

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 360**

51 Int. Cl.:

C07C 51/377 (2006.01)

B01J 27/25 (2006.01)

B01J 27/187 (2006.01)

B01J 27/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2013 PCT/US2013/036127**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13155270**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2013 E 13719327 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2836300**

54 Título: **Catalizadores para la conversión de ácido hidroxipropiónico o sus derivados en ácido acrílico o sus derivados**

30 Prioridad:

11.04.2012 US 201261623054 P
06.02.2013 US 201313760444

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VELASQUEZ, JUAN, ESTEBAN;
LINGOES, JANETTE, VILLALOBOS;
GODLEWSKI, JANE, ELLEN;
COLLIAS, DIMITRIS, IOANNIS;
WIREKO, FRED, C.;
MAMAK, MARC, ANDREW y
REDMAN-FUREY, NANCY, LEE

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 611 360 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

Catalizadores para la conversión de ácido hidroxipropiónico o sus derivados en ácido acrílico o sus derivados

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere de manera general a catalizadores de utilidad para la 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 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 crotónico. 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. Sales de sulfato; sales de fosfato; mezclas de sales de sulfato y de fosfato; bases; zeolitas o zeolitas modificadas; óxidos metálicos u óxidos metálicos modificados; y agua supercrítica son los catalizadores principales que se han utilizado para deshidratar el ácido láctico o el lactato a ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos, en el pasado 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 US-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). Proporcionó un 68% de ácido acrílico, aproximadamente un 5% de acrilato de metilo y aproximadamente un 14% de acetaldehído a 390 °C. El mismo catalizador consiguió un 54% de rendimiento de ácido acrílico, un 14% de rendimiento de acetaldehído y un 14% de rendimiento de ácido propiónico a partir de 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, tales 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 de aproximadamente un 33% cuando el ácido láctico se deshidrató a 350 °C sobre sílice con poca superficie específica 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.

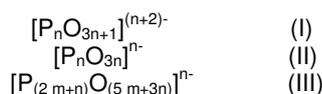
Finalmente, la solicitud de patente china 200910054519.7 describe el uso de tamices moleculares ZSM-5 modificados con una solución alcalina acuosa (tal como NH₃, NaOH, y Na₂CO₃) o una sal de ácido fosfórico (tal como, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, LiH₂PO₄, LaPO₄, etc.). El mejor rendimiento de ácido acrílico obtenido 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 superando el 70%; 2) bajas selectividades de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos, es decir, cantidades significativas de productos secundarios no deseables, tales como, acetaldehído, 2,3-pentanodiona, ácido propiónico, CO y CO₂; 3) largos tiempos de residencia en los lechos de catalizador; y 4) desactivación de catalizador en un corto tiempo de 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

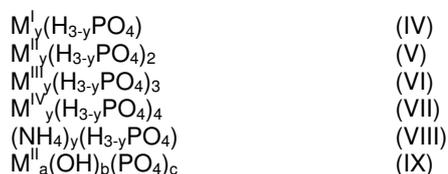
Se proporciona un catalizador para deshidratar el ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos para dar ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos. El catalizador incluye: (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo 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 con respecto a los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre 0,7 y a 1,7, y en donde dichos cationes comprenden: (i) al menos un catión monovalente; y (ii) al menos un catión polivalente, en donde dicho catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Be <2+>, Mg <2+>, Sr <2+>, Ba <2+>, Mn <2+>, Co <2+>, Ni <2+>, Cu <2+>, Zn <2+>, Cd <2+>, Sn <2+>, Pb <2+>, Ti <3+>, Cr <3+>, Mn <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.

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

En otra realización de la presente invención, se proporciona un método para preparar el catalizador. El método 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:



	$M^{III}_d(OH)_e(PO_4)_f$	(X)
	$M^{II}M^I PO_4$	(XI)
	$M^{III}M^I_3(PO_4)_2$	(XII)
5	$M^{IV}_2M^I(PO_4)_3$	(XIII)
	$M^I_zH_{4-z}P_2O_7$	(XIV)
	$M^{II}_yH_{(4-2v)}P_2O_7$	(XV)
	$M^{IV}P_2O_7$	(XVI)
	$(NH_4)_zH_{4-z}P_2O_7$	(XVII)
10	$M^{III}M^I P_2O_7$	(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)
15	$M^I_a M^I_h(PO_3)_i$	(XXIII)
	$M^{II}_j M^I_k(PO_3)_l$	(XXIV)
	P_2O_5	(XXV)

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, de tal forma que las ecuaciones: $2a = b + 3c$, $3d = e + 3f$, $i = 2g + h$, y $l = 3j + k$ se satisfacen.

Un ejemplo de un método para preparar el catalizador incluye: (a) combinar $Ca_2P_2O_7$ y KH_2PO_4 en una relación molar de 3:1 para formar una mezcla sólida, y (b) calcinar dicha mezcla sólida por etapas a 50 °C, 80 °C, 120 °C, y de 450 °C a 550 °C, para producir 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.

30 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 $[PO_4]^{3-}$, 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 PO_4 .

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 PO_4 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 PO_4 o menos.

En la presente memoria, el término “ciclofosfato” se refiere a cualquier fosfato condensado cíclico constituido de dos o más tetraedros de PO_4 que comparten esquinas.

En la presente memoria, el término “ultrafosfato” se refiere a cualquier fosfato condensado en el que al menos dos tetraedros de PO_4 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.

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 positivo.

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

5 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.

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.

10 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% del volumen total 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 de partículas en el 90% por fracción de volumen.

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

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

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

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

45 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.

50 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.

55 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]).

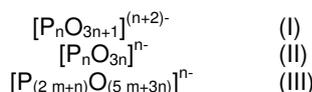
En la presente memoria, el término “velocidad espacial horaria del líquido” o “LHSV” en h^{-1} se define como [caudal total de líquido (ml/min) / volumen de lecho de catalizador (ml)] / 60.

60 II Catalizadores

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 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.

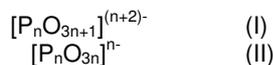
En una realización, el catalizador comprende: (a) al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (I), (II), y (III),



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 con respecto a los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre 0,7 y 1,7. Los cationes comprenden: (a) al menos un catión monovalente; y (b) al menos un catión polivalente. Dicho catión monovalente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en H <+>, Li <+>, Na <+>, K <+>, Rb <+>, Cs <+>, y mezclas de los mismos. Dichos cationes polivalentes se seleccionan del grupo que consiste en Be <2+>, Mg <2+>, Ca <2+>, Sr <2+>, Ba <2+>, Mn <2+>, Co <2+>, Ni <2+>, Cu <2+>, Zn <2+>, Cd <2+>, Sn <2+>, Pb <2+>, Ti <3+>, Cr <3+>, Mn <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.

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 con respecto a los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,7.

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⁺.

El catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ti³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, 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; en otra realización, el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Ca²⁺, Ba²⁺, o Mn³⁺, y mezclas de los mismos; y en otra realización más, el catión polivalente es Ba²⁺.

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.

En una realización, el catalizador comprende Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇ y (KPO₃)_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}P₂O₇ y (KPO₃)_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}P₂O₇ o Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P₂O₇ y (KPO₃)_n en donde x y s son superior o igual a 0 e inferior a 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}P₂O₇, Ca_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇, Mn_{1-x-s}K_{1+3x}H_{3s}P₂O₇ o Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P₂O₇; y (KPO₃)_n, en donde x y s son superior o igual 0 e inferior a aproximadamente 0,5 y n es un número entero positivo.

La relación molar de fósforo con respecto a los cationes en el catalizador está comprendida entre 0,7 y 1,7; en otra realización, la relación molar de fósforo con respecto a los cationes en el catalizador está comprendida entre 0,8 y 1,3; y en otra realización más, la relación molar de fósforo con respecto a los cationes en el catalizador es 1.

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 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 precatalizador, y el material resultante se activa posteriormente en condiciones que convertirán el precatalizador 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.

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:

$M^I_y(H_{3-y}PO_4)$	(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)
$M^{II}M^IPO_4$	(XI)
$M^{III}M^I_3(PO_4)_2$	(XII)
$M^{IV}_2M^I(PO_4)_3$	(XIII)
$M^I_zH_{4-z}P_2O_7$	(XIV)
$M^{II}_yH_{(4-2v)}P_2O_7$	(XV)
$M^IVP_2O_7$	(XVI)
$(NH_4)_zH_{4-z}P_2O_7$	(XVII)
$M^{III}M^IP_2O_7$	(XVIII)
$M^IH_w(PO_3)^{(1+w)}$	(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)
$M^{II}_gM^I_h(PO_3)_i$	(XXIII)
$M^{III}_jM^I_k(PO_3)_l$	(XXIV)
P_2O_5	(XXV)

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, de tal forma que las ecuaciones: $2a = b + 3c$, $3d = e + 3f$, $i = 2g + h$, y $l = 3j + k$ se satisfacen.

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 $M^IH_2PO_4$ y $M^{II}HPO_4$. En una realización, M^I es K^+ y M^{II} es Ca^{2+} , es decir, el catalizador se prepara mezclando y calentando KH_2PO_4 y $CaHPO_4$; o M^I es K y M^{II} es Ba^{2+} , es decir, el catalizador se prepara mezclando y calentando KH_2PO_4 y $BaHPO_4$.

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 (XV), en donde v es igual a 2. En otra realización, el catalizador se prepara mediante el mezclado y el calentamiento de $M^IH_2PO_4$ y $M^{II}_2P_2O_7$. En una realización, M^I es K^+ y M^{II} es Ca^{2+} , es decir, el catalizador se prepara mezclando y calentando KH_2PO_4 y CaP_2O_7 ; o M^I es K y M^{II} es Ba^{2+} , es decir, el catalizador se prepara mezclando y calentando KH_2PO_4 y $Ba_2P_2O_7$.

La relación molar de fósforo con respecto a los cationes en el catalizador está comprendida entre 0,7 y 1,7; en otra realización más, la relación molar de fósforo con respecto a los cationes en el catalizador está comprendida entre 0,8 y 1,3; y en otra realización, la relación molar de fósforo con respecto a los cationes en el catalizador es 1.

La relación molar entre los cationes está comprendida, en una realización, entre 1:50 y 50:1; y en otra realización, la relación molar entre los cationes está comprendida entre 1:4 y 4:1. Por ejemplo, cuando el catalizador incluye potasio (K^+) y bario (Ba^{2+}), la relación molar entre ellos (K:Ba), en una realización, está entre 1:4 y 4:1. También, cuando el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4 , $Ba(NO_3)_2$, y H_3PO_4 , el potasio y el bario están presentes, en otra realización, en una relación molar, K:Ba, entre 2:3 y 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 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 200 °C a 1200 °C; en otra realización, la temperatura de calcinación es de 250 °C a 900 °C; y en otra realización más, la temperatura de calcinación es de 300 °C a 600 °C. El tiempo de calcinación es, en una realización, de aproximadamente una hora a aproximadamente setenta y dos horas.

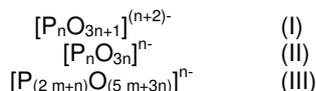
Aunque los expertos en la técnica conocen muchos métodos y máquinas para fraccionar las partículas en tamaños discretos y determinar la distribución de tamaño de partículas, el tamizado es una de las formas más simples, menos caras y más habituales. Una forma alternativa de determinar la distribución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

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las siguientes etapas, que comprenden: (a) combinar $Ca_2P_2O_7$ y KH_2PO_4 en una relación molar de 3:1 para obtener una mezcla sólida, y (b) calcinar dicha mezcla sólida por etapas a 50 °C, 80 °C, 120 °C, y de 450 °C a 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, desproporcionamiento, 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 con respecto a los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre 0,7 y 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. Los cationes se seleccionan de al menos un catión monovalente y al menos un catión polivalente según se describe anteriormente.

El ácido hidroxipropiónico puede ser el ácido 3-hidroxipropiónico, ácido 2-hidroxipropiónico (también denominado ácido láctico) o mezclas de los mismos. En una realización, el ácido hidroxipropiónico es ácido láctico. Los derivados de ácido hidroxipropiónico pueden ser sales metálicas o amónicas de ácido hidroxipropiónico, ésteres de alquilo de ácido hidroxipropiónico, oligómeros de ácido 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 o mezclas de los mismos. Un ejemplo no limitativo de diésteres cíclicos del ácido hidroxipropiónico es el diláctido.

Los derivados de ácido acrílico pueden ser sales metálicas o amónicas de ácido acrílico, ésteres alquílicos de ácido acrílico, oligómeros de ácido acrílico o una mezcla 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 acrilato de metilo, acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

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. 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. 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 del 2% en peso al 95% 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 del 5% en peso al 50% 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 del 10% en peso al 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 un 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 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 10% en peso de derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida. En otra realización más, la corriente líquida comprende menos de 5% en peso de derivados de ácido láctico, basado en el peso total de la corriente líquida.

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 nitrógeno, aire, helio, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor y mezclas de los mismos. En una realización, el gas inerte es nitrógeno.

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 del 0,5% en moles al 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 del 1% en moles al 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) es de entre el 1,5% en moles al 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. En una realización, la temperatura a la que dicha corriente líquida que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos, entra en contacto con el catalizador está comprendida entre 120 °C y 700 °C. En otra realización, la temperatura a la que dicha corriente líquida que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos, entra en contacto con el catalizador está comprendida entre 150 °C y 500 °C. En otra realización, la temperatura a la que dicha corriente líquida que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos, entra en contacto

- con el catalizador está comprendida entre 300 °C y 450 °C. En otra realización más, la temperatura a la que dicha corriente líquida que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos, entra en contacto con el catalizador está comprendida entre 325 °C y 400 °C. 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 720 h⁻¹ y 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 1800 h⁻¹ a 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 3600 h⁻¹.
- 5
- 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 presión entre 0 MPa y 3792 MPa (0 psig y 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 2482 (360 (1 psi = 6895 kPa)).
- 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 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.
- 20
- 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 suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos con un rendimiento de al menos 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 suficientes para producir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos con un rendimiento de al menos 80%. 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 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 80%. 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 inferior al 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 inferior al 1%. 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 al 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 al 80%.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50 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 inferior al 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 inferior al 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 inferior al 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 inferior al 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 inferior al 4% a partir del ácido láctico presente en la mezcla gaseosa. En otra realización, las condiciones son suficientes para producir acetaldehído con un rendimiento inferior al 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.
- 55
- 60
- 65

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),



10 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 con respecto a los al menos dos cationes diferentes está comprendida entre 0,7 y 1,7 y los dos cationes diferentes se seleccionan como se ha descrito anteriormente, 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

20 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

25 Se añadió una solución acuosa de nitrato de bario, Ba(NO₃)₂ (85,36 ml de una solución madre a 0,08 g/ml, 26 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 202754), a fosfato de potasio dibásico sólido, K₂HPO₄ (1,52 g, 8,7 mmol, ≥ 98%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H₃PO₄ (2,45 ml de un líquido de 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 36 mmol; Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º de catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una solución que contenía cationes potasio (K⁺, M^I) y bario (Ba²⁺, 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. Tras la evaporación, el material se transfirió a un material cerámico triturable. El calentamiento se 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa de 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 σ-Ba₂P₂O₇, α-Ba₃P₄O₁₃, Ba(NO₃)₂, y KPO₃ 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

50 Se mezcló rápidamente fosfato de potasio dibásico sólido, K₂HPO₄ (36,40 g, 209 mmol, ≥ 98%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo P3786) con una solución acuosa de nitrato de bario, Ba(NO₃)₂ (2050 ml de una solución madre de 0,08 g/ml, 627 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 202754) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H₃PO₄ (58,7 ml de un líquido de 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 857 mmol; Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º de catálogo 295700010), a la suspensión proporcionando una solución que contenía los cationes potasio (K⁺, M^I) y bario (Ba²⁺, 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 se 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 de 0,5 °C/min), seguido por enfriamiento a 25 °C. El material se calcinó a 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) seguido por 450 °C durante 4 horas (rampa de 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 σ-Ba₂P₂O₇, α-Ba₃P₄O₁₃, Ba(NO₃)₂, KPO₃, 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.

65

Ejemplo 3

Se añadió una solución acuosa de nitrato de potasio, KNO_3 (1,51 ml de una solución madre de 1 g/ml, 14,9 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 60415), 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 de catálogo 89836) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (1,05 ml de un líquido de 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 15,3 mmol, Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º de catálogo 201140010), a la suspensión proporcionando una solución que contenía los 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa de 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

Se mezclaron difosfato cálcico $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (5,93 g, 23,3 mmol, Alfa Aesar, Ward Hill, MA; n.º de catálogo 89836), y monofosfato de potasio monobásico, KH_2PO_4 (1,08 g, 7,9 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 60216), que anteriormente se había tamizado de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 200 μm , en un frasco de vidrio en un banco de laminación durante 5 min, proporcionando una mezcla sólida que contenía 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 550 °C durante 4 horas (rampa de 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

Se añadió 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 de catálogo 63547), a monofosfato de potasio dibásico, K_2HPO_4 (4,45 g, 25,5 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (2,39 ml de un líquido de 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 34,9 mmol, Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º de catálogo 201140010), a la suspensión proporcionando una solución que contenía los 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa de 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 6

Se añadió una solución acuosa de nitrato de potasio, KNO_3 (5,16 ml de una solución madre de 1 g/ml, 51,1 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 60415) a fosfato de manganeso (III), $\text{MnPO}_4 \cdot \text{qH}_2\text{O}$ (2,58 g, 17,2 mmol en base anhidra, Alfa Aesar, Ward Hill, MA; n.º de catálogo A17868) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (3,58 ml de un líquido de 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 52,4 mmol, Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º de catálogo 295700010), a la suspensión proporcionando una solución que contenía los cationes potasio (K^+ , M^{I}) y manganeso (Mn^{3+} , M^{III}). 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 550 °C durante 4 horas (rampa de 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 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$: Se disolvió fosfato de sodio, Na_3PO_4 (85,68 g, 523 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 342483) en 580 ml de agua desionizada y el pH se ajustó a 7 en hidróxido amónico concentrado. Se disolvió nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (121,07 g, 463 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 202754) 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 Ba₃(PO₄)₂ en forma de un sólido de color blanco.

Preparación del catalizador: Se añadió una solución acuosa de nitrato de potasio, KNO₃ (0,68 ml de una solución madre de 1 g/ml, 6,8 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 60415) a fosfato de bario, Ba₃(PO₄)₂ (4,07 g, 6,8 mmol) como se ha preparado previamente, a temperatura ambiente. Se añadieron hidroxidofosfato de cobre(II) Cu₂(OH)PO₄ (3,23 g, 13,5 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 344400), y ácido fosfórico, H₃PO₄ (0,47 ml de un líquido de 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 6,9 mmol, Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º de catálogo 201140010), a la suspensión acuosa, proporcionando una suspensión que contenía cationes potasio (K⁺, M^I), bario (Ba²⁺, M^{II}), y cobre (Cu²⁺, 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 550 °C durante 4 horas (rampa de 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 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 identificadas fue de aproximadamente 1.

Ejemplo 8 (comparativo)

Se preparó un catalizador mixto de fosfato condensado que se utilizó con fines comparativos. Se añadió una solución acuosa de nitrato de bario, Ba(NO₃)₂ (88,39 ml de una solución madre de 0,08 g/ml, 27 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 202754), a fosfato de potasio dibásico sólido, K₂HPO₄ (1,57 g, 9,0 mmol, ≥ 98%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H₃PO₄ (1,27 ml de un líquido de 85% en peso, densidad = 1,684 g/ml, 19 mmol; Acros Organics, Geel, Bélgica; n.º catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una suspensión que contenía 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 se 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa de 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. Se añadió una solución acuosa de nitrato de bario, Ba(NO₃)₂ (88,39 ml de una solución madre de 0,08 g/ml, 27 mmol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St Louis, MO; n.º de catálogo 202754), a fosfato de potasio dibásico sólido, K₂HPO₄ (1,57 g, 9,0 mmol, ≥ 98%; Sigma – Aldrich Co., St Louis, MO; n.º de catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H₃PO₄ (5,06 ml de un líquido de 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 contenía 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 se 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 de 0,5 °C/min), 120 °C durante 2 horas (rampa de 0,5 °C/min) para eliminar el agua residual seguido por calcinación a 450 °C durante 4 horas (rampa de 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 10 (comparativo)

Se preparó un catalizador de monofosfato de bario, no de acuerdo con la invención, que se utilizó con fines comparativos. Se disolvió hidrogenofosfato de amonio, (NH₄)₂HPO₄ (142,20 g, 1,08 mol; Aldrich, St Louis, MO; n.º de catálogo 215996) en 1 l de agua desionizada. Se añadió lentamente hidróxido de amonio acuoso, NH₄OH (290 ml, 28-29%; EMD, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania; n.º de catálogo AX1303) y se calentó suavemente hasta disolución para formar una solución de fosfato amónico. Se disolvió en un vaso de precipitados diferentes, acetato de bario, (CH₃COO)₂Ba (285,43 g, 1,12 mol, Aldrich, St Louis, MO; n.º de catálogo 243671) en 1 l de agua desionizada para formar una solución de acetato de bario. 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. Se calcinó una muestra de fosfato de bario dibásico, BaHPO₄ (Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 31139) 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.

Ejemplo 12 (comparativo)

Se preparó un catalizador de tetrafosfato de bario, no de acuerdo con la invención, que se utilizó con fines comparativos. Se combinaron monofosfato de bario dibásico, BaHPO₄ (23,52 g, 100,8 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 31139) y monofosfato de amonio dibásico, (NH₄)₂HPO₄ (4,44 g, 33,6 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.º de catálogo 379980) y trituraron conjuntamente usando un mortero con su mano. 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 α-Ba₃P₄O₁₃.

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.

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 de Cu 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° 2θ. 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 (N₂) 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 2482 kPa (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 empacutado 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 empacutó 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 empacutado 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 empacutado 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 (Berlín, 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 2482 kPa (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 por 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 CPPara 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 a 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: 3.490 h⁻¹ en el Ejemplo 1; 3.535 h⁻¹ en los Ejemplos 2, 10, 11, y 12; 3.414 h⁻¹ en los Ejemplos 3, 4, y 7; 3.566 h⁻¹ en los Ejemplos 5, y 6; y 3.379 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 P/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	12
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 descarbonilación (formación de CO).

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

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador que comprende:

5 (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,

15 en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra; y además, en donde la relación molar de fósforo con respecto a dichos al menos dos cationes diferentes es entre 0,7 y 1,7, en donde los cationes comprenden

(i) al menos un catión monovalente, y

20 (ii) al menos un catión polivalente, en donde el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ti³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Y³⁺, In³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, V⁴⁺, Ge⁴⁺, Mo⁴⁺, Pt⁴⁺, V⁵⁺, Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, y mezclas de los mismos.

25 2. El catalizador 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.

3. El catalizador de cualquier reivindicación anterior, en donde dichos aniones fosfato condensados se describen mediante las fórmulas (I) y (II).

30 4. El catalizador de la reivindicación 3, en donde dicho catalizador comprende:

(a) Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇ o Ca_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇ o Mn_{1-x-s}K_{1+3x}H_{3s}P₂O₇ o Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P₂O₇; y

(b) (KPO₃)_n;

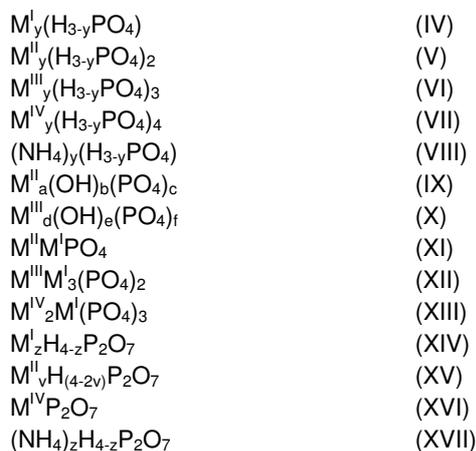
en donde x y s son superior o igual a 0 e inferior a 0,5 y n es un número entero positivo.

35 5. El catalizador de cualquier reivindicación anterior, en donde la relación molar de fósforo con respecto a los cationes en dicho catalizador es entre 0,8 y 1,3.

40 6. El catalizador de cualquier reivindicación anterior, en donde la relación molar de fósforo con respecto a los cationes en dicho catalizador es 1.

7. El catalizador de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho catalizador incluye un soporte inerte que está construido de un material que comprende silicatos, aluminatos, carbones, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos.

45 8. Un método para preparar el catalizador de cualquier reivindicación anterior que comprende 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 formulas



$M^{III}M^I P_2O_7$	(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_2O_5	(XXV)

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, de tal forma que las ecuaciones: $2a = b + 3c$, $3d = e + 3f$, $l = 2g + h$, y $l = 3j + k$ se satisfacen.

- 5
9. El método de la reivindicación 8, en donde la relación molar de fósforo con respecto a los cationes en dicho catalizador es 1.
- 10
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en donde dichos compuestos que contienen fósforo comprenden un compuesto que contiene fósforo de fórmula (IV), en donde y es igual a 1, y un compuesto que contiene fósforo de fórmula (V), en donde y es igual a 2.
- 15
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde dicho compuesto que contiene fósforo comprende:
- (a) KH_2PO_4 ; y
 - (b) $CaHPO_4$ o $BaHPO_4$.