(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 613 273**

(51) Int. CI.:

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

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2013 PCT/US2013/036164**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO2013155298**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2013 E 13719331 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2836522**

(54) Título: **Método de producción de ácido acrílico o sus derivados**

(30) Prioridad:

11.04.2012 US 201261623054 P
06.02.2013 US 201313760472
15.03.2013 US 201313839986
15.03.2013 US 201313835187

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2017

(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;
COLLIAS, DIMITRIS, IOANNIS y
GODLEWSKI, JANE, ELLEN

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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

Método de producción de ácido acrílico o sus derivados

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 CO_2, 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 de metal u óxidos de metal modificados; y agua supercrítica son los catalizadores principales que se han usado para deshidratar ácido láctico o lactato para obtener 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 ($AlPO_4$) 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 CO_2. 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 $Ca_3(PO_4)_2$ y $Ca_2(P_2O_7)$ 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 ℃ 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 Na_2SO_4, NaCl, Na_3PO_4, $NaNO_3$, Na_2SiO_3, $Na_4P_2O_7$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_2HAsO_4, $NaC_3H_5O_3$, NaOH, CsCl, Cs_2SO_4, 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 NH_3, NaOH, y Na_2CO_3) o una sal de ácido fosfórico (tal como, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, LiH_2PO_4, $LaPO_4$, 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 CO_2; 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 método para fabricar ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, o mezclas de los mismos. En una realización de la presente invención, 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. anión monohidrógeno monofosfato descrito por la fórmula (I):

$$[HPO_4]^{2-} \quad (I),$$

b. aniones monohidrógeno monofosfato descritos por la fórmula (II):

$$[H_2PO_4]^{-} \quad (II), \text{ y}$$

c. al menos dos cationes diferentes,
en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra; y además, en donde la relación molar de dicho anión monohidrógeno monofosfato con respecto a dicho anión dihidrógeno monofosfato en dicho catalizador es de entre 0,1 y 10.

En otra realización de la presente invención, un método de preparación de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos incluye poner en contacto una corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos con un catalizador que contiene las sales de monofosfato descritas tanto por las fórmulas (III) como (IV):

$$M^{II}HPO_4 \quad (III),$$

$$M^{I}H_2PO_4 \quad (IV), \text{ y}$$

en donde M^I es un catión monovalente y M^{II} es un catión divalente.

En otra realización más de la presente invención, un método de preparación de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos incluye poner en contacto una corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos con un catalizador que contiene una sal monofosfato descrita por la fórmula (V):

$$M^{II}_{2-x}M^{I}_{x}H_{x}(HPO_4)_2 \qquad (V),$$

en donde M^I es un catión monovalente y M^{II} es un catión divalente; y en donde x es superior a 0,2 e inferior a 1,8.

En una realización de la presente invención, un método de fabricación del ácido acrílico, derivados de ácido acrílico o mezclas de los mismos incluye poner en contacto: (a) una mezcla gaseosa que comprende: (i) ácido láctico, (ii) agua y (iii) nitrógeno, en donde dicho ácido láctico está presente en una cantidad del 2,5% en moles y en donde dicha agua está presente en una cantidad del 50% en moles basado en el total de moles de dicha mezcla gaseosa, siendo (b) un catalizador preparado mediante un método que comprende combinar $BaHPO_4$ y KH_2PO_4 en una relación molar entre 3:2 y 2:3 para formar una mezcla sólida, y triturar dicha mezcla sólida para producir dicho catalizador y, en donde dicha puesta en contacto de dicha mezcla gaseosa con dicho catalizador se lleva a cabo a una temperatura de 300 ℃ a 450 ℃, y a una GHSV de 7200 h^{-1} a 3600 h^{-1} y a una presión de 2,48 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, donde se produce el ácido acrílico 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 $[PO_4]^{3-}$, 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 superior a +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.

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.

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 50% volumen total de las partículas. Además, $D_{v,0,10}$ se refiere al tamaño de partículas que separa la muestra de partículas en 10% por fracción de volumen y $D_{v,0,90}$, es el tamaño de partículas que separa la muestra de partículas en 90% por fracción de volumen.

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.

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.

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 “velocidad espacial horaria del gas” o “GHSV” en h^{-1} se define como 60 x [caudal total de gas (cm^3/min (ml/min))/ volumen de lecho de catalizador (ml)]. El caudal total de gas se calcula en condiciones normales de presión y temperatura (STP; 0 ºC y 0,1 MPa [1 atm]).

En la presente memoria, el término “velocidad espacial horaria de líquido” o “LHSV” en h^{-1} se define como 60 x [caudal total de gas (cm^3/min [ml/min])/ volumen de lecho de catalizador (ml)].

II Catalizadores

Inesperadamente, se ha descubierto que los catalizadores que contienen aniones monofosfato mezclados 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 aniones monohidrógeno monofosfato y dihidrógeno monofosfato 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, reteniendo la molécula sobre la superficie del catalizador, desactivándola mediante decarbonilación, y activando el enlace C-OH para su eliminación. A continuación, los aniones monofosfato protonados resultantes deshidratan al ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos mediante 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 un estado de protonación específico de los aniones monofosfato es importante para facilitar la deshidratación de ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico, o mezclas de los mismos.

En una realización, el catalizador incluye:
a. anión monohidrógeno monofosfato descrito por la fórmula (I):

$$[HPO_4]^{2-} \quad (I),$$

b. y aniones dihidrógeno monofosfato descritos por la fórmula (II):

$$[H_2PO_4]^{-} \quad (II), \text{ y}$$

c. al menos dos cationes diferentes,
en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra; y además, en donde la relación molar de dicho anión monohidrógeno monofosfato con respecto a dicho anión dihidrógeno monofosfato en el catalizador es de entre 0,1 y 10. En otra realización la relación molar de anión monohidrógeno monofosfato con respecto a anión dihidrógeno monofosfato es de entre 0,2 y 5. En otra realización más la relación molar de anión monohidrógeno monofosfato con respecto a anión dihidrógeno monofosfato es de 1.

En una realización de la presente invención, el catalizador incluye las sales de monofosfato descritas tanto por la fórmula (III) como (IV):

$$M^{II}HPO_4 \quad (III),$$
$$M^{I}H_2PO_4 \quad (IV), \text{ y}$$

en donde M^I es un catión monovalente y M^{II} es un catión divalente. En otra realización, la relación molar de $M^{II}HPO_4$ con respecto a $M^IH_2PO_4$ es de entre 0,1 y 10. En otra realización, la relación molar de $M^{II}HPO_4$ con respecto a $M^IH_2PO_4$ es de entre 0,2 y 5. En otra realización, la relación molar de $M^{II}HPO_4$ con respecto a $M^IH_2PO_4$ es de 1.

En una realización de la presente invención, el catalizador incluye una sal de monofosfato descrita por la fórmula (V):

$$M^{II}_{2-x}M^{I}_{x}H_x(HPO_4)_2 \quad (V),$$

en donde M^I es un catión monovalente y M^{II} es un catión divalente; y en donde x es superior a 0,2 e inferior a 1,8. En otra realización de la presente invención, x es 1.

En otra realización, el anión monohidrógeno monofosfato descrito por la fórmula (I) está sustituido por uno o más aniones fosfato descritos por la fórmula $[H_{(1-v)}P_{(1+v)}O_{(4+3v)}]^{2(1+v)-}$, en donde v es superior o igual a cero e inferior o igual a 1.

En otra realización, el anión dihidrógeno monofosfato descrito por la fórmula (II) está sustituido por uno o más aniones fosfato descritos por la fórmula $[H_{2(1-v)}PO_{4-v}]^-$, en donde v es superior o igual a cero e inferior o igual a 1.

Los cationes pueden ser monovalentes o polivalentes. En una realización, un catión es monovalente y el otro catión es polivalente. En otra realización la relación molar de cationes monovalentes con respecto a cationes polivalentes es de entre 0,1 y 10. En otra realización más la relación molar de cationes monovalentes con respecto a cationes polivalentes es de entre 0,5 y 5. En una realización adicional de la presente invención, la relación molar de los cationes monovalentes con respecto a los cationes polivalentes es de 1.

En una 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 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 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. En una realización el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+} y mezclas de los mismos; en otra realización el catión polivalente se selecciona del grupo que consiste en Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+} y mezclas de los mismos. y en otra realización más, el catión polivalente es Ba^{2+}.

El catalizador puede incluir cationes: (a) Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ o mezclas de los mismos; y (b) 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+} o mezclas de los mismos. En una realización el catalizador comprende Li+, Na^+ o K^+ como catión monovalente, y Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+} o Mn^{3+} como catión polivalente; en otra realización el catalizador comprende K^+ como catión monovalente, y Ca^{2+}, Ba^{2+} o Mn^{2+} como catión polivalente; y en otra realización más, el catalizador comprende K^+ como el catión monovalente y Ba^{2+} como el catión polivalente.

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 del 5% en peso al 98% en peso, basado en el peso total del 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 de la presente invención, el método para preparar el catalizador incluye mezclar al menos dos compuestos que contienen fósforo, en donde cada uno de dichos compuestos se describe mediante una de las fórmulas (VI) a (XXV) o cualquiera de las formas hidratadas de dichas fórmulas:

$M^{I}_{a}(H_{3-a}PO_4)$	(VI)
$M^{II}_{a}(H_{3-a}PO_4)_2$	(VII)
$M^{III}_{a}(H_{3-a}PO_4)_3$	(VIII)
$M^{IV}_{a}(H_{3-a}PO_4)_4$	(IX)
$M^{II}_{b}(OH)_c(PO4)_d$	(X)
$M^{III}_{e}(OH)_f(PO_4)_g$	(XI)
$M^{II}M^{I}PO_4$	(XII)
$M^{III}M^{I}_{3}(PO_4)_2$	(XIII)
$M^{IV}_{2}M^{I}(PO_4)_3$	(XIV)
$M^{I}_{h}H_{4-h}P_2O_7$	(XV)
$M^{II}_{i}H_{(4-2i)}P_2O_7$	(XVI)
$M^{IV}P_2O_7$	(XVII)
$M^{III}M^{I}P_2O_7$	(XVIII)
$M^{I}H_j(PO_3)_{(1+j)}$	(XIX)
$M^{II}H_j(PO_3)_{(2+j)}$	(XX)
$M^{III}H_j(PO_3)_{(3+j)}$	(XXI)
$M^{IV}H_j(PO_3)_{(4+j)}$	(XXII)
$M^{II}_{k}M^{I}_{l}(PO_3)_r$	(XXIII)
$M^{III}_{q}M^{I}_{p}(PO_3)_s$	(XXIV)
P_2O_5	(XXV)

en donde M^{I} es un catión monovalente; en donde M^{II} es un catión divalente; en donde MIII es un catión trivalente; en donde MIV es un catión tetravalente; en donde a es 0, 1, 2 o 3; en donde h es 0, 1, 2, 3 o 4; en donde i es 0, 1 o 2; en donde j es 0 o cualquier número entero positivo; y en donde b, c, d, e, f, g, k, l, m, n, p y q son cualquier número enteros positivo, de manera que las ecuaciones: 2b = c + 3d, 3e = f + 3g, r = 2k + l, y s = 3q + p se satisfacen. En otra realización, el método de preparación del catalizador incluye poner en contacto los compuestos que contienen fósforo después de mezclar, con una mezcla gaseosa que comprende agua.

En una realización, el catalizador se prepara mediante la mezcla de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (VI), en donde dicha a es igual a 1 y uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (VII), en donde dicha a es igual a 2. En otra realización, el catalizador se prepara mediante la mezcla de KH_2PO_4 con $BaHPO_4$ o $CaHPO_4$.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las etapas que incluyen: (a) mezclar uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (VI), en donde dicha a es igual a 1 y uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (XVI), en donde dicha i es igual a 2; y (b) poner en contacto la mezcla de compuestos que contienen fósforo con una mezcla gaseosa que contiene agua. En otra realización, los compuestos que contienen fósforo son KH_2PO_4 y $Ba_2P_2O_7$ o $Ca_2P_2O_7$.

En otra realización, el catalizador se prepara mediante las etapas que incluyen: (a) mezclar uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (VII), en donde dicha a es igual a 2 y uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (XIX), en donde dicha j es igual a 0; y (b) poner en contacto la mezcla de los compuestos que contienen fósforo con una mezcla gaseosa que contiene agua. En otra realización, los compuestos que contienen fósforo son $(KPO_3)_w$ y $BaHPO_4$ o $CaHPO_4$; en donde w es un número entero superior a 2.

En otra realización más, el catalizador se prepara mediante las etapas que incluyen: (a) mezclar uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (XVI), en donde dicha i es igual a 2 y uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (XIX), en donde dicha j es igual a 0 y (b) poner en contacto la mezcla de los compuestos que contienen fósforo con una mezcla gaseosa que contiene agua. En otra realización, los compuestos que contienen fósforo son $(KPO_3)_w$ y $Ba_2P_2O_7$ o $Ca_2P_2O_7$; en donde w es un número entero superior a 2.

En una realización de la presente invención, el método de preparación del catalizador incluye mezclar y calentar: (a) al menos un compuesto que contiene fósforo, en donde cada uno de dichos compuestos se describe mediante una de las fórmulas (VI) a (XXV), o cualquiera de las formas hidratadas de dichas fórmulas:

$M^{I}_{a}(H_{3-a}PO_4)$	(VI)
$M^{II}_{a}(H_{3-a}PO_4)_2$	(VII)
$M^{III}_{a}(H_{3-a}PO_4)_3$	(VIII)
$M^{IV}_{a}(H_{3-a}PO_4)_4$	(IX)
$M^{II}_{b}(OH)_c(PO_4)_d$	(X)

$M^{III}_e(OH)_f(PO4)_g$ (XI)
$M^{II}M^{I}PO_4$ (XII)
$M^{III}M^{I}_3(PO_4)_2$ (XIII)
$M^{IV}_2M^{I}(PO_4)_3$ (XIV)
$M^{I}_hH_{4-h}P_2O_7$ (XV)
$M^{II}_iH_{(4-2i)}P_2O_7$ (XVI)
$M^{IV}P_2O_7$ (XVII)
$M^{III}M^{I}P_2O_7$ (XVIII)
$M^{I}H_j(PO_3)_{(1+j)}$ (XIX)
$M^{II}H_j(PO_3)_{(2+j)}$ (XX)
$M^{III}H_j(PO_3)_{(3+j)}$ (XXI)
$M^{IV}H_j(PO_3)_{(4+j)}$ (XXII)
$M^{II}_kM^{I}_l(PO_3)_r$ (XXIII)
$M^{III}_qM^{I}_p(PO_3)_s$ (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 a es 0, 1, 2 o 3; en donde h es 0, 1, 2, 3 o 4; en donde i es 0, 1 o 2; en donde j es 0 o cualquier número entero positivo; y en donde b, c, d, e, f, g, k, l, m, n, p y q son cualquier número enteros positivo, de manera que las ecuaciones: $2b = c + 3d$, $3e = f + 3g$, $r = 2k + l$, y $s = 3q + p$ 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 describe mediante una de las fórmulas (XXVI) a (L), 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)
$M^{I}_2CO_3$ (XXIX)
$M^{II}CO_3$ (XXX)
$M^{III}_2(CO_3)_3$ (XXXI)
$(CH_3COO)M^{I}$ (XXXII)
$(CH_3COO)_2M^{II}$ (XXXIII)
$(CH_3COO)_3M^{III}$ (XXXIV)
$(CH_3COO)_4M^{IV}$ (XXXV)
M^{I}_2O (XXXVI)
$M^{II}O$ (XXXVII)
$M^{III}_2O_3$ (XXXVIII)
$M^{IV}O_2$ (XXXIX)
$M^{I}Cl$ (XL)
$M^{II}Cl_2$ (XLI)
$M^{III}Cl_3$ (XLII)
$M^{IV}Cl_4$ (XLIII)
$M^{I}_2SO_4$ (XLIV)
$M^{II}SO_4$ (XLV)
$M^{III}_2(SO_4)_3$ (XLVI)
$M^{IV}(SO_4)_2$ (XLVII)
$M^{I}OH$ (XLVIII)
$M^{II}(OH)_2$ (XLIX)
$M^{III}(OH)_3$ (L).

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

En otra realización, el método de preparación del catalizador incluye poner en contacto los compuestos que contienen fósforo y los compuestos que no contienen fósforo después de mezclarlos, con una mezcla gaseosa que comprende agua.

En una realización, el catalizador se prepara mediante las etapas que incluyen la mezcla y el calentamiento de uno o más compuestos que contienen fósforo de fórmula (VI), en donde dicha a es igual a 2, un compuesto que

contiene fósforo de fórmula (VI), en donde dicha a es igual a 0 (es decir, ácido fosfórico) y una o más sales de nitrato de fórmula (XXVII). En otra realización, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4, H_3PO_4 y $Ba(NO_3)_2$. En otra realización más, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4, H_3PO_4, y $Ca(NO_3)_2$. En otra realización adicional, el catalizador se prepara mediante la mezcla y el calentamiento de K_2HPO_4, H_3PO_4 y $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$.

En una realización de la presente invención, el método de preparación del catalizador incluye poner en contacto: (a) una mezcla gaseosa que comprende agua, con (b) una mezcla de compuestos que contienen al menos un anión fosfato condensado seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (LI) a (LIII),

$$[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-} \qquad \text{(LI)}$$

$$[P_nO3_n]^{n-} \qquad \text{(LII)}$$

$$[P_{(2m+n)}O_{(5m+3n)}]^{n-} \qquad \text{(LIII)}$$

en donde n es al menos 2; en donde m es al menos 1; en donde dicha mezcla de compuestos tiene carga esencialmente neutra; y además, en donde la relación molar de fósforo con respecto a los cationes monovalentes y polivalentes en el catalizador es de entre 0,7 y 1,7. En otra realización la relación molar de fósforo con respecto a cationes monovalentes y polivalentes es de aproximadamente 1.

En otra realización más, el catalizador se prepara mediante las etapas que incluyen poner en contacto: (a) una mezcla gaseosa que comprende agua, con (b) una mezcla de compuestos que contienen una sal de fosfato condensado seleccionada del grupo que consiste en $Ba_{2-y-z}K_{2y}H_{2z}P_2O_7$, $Ca_{2-y-z}K_{2y}H_{2z}P_2O_7$, $Mn_{1-y-z}K_{1+3y}H_{3z}P_2O_7$, $Mn_{1-y-z}K_{2+2y}H_{2z}P_2O_7$ y mezclas de los mismos; y $(KPO_3)_w$; en donde z e y son superiores o iguales a 0 e inferiores a 0,5 y w es un número entero superior a 2.

En una realización, 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 otra realización, el método para preparar el catalizador puede incluir además el mezclado de un soporte inerte con el catalizador antes, durante, o después de la mezcla 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 más, el método para preparar el catalizador puede incluir además 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 puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, tal como, 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, amoniaco, 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.

Tras el mezclado, 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 partícula que, en una realización, es inferior a aproximadamente 3; en otra realización, la distribución de tamaño de partículas de las partículas de catalizador incluye un intervalo de partícula que es inferior a aproximadamente 2; y en otra realización más, la distribución de tamaño de partículas de las partículas de catalizador incluye un intervalo de partícula que es inferior a aproximadamente 1,5. En otra realización de la invención, el catalizador se tamiza hasta una mediana de tamaño de partículas de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 500 µm. En otra realización de la invención, el catalizador se tamiza hasta una mediana de tamaño de partículas de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm.

El catalizador puede utilizarse 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,

En una realización de la presente invención, el catalizador se prepara previamente mediante las etapas que incluyen la combinación de $BaHPO_4$ y KH_2PO_4 en una relación molar de entre 3:2 y 2:3 para formar una mezcla sólida y la trituración de dicha mezcla sólida para producir el catalizador.

En otra realización de la presente invención, el catalizador se prepara mediante las etapas que incluyen: (a) combinar $BaHPO_4$ y KH_2PO_4 en una relación molar de entre 3:2 y 2:3 para formar una mezcla sólida; (b) triturar dicha mezcla sólida para producir un polvo mixto; (c) calcinar dicho polvo mixto a 550 °C para producir una mezcla de fosfato condensado; y (d) poner en contacto dicha mezcla de fosfato condensado con una mezcla gaseosa que comprende agua y ácido láctico a una temperatura de 350 °C y una presión total de 2,5 MPa (25 bar) para producir dicho catalizador y en donde la presión parcial de agua en dicha mezcla gaseosa es 1,25 MPa (12,5 bar).

En otra realización más de la presente invención, el catalizador se prepara mediante las etapas que incluyen: (a) combinar K_2HPO_4, $Ba(NO_3)_2$, H_3PO_4 y agua para formar una mezcla húmeda, en donde la relación molar de $Ba(NO_3)_2$, K_2HPO_4 y H_3PO_4 es de 3:1:4; (b) calentar dicha mezcla húmeda hasta 80 °C con agitación casi hasta sequedad para formar un sólido húmedo; (c) calcinar dicho sólido húmedo por etapas a 50 °C, a aproximadamente 80 °C, a 120 °C y de 450 °C a 550 °C para producir un sólido secado; y (d) poner en contacto dicho sólido seco con una mezcla gaseosa que comprende agua y ácido láctico a una temperatura de 350 °C y una presión total de 2,5 MPa (25 bar) para producir dicho catalizador y en donde la presión parcial de agua en dicha mezcla gaseosa es de 1,25 MPa (12,5 bar).

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.

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, boratos, carbonatos, cromatos, vanadatos, niobatos, tantalatos, seleniatos y otros oxoaniones monoméricos o polioxoaniones 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, fosfotungstatos, 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.

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, hidroxipropionato de butilo, hidroxipropionato de 2-etilhexilo, o mezclas de los mismos. Un ejemplo no limitativo de diésteres cíclicos del ácido hidroxipropiónico es el diláctido.

Los derivados de ácido acrílico pueden sales metálicas o amónicas de ácido acrílico, ésteres de alquilo de ácido acrílico, 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 acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo 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 comprende agua. En otra realización, la corriente líquida comprende una solución acuosa de ácido láctico o derivados de ácido láctico seleccionados del grupo que consiste en lactida, 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 un 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 un 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 un 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 del 2,5% en moles.

En una realización, la temperatura a la que dicha corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos entra en contacto con el catalizador es de entre 120 °C y 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 entra en contacto con el catalizador es de entre 150 °C y 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 entra en contacto con el catalizador es de entre 300 °C y 450 °C. En otra realización más, la temperatura a la que dicha corriente que comprende ácido hidroxipropiónico, derivados de ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos entra en contacto con el catalizador es de 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 entre 1.800 h^{-1} y 7.200 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 3.600 h^{-1}.

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 3,79 MPa (entre 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 2,48 MPa (360 psig).

En una realización, los diluyentes comprenden agua y la presión parcial de agua en la mezcla gaseosa es de entre 0,07 MPa y 3,44 MPa (entre 10 psi y 500 psi). En otra realización, la presión parcial de agua en la mezcla gaseosa es de entre 0,10 MPa y 2,20 MPa (entre 15 psi y 320 psi). En otra realización más, la presión parcial de agua en la mezcla gaseosa es de 1,31 MPa (190 psi).

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 vidrio de cuarzo o 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.

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 el 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 el 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 el 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 el 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 el 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%.

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 con un rendimiento inferior al 2% a partir del ácido láctico presente en la mezcla 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 mezcla gaseosa. En una realización, las condiciones son suficientes para producir acetaldehído con un rendimiento inferior al 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 una 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.

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) aniones monohidrógeno monofosfato y dihidrógeno monofosfato descritos por las fórmulas (I) y (II):

$$[HPO_4]^{2-} \quad (I),$$

$$[H_2PO_4]^{-} \quad (II), \text{ y}$$

(b) al menos dos cationes diferentes, en donde el catalizador tiene esencialmente carga neutra; y además, en donde la relación molar de dicho anión monohidrógeno monofosfato con respecto a dicho anión dihidrógeno monofosfato en el catalizador es de entre 0,1 y 10, donde se produce acroleína como resultado de poner en contacto dicha glicerina 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 3 describen la preparación de diferentes catalizadores mixtos de fosfato condensado de acuerdo con las diferentes realizaciones anteriormente descritas.

Ejemplo 1

Preparación de catalizador:

Se combinó monohidrógeno fosfato de bario, $BaHPO_4$ (20 g, 85,7 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.° de catálogo 31139) con dihidrógeno fosfato de potasio, KH_2PO_4 (7,8 g, 57,1 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.° de catálogo 60216). La mezcla se trituró usando un mortero y un brazo de mortero hasta que se obtuvo un polvo fino. El material se secó a 105 ºC durante 2 h usando un horno de convección por gravedad para producir el catalizador. Finalmente, el material se analizó mediante difracción de rayos X (XRD), permitiendo la identificación de $BaHPO_4$ y KH_2PO_4 como se esperaba.

Pruebas de catalizador:

El catalizador se puso en contacto con una mezcla gaseosa que contenía ácido L-láctico (2,4% en moles), agua (49,6% en moles), y nitrógeno (48,0% en moles) usando el sistema de reactor descrito en la Sección VI. La reacción se llevó a cabo a 350 °C y 2,48 MPa (360 psig), dando como resultado una presión parcial de agua de 1,25 MPa (186 psi). Los resultados se resumen en la Tabla 1 en la Sección VII.

Ejemplo 2

Preparación de catalizador:

Se combinó monohidrógeno fosfato de bario, $BaHPO_4$ (20 g, 85,7 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.° de catálogo 31139) con dihidrógeno fosfato de potasio, KH_2PO_4 (7,8 g, 57,1 mmol, Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.° de catálogo 60216). La mezcla se trituró usando un mortero y un brazo de mortero hasta que se obtuvo un polvo fino. El material se calcinó a 550 °C durante 27 h usando un horno de convección por gravedad. Tras la calcinación, el material se dejó dentro del horno hasta que se enfrió por sí mismo. Finalmente, el catalizador se trituró y se tamizó de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 200 µm. El material se analizó mediante XRD permitiendo la identificación de α-$Ba_2P_2O_7$ y KPO_3.

Pruebas de catalizador:

El catalizador se puso en contacto con una mezcla gaseosa que contenía ácido L-láctico (2,4% en moles), agua (49,6% en moles), y nitrógeno (48,0% en moles) usando el sistema de reactor descrito en la Sección VI. La reacción se llevó a cabo a 350 °C y 2,48 MPa (360 psig), dando como resultado una presión parcial de agua de 1,28 MPa (186 psi). Los resultados se resumen en la Tabla 1 en la Sección VII.

Ejemplo 3

Preparación de catalizador:

Se añadió una solución acuosa de nitrato de bario, $Ba(NO_3)_2$ (3414 ml de una solución madre a 0,08 g/ml, 1,04 mol, 99,999%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.° de catálogo 202754), a fosfato de potasio dibásico sólido, K_2HPO_4 (60,7 g, 0,35 mol, ≥ 98%; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO; n.° de catálogo P3786) a temperatura ambiente. Se añadió ácido fosfórico, H_3PO_4 (98 ml de un 85% en peso, densidad = 1,684 g/cm^3 (1,684 g/ml), 1,44 mol; Acros Organics, Geel, Bélgica; n.° de catálogo 295700010), a la suspensión, proporcionando una solución que contenía 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. 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. El material se analizó mediante XRD y espectroscopía de energía dispersiva acoplada a microscopía electrónica de barrido (EDS/SEM) permitiendo la identificación de σ-$Ba_2P_2O_7$, α-$Ba_3P_4O_{13}$, $Ba(NO_3)_2$, $(KPO_3)_w$, y una fase adicional presumiblemente compuesta por un fosfato condensado con cantidades significativas de potasio y bario. También se detectó cierta incorporación de K dentro de todas 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 por XRD fue de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,3.

Pruebas de catalizador:

El catalizador se puso en contacto con una mezcla gaseosa que contenía ácido L-láctico (2,3% en moles), agua (49,9% en moles), y nitrógeno (47,8% en moles) usando el sistema de reactor descrito en la Sección VI. La reacción se llevó a cabo a 350 °C y 2,48 MPa (360 psig), dando como resultado una presión parcial de agua de 1,28 MPa (187 psi). Los resultados se resumen en la Tabla 1 en la Sección VII.

Después de completarse la reacción, el catalizador se enfrió hasta 236 °C mientras se mantenía la presión total a 2,48 MPa (360 psig) y fluía una mezcla gaseosa que contenía agua (50,6% en moles) y nitrógeno (49,4% en moles). Entonces, la temperatura se redujo hasta 213 °C a una presión total de 1,37 MPa (200 psig) mientras que fluía la misma mezcla gaseosa, seguido de etapas de enfriamiento adicionales hasta 180 °C a una presión total de 0,68 MPa (100 psig) y 125 °C a una presión total de 0,068 MPa (10 psig). Tras enfriar, el catalizador se analizó mediante XRD y EDS/SEM permitiendo la identificación de $BaHPO_4$, una fase mixta con composición química evidente $Ba_{2-x}K_xH_x(HPO_4)_2$, y pequeñas cantidades de $Ba(H_2PO_4)_2$ y $(KPO_3)_w$, en donde x es aproximadamente 1 y w es un número entero superior a 2.

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: 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 cm^3 de volumen de lecho, 127 mm/5 pulgadas de longitud de lecho) para obtener un lecho empaquetado de 2,55 cm^3 (203 mm/8 pulgadas) y 1,6 cm^3 (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 (N_2) a aproximadamente 2,48 MPa (360 psig) y a un caudal de 45 cm^3/min. (45 ml/min.) La alimentación de líquido era una solución acuosa de ácido láctico (20% en peso de ácido L-láctico) y se alimentó a 0,045 cm^3/min. (0,045 ml/min). Tras pasar por el reactor, la mezcla 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.° de catálogo 186003748; Milford, MA) usando métodos generalmente conocidos por los normalmente expertos en la técnica. La mezcla 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.° de 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 resume los parámetros catalíticos obtenidos con los diferentes catalizadores descritos en la Sección V.

Tabla 1

Ejemplo n.°	Tiempo de residencia, (s)	Tiempo en Corriente, (min)	Conversión LA, (%)	Rendimiento AA, (%)	Selectividad AA, (%)	Rendimiento CO, (%)	Rendimiento CO_2, (%)
1	1,4	172	93±2	60±2	64±3	4±0	3±1
2	1,2	379	53±3	39±1	73±2	3±0	2±0
3	1,0	328	90±2	76±1	85±1	4±1	3±2

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 dimensiones y valores divulgados en la presente memoria no deben entenderse como limitados estrictamente a los valores numéricos exactos citados. No obstante, a menos que esté especificado de otra manera, se pretende que cada una de tales dimensiones signifique tanto el valor citado como un intervalo funcionalmente equivalente alrededor de ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

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:

   c. anión monohidrógeno monofosfato descrito por la fórmula (I):

   $$[HPO_4]^{2-} \text{ (I)},$$

   d. y aniones dihidrógeno monofosfato descritos por la fórmula (II):

   $$[H_2PO_4]^{-} \text{ (II)},$$

   y
   e. al menos dos cationes diferentes,

   en donde el catalizador tiene carga neutra; y además, en donde la relación molar de dicho anión monohidrógeno monofosfato con respecto a dicho anión dihidrógeno monofosfato en dicho catalizador es entre 0,1 y 10.

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 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 comprende 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 conversión de dicho ácido láctico es superior al 80%.

7. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente se pone en contacto con dicho catalizador a una temperatura de 150 °C a 500 °C.

8. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho ácido láctico se pone en contacto con dicho catalizador a una temperatura de 300 °C a 450 °C.

9. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxipropiónico o mezclas de los mismos está presente en una cantidad entre 1% en moles y 10% en moles, basado en los moles totales de dicha corriente.

10. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente se pone en contacto con dicho catalizador a una GHSV entre 720 h^{-1} y 36.000 h^{-1}.

11. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dicha corriente se pone en contacto con dicho catalizador a una presión entre 0 MPa y 3,8 MPa (0 psig y 550 psig).

12. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la presión parcial de agua en dicha mezcla gaseosa es de 0,1 MPa a 3,4 MPa (10 psi a 500 psi).

13. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde dichos al menos dos cationes diferentes comprenden:

   (a) al menos un catión monovalente; y
   (b) al menos un catión polivalente.