidróxido amónico concentrado gota a gota para mantener el pH 7. El calentamiento y la agitación a 60 °C continuó durante 60 min, momento en el que el sólido se filtró y se lavó completamente con agua desionizada. El sólido se suspendió en 2 l de agua desionizada, y de nuevo se filtró y se lavó completamente con agua desionizada. En un horno venteado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 5 horas (rampa 1 °C/min), seguido por calcinación a 350 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min) para obtener $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ en forma de un sólido de color blanco.

Preparación del catalizador: Una solución acuosa de nitrato potásico KNO_3 (0,68 ml de una solución madre 1 g/ml, 6,8 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 60415), se añadió a fosfato bórico, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (4,07 g, 6,8 mmol) preparado anteriormente, a temperatura ambiente. Hidróxidofosfato de cobre(II), $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (3,23 g, 13,5 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 344400), y ácido fosfórico, H_3PO_4 (0,47 ml de un producto del 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 6,9 mmol, Acros Organics, Geel, Belgium; n.º catálogo 201140010), se añadieron a la suspensión, proporcionando una suspensión que contenía cationes potasio (K^+ , M^{I}), bario (Ba^{2+} , M^{II}), y cobre (Cu^{2+} , M^{II}). El material se calentó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 2 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 550 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó

dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. El material se analizó mediante XRD lo que permite la identificación de α -Ba₂P₂O₇, KPO₃, y algo de material amorfo; la relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^I y M^{II}) en estas sales de fosfato condensado era aproximadamente 1.

5 *Ejemplo 8 (comparativo)*

Se preparó un catalizador mixto de fosfato condensado que se utilizó con fines comparativos. Una solución acuosa de nitrato bórico, Ba(NO₃)₂ (88,39 ml de una solución madre 0,08 g/ml, 27 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 202754), se añadió a fosfato de potasio dibásico, K₂HPO₄ (1,57 g, 9,0 mmol, ≥ 98%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H₃PO₄ (1,27 ml de un producto del 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 19 mmol; Acros Organics, Geel, Belgium; n.º catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una suspensión que contiene cationes potasio (K⁺, M^I) y bario (Ba²⁺, M^{II}), de forma que la relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^I y M^{II}) es aproximadamente 0,6. La suspensión acuosa que contiene ácido se secó a continuación lentamente en un matraz de cristal a 80 °C con una placa calefactora mientras se agitaba la suspensión hasta que el líquido se evaporó y el material quedó casi completamente seco. Tras la evaporación, el material se transfirió a un material cerámico triturable. El calentamiento continuó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 2 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm.

Ejemplo 9 (comparativo)

Se preparó un catalizador mixto de fosfato condensado que se utilizó con fines comparativos. Una solución acuosa de nitrato bórico, Ba(NO₃)₂ (88,39 ml de una solución madre 0,08 g/ml, 27 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 202754), se añadió a fosfato de potasio dibásico, K₂HPO₄ (1,57 g, 9,0 mmol, ≥ 98%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H₃PO₄ (5,06 ml de un producto del 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 74 mmol; Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una solución que contiene cationes potasio (K⁺, M^I) y bario (Ba²⁺, M^{II}), de forma que la relación molar entre el fósforo (P) y los cationes (M^I y M^{II}) es aproximadamente 1,8. La solución que contiene ácido se secó a continuación lentamente en un matraz de cristal a 80 °C con una placa calefactora mientras se agitaba la suspensión hasta que el líquido se evaporó y material quedó casi completamente seco. Tras la evaporación, el material se transfirió a un material cerámico triturable. El calentamiento continuó en un horno con circulación de aire (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemania) a 50 °C durante 2 h, después a 80 °C durante 10 h (rampa 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa 2 °C/min). Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo a una temperatura por debajo de 100 °C antes de sacarlo del horno. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm.

40 *Ejemplo 10 (comparativo)*

Se preparó un catalizador de monofosfato de bario, no de acuerdo con la invención, que se utilizó con fines comparativos. Hidrogenofosfato amónico, (NH₄)₂HPO₄ (142,20 g, 1,08 mol; Aldrich, St Louis, MO; n.º catálogo 215996), se disolvió en 1 l de agua desionizada. Hidróxido amónico acuoso, NH₄OH (290 ml, 28-29%; EMD, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania; n.º catálogo AX1303) se añadió lentamente, y se calentó suavemente hasta disolución para formar una solución de fosfato de amonio. En un matraz diferente, acetato bórico, (CH₃COO)₂Ba (285,43 g, 1,12 mol, Aldrich, St Louis, MO; n.º catálogo 243671), se disolvió en 1 l de agua desionizada para formar una solución de acetato bórico. La solución de acetato bórico se añadió lentamente a la solución de fosfato amónico para formar un precipitado de color blanco. Tras agitar durante 45 min, el sólido de color blanco se filtró. A continuación, el sólido se resuspendió en 300 ml de agua desionizada, se agitó durante 10 min, y se volvió a filtrar. Este proceso se repitió dos veces. El sólido de color blanco resultante se secó en un horno venteado a 130 °C durante la noche. El sólido se tamizó de aproximadamente 500 µm a 710 µm y se calcinó en una estufa a 500 °C durante 4 horas (rampa 100 °C/h). Tras la calcinación, se tamizó una muestra del catalizador de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm. El material se analizó mediante XRD lo que permite la identificación de Ba₃(PO₄)₂.

Ejemplo 11 (comparativo)

Se preparó un catalizador de difosfato de bario, no de acuerdo con la invención, que se utilizó con fines comparativos. Una muestra de fosfato bórico dibásico, BaHPO₄ (Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 31139), se calcinó a 550 °C durante 12 h, usando un crisol de cerámica y una rampa de temperatura de 2 °C/min en un horno de convección por gravedad. Tras la calcinación, el catalizador se trituró con un mortero y una mano de mortero y se tamizó de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm. El material se analizó mediante XRD lo que permite la identificación de α -Ba₂P₂O₇.

65

Ejemplo 12 (comparativo)

Se preparó un catalizador de tetrafosfato de bario, no de acuerdo con la invención, que se utilizó con fines comparativos. Monofosfato bórico dibásico, BaHPO_4 (23,52 g, 100,8 mmol, Sigma – Aldrich Co., St Louis, MO; n.º catálogo 31139) y monofosfato amónico dibásico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (4,44 g, 33,6 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º catálogo 379980) se mezclaron y trituraron conjuntamente usando un mortero y una mano de mortero. A continuación, el material sólido se calcinó a 300 °C durante 14 h, usando una rampa de temperatura de 2 °C/min en un horno de convección por gravedad. Tras la calcinación, el catalizador se volvió a triturar usando un mortero y una mano de mortero, seguido por calcinación a 500 °C durante 14 h usando la misma rampa de temperatura y el mismo horno que anteriormente. Finalmente, se lleva a cabo una segunda ronda de trituración y calcinación a 750 °C durante 14 h. El catalizador se tamizó de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm . El material se analizó mediante XRD lo que permite la identificación de $\alpha\text{-Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Ejemplo 13

Se realizó un experimento para determinar la actividad de un catalizador de acuerdo con la presente invención. Específicamente, un catalizador preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1 se sometió a 21,6 horas de tiempo de reacción en las condiciones definidas en la Sección VI. Los resultados se indican en la Tabla 2, más adelante, en donde el rendimiento del ácido acrílico y la selectividad se han corregido según el TMB.

Ejemplo 14

Se realizaron experimentos para tener en cuenta el efecto del material del reactor sobre la conversión del ácido láctico en ácido acrílico. Todos los ciclos se realizaron con la misma configuración del reactor, pero solamente variando las condiciones mediante el uso de un reactor revestido de cuarzo o un reactor de acero inoxidable 316 (SS). No se utilizó capa inerte alguna, la temperatura del reactor se mantuvo a 350 °C, y el reactor funcionó en cada ciclo a una GHSV de 3.438 h^{-1} . Los resultados se indican en la Tabla 3 siguiente.

Ejemplo 15

Los experimentos en ausencia de catalizador demostraron adicionalmente el efecto de la estabilización de la alimentación en un reactor de cuarzo. Se compararon reactores vacíos con los revestidos con sílice fundida (SiO_2) (Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO) y Zirblast (Saint Gobain Zirpro, Le Pontet Cedex, France) en reactores tanto de acero inoxidable (SS) como de cuarzo. Los resultados se indican en la Tabla 4 siguiente.

VI Procedimientos de ensayo

XRD: Los datos de ángulo amplio (WAXS) se registraron en un difractómetro STADI-P en modo de transmisión (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Alemania). El generador funciona a 40 kV/40 mA, suministrando potencia a un tubo de rayos x con ánodo de cobre de foco largo y fino. El difractómetro incorpora un monocromador de cristal de germanio curvado para el haz incidente, un sistema de ranura normalizada para el haz incidente, y un detector de imagen sensible a la posición de la placa con un intervalo angular de aproximadamente $124^\circ 2\theta$. Los datos se recogieron en modo de transmisión. Las muestras se trituraron suavemente a mano usando un mortero y una mano de mortero hasta consistencia de polvo fino, si es necesario, antes de introducirlo en el portamuestras normalizado del instrumento. Las fases cristalinas se identificaron usando la base de datos más actual de difracción en polvo (del ICDD) usando las rutinas Search/Match [Buscar/Emparejar] en Jade (Materials Data, Inc. v9.4.2).

SEM/EDS: El polvo seco se dispersó en una cinta adhesiva de doble cara de cobre o carbono que se había montado sobre un sustrato para microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada muestra se revistió con Au/Pd durante aproximadamente 65-80 s usando una cámara de preparación Gatan Alto 2500 Cryo. La cartografía de formación de imágenes SEM y la espectroscopia dispersiva de energía (EDS) se llevaron a cabo en un equipo Hitachi S-4700 FE-SEM o un equipo Hitachi S-5200 con lente FE-SEM incorporado (Hitachi Ltd., Tokio, Japón) ambos provistos de detectores Bruker XFlash 30 mm² SDD para EDS (sistema Quantax 2000 con detector 5030; Bruker Corp., Billerica, MA). La cartografía EDS se realizó con una tensión de aceleración de 10 kV en el modo de corriente de sonda de análisis. Todos los mapas se generaron con el programa informático Bruker Esprit V1.9 incluido en el módulo Hypermap.

Reactor – Sistema A (Reactor a escala de 0,2 ml): Algunas de estas conversiones se llevaron a cabo en un sistema reactor de flujo con un volumen máximo del lecho de catalizador de aproximadamente 0,2 ml. El sistema incluía controladores de temperatura y de flujo másico, y recibía alimentaciones independientes de líquido y gas que se mezclaban entre sí antes de alcanzar el lecho del catalizador. La alimentación gaseosa estaba compuesta de nitrógeno molecular (N_2) y helio (He), que se añadió como patrón interno para el análisis mediante cromatografía de gases (GC). La alimentación líquida era una solución acuosa de ácido láctico (20% en peso de ácido láctico-L) que se alimentó a la parte superior del reactor a la vez que se controlaba la presión de la bomba a aproximadamente 2,5 MPa (360 psig) para superar las posibles caídas de presión en el lecho de catalizador. Se utilizaron reactores de cuarzo o acero inoxidable con una relación dimensional (es decir, longitud/diámetro) de 75.

Se usaron varios lechos de catalizador y alimentaciones de gases que resultaron en un intervalo de velocidades espaciales (indicadas en la Sección de resultados de la presente memoria). El efluente del reactor también estaba conectado con otra línea de dilución de nitrógeno, que diluía el efluente según un factor de dos. El patrón interno de helio normalizó las posibles variaciones tras la dilución con fines analíticos. Los productos condensados se recogieron mediante un sistema de muestreo de líquidos enfriado de 6,5 °C a 10 °C mientras que los productos gaseosos se acumularon en el espacio de cabeza de un vial de colección. Los productos gaseosos del espacio de cabeza se analizaron usando válvulas de muestreo y cromatografía de gases (GC) en línea.

La alimentación se equilibró durante 1 hora, momento en el que la muestra líquida se recogió durante 2,7 horas y se analizó al final del experimento mediante HPLC fuera de línea. Durante ese tiempo, los productos gaseosos se analizaron en línea dos veces mediante GC, y se notificó el promedio. Los productos líquidos se analizaron mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) usando un equipo Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, Santa Clara, CA), una columna Supelcogel-H (4,6 × 250 mm; Supelco, St. Louis, MO), y detectores de matriz de diodos y de índice de refracción (RI). Los analitos se eluyeron isocráticamente, usando 0,005 M H₂SO₄ (ac.) como el tampón de elución, para un periodo de 30 min a un caudal de 0,2 ml/min. Las temperaturas de la columna y el detector RI se configuraron a 30 °C. Los productos gaseosos se analizaron en un sistema de cromatografía de gases (GC) Interscience Compact (Interscience BV, Breda, Netherlands) usando tres detectores (un detector de ionización por llama – FID – y dos detectores de conductividad térmica -TCD- “A” y “B,” denominados a partir de ahora en la presente memoria como “TCD-A” y “TCD-B,” respectivamente). Los productos gaseosos se notificaron en forma de promedio dado por dos cromatogramas GC consecutivos.

La columna TCD-A era una Rt-Q Bond (Restek Corp., Bellefonte, PA), de 26 m de longitud y un I.D. de 0,32 mm con un espesor de película de 10 µm y que utiliza una precolumna de 2 m. La presión se ajustó a 150 kPa, con una división de caudal del 10 ml/min. La temperatura del horno de la columna se ajustó a 100 °C, con una temperatura de horno valle de 50 °C. El caudal se ajustó a 5,0 ml/min, con helio como gas portador. La columna TCD-B era una Mol sieve MS5A (Restek Corp., Bellefonte, PA), con una longitud de 21 m y un espesor de película de 10 µm y que utiliza una precolumna de 2 m. La presión se ajustó a 200 kPa, con una división de caudal de 10 ml/min. La temperatura del horno de la columna se ajustó a 70 °C, con una temperatura de horno valle de 50 °C. El caudal se ajustó a 2,0 ml/min, con argón como gas portador. La columna FID era una RTX-624 (Restek, Bellefonte, PA), con una longitud de 28 m y un diámetro interno de 0,25 mm con un espesor de película de 14 µm y que utiliza una precolumna de 2 m. La presión se ajustó a 100 kPa, con una división de caudal de 20 ml/min. La temperatura del horno de la columna se ajustó a 45 °C con una temperatura de horno valle de 50 °C.

Reactor - Sistema B (reactor a escala de 1,6 ml): Algunas de estas conversiones se llevaron a cabo en un sistema reactor de lecho empaquetado con un volumen del lecho de catalizador de aproximadamente 1,6 ml. Un tubo de 330 mm (13 pulgadas) de longitud de acero inoxidable revestido con vidrio (SGE Analytical Science Pty Ltd., Ringwood, Australia) con un diámetro interno de (ID) de 4,0 mm se empaquetó con lana de vidrio (76 mm/3 pulgadas de longitud de lecho), se cubrió con catalizador (1,6 cm³ de volumen de lecho, 127 mm/5 pulgadas de longitud de lecho) para obtener un lecho empaquetado de 2,55 cm³ (203 mm/8 pulgadas) y 1,6 cm³ (127 mm/5 pulgadas) de espacio libre en la parte superior del reactor. El tubo se introdujo en un bloque de aluminio que se colocó en un horno en forma de concha de almeja serie 3210 (Applied Test Systems, Butler, PA) de forma que la parte superior del lecho empaquetado estaba alineado con la parte superior del bloque de aluminio. El reactor se configuró en flujo descendente, y se equipó con una bomba de alimentación Knauer Smartline 100 (Berlin, Alemania), un controlador de flujo de gas Brooks 0254 (Hatfield, PA), un regulador de contrapresión Brook, y un depósito de recogida. El horno en forma de concha de almeja se calentó de forma que la temperatura de la pared del reactor se mantuvo constante a aproximadamente 350 °C durante la reacción. El reactor estaba provisto de alimentaciones independientes de líquido y gas que se mezclaban entre sí antes de alcanzar el lecho del catalizador. La alimentación de gas estaba compuesta por nitrógeno molecular (N₂) a aproximadamente 2,5 MPa (360 psig) y a un caudal de 45 ml/min. La alimentación líquida era una solución acuosa de ácido láctico (20% en peso de ácido L-láctico) y se alimentó a 0,045 ml/min (1,7 h⁻¹ LHSV), dando lugar a un tiempo de residencia de aproximadamente 1 s (3600 h⁻¹ GHSV) en condiciones STP. Tras pasar por el reactor, la corriente gaseosa se enfrió, y los líquidos se recogieron en el depósito de recogida para su análisis mediante HPLC fuera de línea con un sistema Agilent 1100 (Santa Clara, CA) provisto de un detector de matriz de diodos (DAD) y una columna Waters Atlantis T3 (n.º catálogo 186003748; Milford, MA) usando métodos generalmente conocidos de los normalmente expertos en la técnica. La corriente gaseosa se analizó en línea mediante GC usando un sistema Agilent 7890 (Santa Clara, CA) provisto de un detector FID y una columna Varian CP-Para Bond Q (n.º catálogo CP7351; Santa Clara, CA).

Alimentación del reactor: Una solución (113,6 g) de ácido láctico derivado de biomasa (88% en peso, Purac Corp., Lincolnshire, IL) se disolvió en agua destilada (386,4 g) para proporcionar una solución con una concentración esperada de ácido láctico de 20% en peso. Esta solución se calentó de 95 °C a 100 °C durante 12 - 30 horas. La mezcla resultante se enfrió y se analizó mediante HPLC (anteriormente descrito) frente a patrones de peso conocido.

VII Resultados

La Tabla 1 siguiente define los parámetros de las reacciones con cada catalizador que se llevaron a cabo en la fase gaseosa. Cuando se usó el reactor a escala 0,2 ml, los rendimientos notificados se determinaron después de 222 min (3 horas y 42 min) de tiempo de reacción, y se emplearon reactores de cuarzo que funcionaban a 350 °C. Cuando se usó

el reactor a escala 1,6 ml, se utilizó un reactor de acero inoxidable revestido de vidrio, y los rendimientos notificados se determinaron después de aproximadamente 150 min a aproximadamente 650 min. Los GHSV fueron los siguientes: 3490 h⁻¹ en el Ejemplo 1; 3535 h⁻¹ en los Ejemplos 2, 10, 11, y 12; 3414 h⁻¹ en los Ejemplos 3, 4, y 7; 3566 h⁻¹ en los Ejemplos 5 y 6; y 3379 h⁻¹ en los Ejemplos 8 y 9. En la tabla, "N.D." significa que el valor no se ha determinado.

5

Tabla 1

Ejemplo n.º	Reactor, (ml)	Relación molar R/cationes, (-)	Conversión LA, (%)	Rendimiento AA, (%)	Selectividad AA, (%)	Rendimiento AcH, (%)	Rendimiento PA, (%)	Rendimiento CO, (%)	Rendimiento CO ₂ , (%)
1	0,2	1 – 1,3	91	85	93	3	1	0	2
2	1,6	1 – 1,3	94	80	85	0	N.D.	3	1
3	0,2	1	78	68	86	0	0	1	0
4	0,2	1	72	54	76	12	0	1	1
5	0,2	1	74	61	82	4	0	0	2
6	0,2	1	49	41	85	5	0	0	2
7	0,2	1	82	52	63	17	0	1	3
8	0,2	0,6	100	0	0	7	1	0	1 2
9	0,2	1,8	78	29	37	35	0	3	1
10	1,6	0,7	32	5	17	0	N.D.	2	1
11	1,6	1	39	4	10	0	N.D.	6	0
12	1,6	1,3	99	2	2	2	N.D.	27	1

Los resultados de la Tabla 1 proporcionan una comparación cómoda de la conversión de ácido láctico en ácido acrílico usando los catalizadores de acuerdo con la invención (es decir, los Ejemplos 1 a 7) y los que no están de acuerdo con la invención (es decir, los Ejemplos 8 a 12). Entre otras cosas, en condiciones de reacción análogas o similares, los catalizadores de acuerdo con la invención dieron como resultado una selectividad mucho mayor para el ácido acrílico y una selectividad bastante inferior para el ácido propiónico de lo que lo hicieron los catalizadores no de acuerdo con la invención. Los catalizadores de los Ejemplos 8 y 9 tuvieron selectividades menores que los catalizadores de acuerdo con la invención, lo que demuestra que la presencia de aniones fosfato específicos es importante para una selectividad elevada en ácido acrílico. Los catalizadores de los Ejemplos 10, 11 y 12 tuvieron selectividades menores que los catalizadores de acuerdo con la invención, lo que demuestra que la presencia de dos metales diferentes es importante para una selectividad elevada en ácido acrílico. Además, para relaciones molares de fósforo (P) a metales más bajas (es decir, el Ejemplo comparativo 8), se favorece la descarboxilación (formación de CO₂), mientras que para relaciones molares altas (es decir, los Ejemplos comparativos 9 y 12), parece preferirse la descarboxilación (formación de CO).

10

15

20

Tabla 2

Tiempo de ejecución, (h)	Conversión LA, (%)	Rendimiento AA, (%)	Selectividad				
			AA, (%)	Ácido propiónico, (%)	Ácido acético, (%)	AcH, (%)	CO ₂ , (%)
2,7	75,2	66,3	88,2	0,0	0,9	5,7	1,6
5,4	69,7	65,2	93,5	0,0	0,0	6,1	0,0
21,6	64,5	57,6	89,4	0,0	2,4	6,9	0,0

Los resultados de la Tabla 2 muestran que el catalizador es estable durante al menos 21,6 horas, en la medida que el catalizador, con el tiempo, no parece cambiar de forma significativa o perjudicial con respecto al rendimiento y la selectividad del ácido acrílico, y análogamente, no parece deteriorarse con respecto a la selectividad para subproductos indeseados, tales como ácido propiónico, ácido acético, acetaldehído, y dióxido de carbono.

25

30

Tabla 3

Catalizador	Material del reactor	Conversión LA, (%)	Selectividad AA, (%)	Rendimiento AA, (%)
Ejemplo 1	SS	90	64	58
Ejemplo 1	Cuarzo	91	93	85

Aunque se observaron buenos rendimientos tanto para cuarzo como para el acero inoxidable (SS), los datos recogidos en la Tabla 3 anterior demuestran que la composición del reactor puede ser importante para estabilizar la alimentación, y que los reactores de cuarzo se comportaron mejor que los de acero inoxidable en la estabilización de la alimentación de ácido láctico respecto de la descomposición en productos secundarios, tales como ácido propiónico, permitiendo de esta forma un rendimiento superior del catalizador.

Tabla 4

Capa inerte	Material del reactor	GHSV, (h ⁻¹)	Conversión LA, (%)	Selectividad AA, (%)	Rendimiento AA, (%)	Rendimiento PA, (%)
Vacío	Cuarzo	3453	18	0	0,2	0,2
Vacío	SS	3453	71,7	0	0,2	13,7
SiO ₂ fundida	Cuarzo	3489	25	0,05	1,4	2,9
SiO ₂ fundida	SS	3489	68,6	0	0	13,4
Zirblast	Cuarzo	3489	21,8	0	0	0,2
Zirblast	SS	3489	70	0	0	13

Los resultados de la Tabla 4 indican que para velocidades espaciales altas, se observaron muy pocos subproductos cuando se utilizaron reactores de cuarzo, con o sin capa inerte. Así, se ha determinado que el uso de reactores de cuarzo minimizó dos reacciones secundarias importantes: la oligomerización del ácido láctico y la reducción a ácido propiónico. Es importante evaluar la verdadera actividad de los catalizadores.

La descripción anterior se proporciona solamente por fines de claridad y comprensión, y no se deben deducir innecesariamente limitaciones de la anterior en el ámbito de la invención que puedan ser evidentes para los expertos en la técnica.

Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, está previsto que cada una de dichas dimensiones signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como "40 mm" se entiende que significa "aproximadamente 40 mm".

Cada documento citado en la presente memoria, incluida cualquier referencia cruzada o patente o solicitud relacionada, se ha incorporado como referencia en la presente memoria en su totalidad salvo que se excluya expresamente o quede limitado de otro modo. La mención de cualquier documento no supone admitir que el mismo forme parte del estado de la técnica con respecto a cualquier invención descrita o reivindicada en la presente memoria, o que el mismo, únicamente o en cualquier combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseñe, sugiera o describa tal invención. Además, en la medida en que cualquier significado o definición de un término en este documento entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento incorporado por referencia, prevalecerá el significado o la definición asignado a dicho término en este documento.

Si bien se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, es obvio para los expertos en la técnica que se pueden realizar otros cambios y modificaciones diversos sin abandonar el espíritu y el ámbito de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos que comprende poner en contacto una corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos, con un catalizador que comprende:
- (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (I), (II), y (III),
- $$[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-} \quad (I)$$
- $$[P_nO_{3n}]^{n-} \quad (II)$$
- $$[P_{(2m+n)}O_{(5m+3n)}]^{n-} \quad (III)$$
- en donde n es al menos 2 y m es al menos 1; y
- (b) al menos dos cationes diferentes,
- en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra y, además, en donde la relación molar de fósforo respecto de los al menos dos cationes diferentes está entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7, donde el ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos se producen como resultado de dicha corriente que entra en contacto con dicho catalizador.
2. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente comprende además:
- (a) diluyente; y
- (b) gas inerte seleccionado del grupo que consiste en aire, nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor, y mezclas de los mismos.
3. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente está en la forma de una mezcla gaseosa cuando se pone en contacto con el catalizador.
4. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho diluyente es agua.
5. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho ácido hidroxipropiónico es ácido láctico.
6. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la selectividad del ácido acrílico a partir de dicho ácido láctico es de al menos aproximadamente 80%.
7. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la selectividad del ácido propiónico a partir de dicho ácido láctico es menos de aproximadamente 5%.
8. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la conversión de dicho ácido láctico es más de aproximadamente 80%.
9. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente se pone en contacto con dicho catalizador a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 500 °C.
10. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos están presentes en una cantidad entre aproximadamente 1% en moles y aproximadamente 10% en moles, basado en los moles totales de dicha corriente.
11. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente se pone en contacto con dicho catalizador a un GHSV entre aproximadamente 720 h⁻¹ y aproximadamente 36.000 h⁻¹.
12. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente se pone en contacto con dicho catalizador a una presión entre aproximadamente 0 MPa y aproximadamente 3,8 MPa (aproximadamente 0 psig y aproximadamente 550 psig).
13. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dichos cationes comprenden:
- (a) al menos un catión monovalente; y
- (b) al menos un catión polivalente.

14. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho catión monovalente se selecciona del grupo que consiste en H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , y mezclas de los mismos.
- 5 15. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , V^{4+} , Ge^{4+} , Mo^{4+} , Pt^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} , y mezclas de los mismos.