

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 496**

51 Int. Cl.:

C07C 67/20 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/20 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
C07C 69/675 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/JP2010/055738**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10113964**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10758735 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2415750**

54 Título: **Método para producir éster del ácido alfa-hidroxicarboxílico**

30 Prioridad:

03.04.2009 JP 2009091389

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

11.05.2018

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

MATSUDA, HIDEHO;
SUGANO, YUUCHI;
SHIMA, YOSHIKAZU;
TAKEMOTO, MASAHI y
NOGAMI, GENKI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 667 496 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

Método para producir éster del ácido alfa-hidroxicarboxílico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ésteres α -hidroxicarboxílicos a partir de amida α -hidroxicarboxílica y alcoholes alifáticos.

10 Antecedentes de la invención

Desde hace mucho tiempo, se conoce un procedimiento en el que se hace reaccionar alcohol con nitrilo en presencia de un catalizador de ácido como procedimiento para producir ésteres α -hidroxicarboxílicos. Por ejemplo, se divulga un procedimiento en el que se disuelve lactonitrilo en alcohol y agua, en el que se añade ácido sulfúrico para hidrolizarlo y esterificarlo, y en el que la corriente de alcohol se introduce en la mezcla de reacción obtenida como procedimiento para producir ésteres lácticos (remítase a los documentos de patente 1 y 2). Además, se conoce un procedimiento en el que se hace reaccionar cianhidrina de acetona con alcohol en presencia de un catalizador de ácido como procedimiento para producir ésteres α -hidroxiisobutíricos (remítase a los documentos de patente 3 y 4).

Además, hasta ahora se han propuesto diversos procedimientos como procedimiento para producir ésteres α -hidroxicarboxílicos a partir de amidas α -hidroxicarboxílicas y alcoholes alifáticos. En el caso de, por ejemplo, una reacción en fase líquida, se conocen procedimientos en los que se hace reaccionar α -hidroxiisobutiroamida o lactoamida con alcoholes en presencia de alcóxido de metal, un catalizador de ácido sólido insoluble, un complejo de metal soluble que contiene titanio y/o estaño y amida α -hidroxicarboxílica como componentes constitutivos o una sal de metal de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador (remítase a los documentos de patente 5 a 12).

Además, se ha propuesto un procedimiento para la producción de éster de ácido carboxílico que comprende hacer reaccionar amida de ácido carboxílico y éster de ácido fórmico en presencia de un catalizador sólido inorgánico (documento de patente 13).

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa n.º 8061/1955

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa n.º 2333/1965

Documento de patente 3: patente estadounidense n.º 2041820

Documento de patente 4: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 230241/1992

Documento de patente 5: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 3015/1977

Documento de patente 6: patente japonesa n.º 3222639

Documento de patente 7: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 258154/1995

Documento de patente 8: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 279120/1999

Documento de patente 9: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 26370/2000

Documento de patente 10: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 292824/1999

Documento de patente 11: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 169432/2000

Documento de patente 12: JP 6 345692 A

Documento de patente 13: EP 0 342 475 A1

Sumario de la invención

Los procedimientos divulgados en los documentos de patente 1 a 4 son procedimientos que tienen costes de producción aumentados en cuanto a requerir una gran cantidad de los catalizadores de ácido, necesitar un equipo de reacción que usa un material resistente a la corrosión para hacer posible usar los catalizadores de ácido anteriores, necesitar grandes cantidades de energía y costes con el fin de recuperar y reutilizar las materias primas sin reaccionar y amoniaco como subproducto y hacer necesario desechar compuestos innecesarios tales como sulfato de amonio y similares producidos en grandes cantidades, y tienen posibilidad de mejora adicional antes de llevarse a cabo industrialmente.

Además, las reacciones divulgadas en los documentos de patente 5 a 11 son reacciones en equilibrio, y el amoniaco producido en las reacciones ha de descargarse al exterior de los sistemas con el fin de potenciar las tasas de conversión de las materias primas. Se han hecho diversas propuestas sobre la cuestión anterior, pero cualquiera de los procedimientos usados requiere grandes cantidades de energía y costes para recuperar amoniaco y alcoholes, y no son necesariamente procedimientos industrialmente excelentes desde un punto de vista económico.

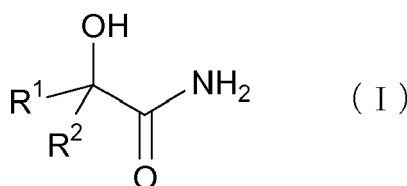
La presente invención se ha realizado en las situaciones descritas anteriormente, y un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir ésteres α -hidroxicarboxílicos a partir de amida α -hidroxicarboxílica y alcoholes alifáticos, en el que es un procedimiento de producción que tiene un coste de producción inhibido y una tasa de conversión y selectividad potenciadas y que es industrialmente ventajoso.

Investigaciones exhaustivas repetidas por los presentes inventores con el fin de lograr el objeto descrito anteriormente han dado como resultado el hallazgo de que se obtiene una alta tasa de conversión en comparación con una reacción en fase líquida sometiendo amida α -hidroxicarboxílica y alcoholes alifáticos a una reacción en fase gaseosa en presencia de un catalizador de dióxido de zirconio, y se ha encontrado que esto hace posible producir de manera eficiente ésteres α -hidroxicarboxílicos. Además, han encontrado que el uso de un catalizador de zirconio que contiene un elemento específico hace posible potenciar la vida útil del catalizador en gran medida. La presente invención se ha completado basándose en los conocimientos anteriores.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes puntos (1) a (5).

(1) Un procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico caracterizado por someter amida α -hidroxicarboxílica y alcohol alifático a una reacción en fase gaseosa en presencia de un catalizador de dióxido de zirconio, en el que el catalizador de dióxido de zirconio contiene al menos un elemento seleccionado de boro (B), aluminio (Al), manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), itrio (Y), lantano (La) e iterbio (Yb).

(2) El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según el punto anterior (1), en el que la amida α -hidroxicarboxílica se representa por la siguiente fórmula (I):



(en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos), y el alcohol alifático se representa por R^3OH (en la que R^3 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos).

(3) El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según el punto anterior (1) o (2), en el que la amida α -hidroxicarboxílica es lactoamida o α -hidroxiisobutiroamida.

(4) El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según uno cualquiera de los puntos anteriores (1) a (3), en el que el alcohol alifático es metanol o etanol.

(5) El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según uno cualquiera de los puntos anteriores (1) a (4), en el que la temperatura de reacción es de 150 a 270 °C, y la presión de reacción es de 1 a 300 kPa.

Según el procedimiento de producción de la presente invención, no se producen subproductos tales como sulfato de amonio que suponen muchos gastos para su desecho. Además, puesto que se obtiene una alta tasa de conversión en la presente invención en comparación con el caso de una reacción en fase líquida, no tiene que descargarse amoniaco como subproducto al exterior del sistema junto con el disolvente, y puede ahorrarse el coste de energía para volatilizar el disolvente en la reacción. Además, según los presentes inventores, pueden producirse ésteres α -hidroxicarboxílicos a una alta selectividad.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico:

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico caracterizado por someter amida α -hidroxicarboxílica y alcohol alifático a una reacción en fase gaseosa en presencia de un catalizador

de dióxido de zirconio.

Catalizador de dióxido de zirconio:

- 5 El catalizador de dióxido de zirconio se usa como catalizador en la presente invención. Desde el punto de vista de potenciar la vida útil de un catalizador, el catalizador de dióxido de zirconio contiene al menos un elemento (a continuación en el presente documento denominado elemento añadido) seleccionado de boro (B), aluminio (Al), manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), itrio (Y), lantano (La) e iterbio (Yb). Pueden contenerse otros elementos excluyendo los elementos añadidos anteriores, y el contenido de los mismos es, desde el punto de vista de la tasa
10 de conversión y la selectividad, preferiblemente del 30 % en masa o menos, más preferiblemente del 15 % en masa o menos y además preferiblemente del 5 % en masa o menos basándose en el elemento añadido.

- 15 Cuando el catalizador de dióxido de zirconio contiene el elemento añadido descrito anteriormente, el contenido del elemento añadido es, desde el punto de vista de potenciar la vida útil del catalizador, del 0,1 al 30 % en moles, más preferiblemente del 0,5 al 10 % en moles, además preferiblemente del 1 al 8 % en moles y de manera particularmente preferible del 1 al 7 % en moles basándose en el total de zirconio y el elemento añadido.

- 20 Pueden usarse productos comerciales para el catalizador de dióxido de zirconio o pueden usarse productos preparados. Además, también puede usarse dióxido de zirconio o dióxido de zirconio hidratado obtenido lavando de manera adecuada un catalizador de hidróxido de zirconio con agua, secándolo y luego quemándolo, para el catalizador de dióxido de zirconio. Además, también puede usarse dióxido de zirconio que contiene hidróxido de zirconio para el catalizador de dióxido de zirconio.

- 25 Los productos comerciales del catalizador de dióxido de zirconio o un catalizador de hidróxido de zirconio que es un precursor del mismo incluyen, por ejemplo, la serie "XZO1501", la serie "XZO632" y la serie "XZO882" fabricadas por MEL Chemicals Inc. y "NN zirconium hydroxide", "R zirconium hydroxide", "RS zirconium hydroxide" y "RSC-HP" (todos nombres comerciales) fabricados por Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.

- 30 El catalizador de dióxido de zirconio que se controla hasta un tamaño de preferiblemente 3,5 a 40 de malla, más preferiblemente de 5 a 30 de malla, se usa preferiblemente desde el punto de vista de una tasa de conversión y una selectividad y el punto de vista de obtener resultados de reacción estables.

Método para preparar catalizador de dióxido de zirconio:

- 35 Un método para preparar el catalizador de dióxido de zirconio no debe limitarse específicamente, y pueden usarse métodos opcionales. La materia prima de partida puede seleccionarse de, por ejemplo, una sustancia elemental de zirconio y óxido, hidróxido, cloruro, sales de ácido inorgánico y sales de ácido orgánico de zirconio. Además, todos los materiales que pueden ser dióxido de zirconio o dióxido de zirconio hidratado sometiéndolos a tratamiento químico, tratamiento de combustión y similares pueden usarse como materia prima de partida. Específicamente, las
40 materias primas de partida anteriores incluyen, por ejemplo, dióxido de zirconio, acetilacetato de zirconio, cloruro de zirconio, oxiclورو de zirconio, oxinitrato de zirconio, isopropóxido de zirconio, sulfato de zirconio y similares.

- 45 Un método de precipitación se usa también como método de preparación. Específicamente, es un método en el que las materias primas descritas anteriormente tales como oxiclورو de zirconio, oxinitrato de zirconio y similares se hacen reaccionar con álcalis tales como amoníaco, amina, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio y similares para obtener de ese modo un precipitado blanco de hidróxido de zirconio y en el que el hidróxido de zirconio así obtenido se lava suficientemente con agua, luego se seca y se quema para obtener dióxido de zirconio hidratado o dióxido de zirconio.

- 50 Un método para añadir los elementos añadidos descritos anteriormente al catalizador de dióxido de zirconio no debe limitarse específicamente, y pueden usarse métodos conocidos públicamente. Puede usarse, por ejemplo, un método de impregnación en el que dióxido de zirconio, dióxido de zirconio hidratado o hidróxido de zirconio que está disponible o preparado comercialmente se impregna con una sal que contiene el elemento añadido que se convierte en un estado de disolución. Además, también puede usarse un método en el que se amasa dióxido de zirconio,
55 dióxido de zirconio hidratado o hidróxido de zirconio que está disponible o preparado comercialmente con óxido de metal, hidróxido de metal o una sal que contiene el elemento añadido. Además, también puede usarse un método de coprecipitación, un método de cogelificación, un método de intercambio iónico y similares.

- 60 El catalizador de dióxido de zirconio que contiene el elemento añadido descrito anteriormente puede obtenerse sometiéndolo a las mezclas obtenidas mediante los métodos anteriores a tratamiento de combustión.

- El método de impregnación descrito anteriormente puede llevarse a cabo, más específicamente, sumergiendo dióxido de zirconio, dióxido de zirconio hidratado o hidróxido de zirconio en una disolución obtenida disolviendo una fuente de suministro del elemento añadido de antemano en un disolvente. El disolvente anterior es preferiblemente
65 agua. Además, puede usarse cualquiera como fuente de suministro del elemento añadido siempre que sea soluble en el disolvente usado y pueden usarse, por ejemplo, cloruros, nitratos, sulfatos, sales de ácido orgánico y similares.

Sin embargo, cuando se usan cloruros y sulfatos como fuente de suministro del elemento, los iones halógeno y el sulfato que permanecen cada uno en el catalizador han de eliminarse lavando suficientemente con el fin de inhibir que la selectividad se deteriore por los iones halógeno y el sulfato que elevan la acidez del catalizador y, por tanto, los nitratos y las sales de ácido orgánico se usan de manera particularmente preferible como fuente de suministro del elemento. Tras impregnarse, se elimina el disolvente, y la materia sólida se quema o se seca, mediante lo cual puede obtenerse el catalizador de dióxido de zirconio objetivo.

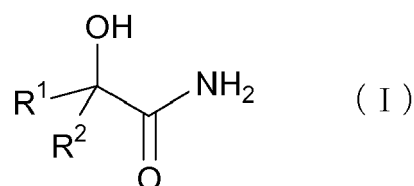
Además, el método de coprecipitación descrito anteriormente puede llevarse a cabo permitiendo que la fuente de suministro del elemento esté presente en el sistema de reacción cuando se lleva a cabo una operación de obtención de un precipitado blanco de hidróxido de zirconio en el método de precipitación descrito anteriormente. La fuente de suministro del elemento es preferiblemente sales que son solubles en agua, y se usan, por ejemplo, cloruros, nitratos, sulfatos, sales de ácido orgánico y similares. Los nitratos y las sales de ácido orgánico se prefieren por la misma razón que en el caso del método de impregnación descrito anteriormente.

La "combustión" descrita anteriormente se lleva a cabo habitualmente bajo atmósfera aérea en cualquier caso, pero puede llevarse a cabo bajo atmósfera de gas inerte. La temperatura de combustión es habitualmente de 300 a 700 °C, preferiblemente de 400 a 500 °C en cualquier caso. Habitualmente, el tiempo de combustión es preferiblemente de 1 a 6 horas.

Un método de moldeo para el catalizador de dióxido de zirconio puede llevarse a cabo mediante un método conocido por personas expertas en la técnica, y por ejemplo puede usarse, moldeo por extrusión, moldeo por compresión y similares. Puede usarse un adyuvante de moldeo en el moldeo, o los componentes de catalizador pueden portarse en un portador.

Amida α -hidroxicarboxílica:

La amida α -hidroxicarboxílica usada en la presente invención no debe limitarse específicamente siempre que sea un compuesto de amida carboxílica que tiene un grupo hidroxilo en la posición α , y desde el punto de vista de la utilidad del mismo como materia prima para productos médicos y productos químicos agrícolas, es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (I):



(en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos).

El grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado independientemente por R^1 y R^2 respectivamente puede ser lineal o ramificado e incluye, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, diversos pentilos ("diversos" incluye estructuras lineales y todas las ramificadas; a continuación en el presente documento se aplicará lo mismo), diversos hexilos, diversos octilos, diversos decilos, diversos dodecilos, diversos tetradecilos, diversos hexadecilos y similares. Desde los puntos de vista de una facilidad de obtención de las materias primas y una utilidad de los mismos como materia prima para productos médicos y productos químicos agrícolas, el grupo alquilo anterior es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y además preferiblemente metilo.

El grupo alqueno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono representado independientemente por R^1 y R^2 respectivamente puede ser lineal o ramificado e incluye, por ejemplo, vinilo, diversos propenilos, diversos butenilos, diversos hexenilos, diversos octenilos, diversos decenilos, diversos dodecenilos, diversos tetradecenilos, diversos hexadecenilos, diversos octadecenilos y similares. El grupo alqueno anterior es preferiblemente un grupo alqueno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alqueno que tiene de 2 a 5 átomos de carbono.

El grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos representado independientemente por R^1 y R^2 incluye respectivamente, por ejemplo, ciclopentilo, ciclooctilo, cicloheptilo, clodecilo y similares. El grupo cicloalquilo anterior es preferiblemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono que forman anillos, más preferiblemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono que forman anillos.

Entre ellos, tanto R^1 como R^2 son, desde los puntos de vista de una facilidad de obtención de las materias primas y una utilidad de los mismos como materia prima para productos médicos y productos químicos agrícolas,

preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, además preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y de manera particularmente preferible un átomo de hidrógeno o metilo. Es decir, la amida α -hidroxicarboxílica es de manera particularmente preferible lactoamida o α -hidroxiisobutiroamida desde los mismos puntos de vista descritos anteriormente.

Alcohol alifático:

El alcohol alifático usado en la presente invención no debe limitarse específicamente, y desde el punto de vista de una utilidad del mismo como materia prima para productos médicos y productos químicos agrícolas, es preferiblemente un compuesto representado por R^3OH (en la que R^3 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos).

Los mismos grupos que en el caso de R^1 y R^2 pueden mostrarse como ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, el grupo alqueno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y el grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos cada uno representado por R^3 . Entre ellos, R^3 es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, desde el punto de vista de una utilidad de los mismos como materia prima para productos médicos y productos químicos agrícolas, más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y además preferiblemente metilo o etilo.

Los ejemplos específicos del alcohol alifático usado en la presente invención incluyen metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol n-butílico y similares, y se selecciona de manera adecuada según el tipo del producto objetivo. Desde el punto de vista de una utilidad del mismo como materia prima para productos médicos y productos químicos agrícolas, se prefiere metanol o etanol.

Una cantidad de uso del alcohol alifático es preferiblemente de 1 a 50 veces molar, más preferiblemente de 2 a 30 veces molar y además preferiblemente de 5 a 30 veces molar basándose en la amida α -hidroxicarboxílica.

Reacción en fase gaseosa:

La presente invención es una reacción en fase gaseosa en la que se usa un catalizador sólido en un lecho fijo o un lecho fluido. En la presente invención, se obtiene una tasa de conversión mayor en comparación con el caso de una reacción en fase líquida, y esto se estima que es atribuible a que, en la presente invención, que es una reacción en fase gaseosa, el equilibrio entre las materias primas y el producto se inclina al lado del producto en gran medida.

En la presente invención, la "reacción en fase gaseosa" significa reacción que se lleva a cabo principalmente en una fase gaseosa, en la que la proporción de una fase líquida es del 10 % en masa o menos, preferiblemente del 5 % en masa o menos, más preferiblemente del 2 % en masa o menos y además preferiblemente de manera sustancial del 0 % en masa basándose en la cantidad total de las materias primas. La amida α -hidroxicarboxílica y el alcohol alifático que son las materias primas pueden evaporarse antes de suministrarse a un reactor o pueden evaporarse en el reactor. Además, la amida α -hidroxicarboxílica y el alcohol alifático pueden suministrarse cada uno por separado al reactor o pueden suministrarse al reactor después de mezclarse.

Si la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de un gas inerte tal como un gas nitrógeno, las materias primas se reducen en una presión parcial por la presencia del gas inerte y se evaporan rápidamente y, por tanto, se prefiere.

Cuando la amida α -hidroxicarboxílica y el alcohol alifático que son las materias primas se evaporan en el reactor, las materias primas anteriores pueden suministrarse al reactor junto con un disolvente. El disolvente anterior incluye, por ejemplo, disolvente de base de éter tal como tetrahidrofurano y similares; disolvente de base de amida tal como N-metilpirrolidona y similares; y disolvente de base de éster tal como lactato de metilo y similares. En la presente invención, la reacción avanza eficientemente sin usar los disolventes anteriores.

La temperatura de reacción se establece de modo que la amida α -hidroxicarboxílica y el alcohol alifático que son las materias primas se evaporan en el sistema de reacción. La temperatura establecida varía según diversas condiciones tales como el tipo de materia prima, la razón molar de la amida α -hidroxicarboxílica y el alcohol alifático usado, la presencia o ausencia del gas inerte, la presencia o ausencia del disolvente, la presión de reacción y similares. Habitualmente, es preferiblemente de 150 a 270 °C, más preferiblemente de 170 a 250 °C, además preferiblemente de 180 a 240 °C y de manera particularmente preferible de 180 a 210 °C.

Cuando la amida α -hidroxicarboxílica es, por ejemplo, α -hidroxiisobutiroamida, la velocidad de reacción satisfactoria se obtiene estableciendo la temperatura de reacción a 150 °C o más, pero con el fin de evaporar suficientemente α -hidroxiisobutiroamida a una presión atmosférica, resulta eficaz llevar a cabo la reacción a 180 °C o más. Además, establecer la presión de reacción a 240 °C o menos hace posible reducir la descomposición de α -hidroxiisobutiroamida en acetona y las cantidades de subproductos tales como ésteres α -alcoxiisobutíricos y

derivados de olefina que son productos de deshidratación.

La reacción se lleva a cabo habitualmente a una presión atmosférica o una presión reducida. Además, la reacción puede llevarse a cabo a una presión aplicada si es una condición en la que la amida α -hidroxicarboxílica y el alcohol alifático de las materias primas se evaporan.

La amida α -hidroxicarboxílica tiene un alto punto de ebullición, por ejemplo, la α -hidroxiisobutiroamida tiene un punto de ebullición de 260 °C, y por tanto es más fácil evaporar las materias primas a una presión atmosférica o una presión reducida. Por consiguiente, la presión de reacción es preferiblemente de 1 a 300 kPa, más preferiblemente de 10 a 150 kPa, además preferiblemente de 30 a 120 kPa y de manera particularmente preferible de 30 kPa a una presión atmosférica.

Una velocidad de suministro de las materias primas es, desde el punto de vista de continuar la alta tasa de conversión durante mucho tiempo, preferiblemente de 0,01 a 5 h⁻¹, más preferiblemente de 0,02 a 2 h⁻¹, además preferiblemente de 0,03 a 1 h⁻¹ y de manera particularmente preferible de 0,05 a 0,5 h⁻¹ en cuanto al peso de la amida α -hidroxicarboxílica por unidad de peso del catalizador, es decir, una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basándose en la amida α -hidroxicarboxílica.

De manera similar, la velocidad espacial por hora en peso (WHSV) basándose en el alcohol alifático puede calcularse a partir de la relación de las cantidades de uso de la amida α -hidroxicarboxílica y el alcohol alifático, y es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 100 h⁻¹, más preferiblemente de 0,04 a 40 h⁻¹ y además preferiblemente de 0,10 a 2 h⁻¹.

Un método para separar el éster α -hidroxicarboxílico de los productos obtenidos mediante el método descrito anteriormente no debe limitarse específicamente. Por ejemplo, el amoniaco se elimina junto con el alcohol alifático mediante una operación de destilación ordinaria para obtener el éster α -hidroxicarboxílico y el alcohol alifático sin reaccionar y la amida α -hidroxicarboxílica del fondo de columna de la columna de destilación, y puede aislarse el éster α -hidroxicarboxílico mediante una operación de destilación ordinaria.

Ejemplos

La presente invención se explicará específicamente a continuación con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no debe de ninguna manera limitarse por los ejemplos mostrados a continuación.

Se determinaron los resultados de reacción en los respectivos ejemplos mediante análisis cromatográfico de gases según las siguientes condiciones.

Condiciones analíticas de cromatografía de gases:

Equipo: 6850A (fabricado por Agilent Technologies Inc.)

Columna usada: DB-WAX (fabricada por Agilent Technologies Inc.)

Condiciones analíticas: temperatura de entrada de inyección 200 °C, temperatura del detector 250 °C

Temperatura de columna: tras mantenerse a 50 °C durante 3 minutos, la temperatura se elevó hasta 250 °C a 15 °C/minuto

Detector: detector de conductividad térmica (TCD)

Ejemplo de referencia 1

Preparación del catalizador:

Se moldeó por compresión hidróxido de zirconio "XZO 1501/03" fabricado por MEL Chemicals Inc., y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se secó esto a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio.

Pretratamiento:

Se cargó un tubo de reacción hecho de SUS316 que tenía un diámetro interno de 18 mm $\varnothing$ con 14 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente. Se calentó el tubo de reacción en un horno eléctrico mientras se permitía que fluyera nitrógeno a 40 ml/minuto, y se calentó el catalizador de dióxido de zirconio cargado a 250 °C durante 3 horas y se sometió a pretratamiento.

Reacción:

Dejó de suministrarse nitrógeno tras controlar la temperatura de la capa de catalizador hasta 220 °C, y se permitió que fluyera un líquido de materia prima preparado mezclando α -hidroxiisobutiroamida y metanol en una proporción de 30 partes en masa con respecto a 70 partes en masa a través del tubo de reacción a un caudal de 4,67 g/hora (WHSV basada en α -hidroxiisobutiroamida = 0,1 h⁻¹). La reacción de casi el 100 % en masa de las materias primas avanzó en una fase gaseosa en el tubo de reacción.

Cuando la reacción alcanzó un estado estacionario después de que pasaran aproximadamente 24 horas, se tomaron muestras de los productos en una trampa de hielo y se analizaron por medio de cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 95 % y que la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 88 %. Se continuó la reacción para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida podía mantenerse al 90 % o más durante 992 horas desde el inicio de la reacción. En la tabla 1 se muestran la tasa de conversión y la selectividad después de que pasaran aproximadamente 24 horas y el tiempo durante el cual pudo mantenerse una tasa de conversión del 90 % o más cuando se continuó la reacción (a continuación en el presente documento denominados simplemente los resultados de reacción).

Ejemplos de referencia 2 a 5

Preparación de los catalizadores:

Se moldearon por compresión los catalizadores mostrados en la tabla 1 cada uno fabricado por MEL Chemicals Inc., y se trituraron y se controlaron las materias moldeadas a de 10 a 20 de malla. Se secaron "XZO 1501/10", "XZO 1501/07" y "XZO 882/03" (ejemplos de referencia 2, 3 y 5), que son catalizadores de dióxido de zirconio sometidos a combustión, a 150 °C durante 12 horas o más, y se secó un catalizador no quemado "XZO 632/03" (ejemplo de referencia 4), como fue el caso con el ejemplo de referencia 1, a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla.

MEL Chemicals Inc. ofreció los catalizadores descritos anteriormente como muestras; "XZO 1501/10" es dióxido de zirconio; "XZO 1501/07" es dióxido de zirconio obtenido quemando "XZO 1501/03"; "XZO 882/03" es dióxido de zirconio obtenido quemando hidróxido de zirconio; "XZO 632/03" es dióxido de zirconio obtenido quemando hidróxido de zirconio que es diferente de la serie "XZO 1501" y la serie "XZO 632"; y los catalizadores anteriores son diferentes respectivamente en el área de superficie específica BET, diámetro de partícula, impurezas en cantidades mínimas que comprenden principalmente metales y similares.

Pretratamiento y reacción:

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto porque se usaron diversos catalizadores de dióxido de zirconio preparados anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de referencia 6

Preparación del catalizador:

Se moldeó por compresión hidróxido de zirconio "NN zirconium hydroxide" fabricado por Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se secó esto, como fue el caso con el ejemplo de referencia 1, a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla.

Pretratamiento y reacción:

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó el catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de referencia 7

Preparación del catalizador:

Se trituró hidróxido de zirconio "RSC-HP" fabricado por Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., se controló a de 10 a 20 de malla y se secó a 150 °C durante 3 horas.

Pretratamiento y reacción:

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto

porque se usó el catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

		Tempe- ratura de reacción (°C)	Presión de reacción (kPa)	Catalizador	WHSV basada en amida α - hidroxi- carboxílica (h ⁻¹)	Resultados de reacción		
						Tras 24 horas		Tiempo durante el que pudo mantenerse una tasa de conversión del 90 % o más (h)
						Tasa de conversión (%)	Selectividad (%)	
Ejemplo de referencia	1	220	101,3	XZO 1501/03	0,1	95	88	992
	2	220	101,3	XZO 1501/10	0,1	95	82	624
	3	220	101,3	XZO 1501/07	0,1	95	88	315
	4	220	101,3	XZO 632/03	0,1	95	90	288
	5	220	101,3	XZO 882/03	0,1	91	62	30
	6	220	101,3	NN zirconium hydroxide	0,1	95	86	980
	7	220	101,3	RSC-HP	0,1	62	82	0

Ejemplo de referencia A

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 3, la temperatura (temperatura de reacción) de la capa de catalizador se cambió a 190 °C.

La tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida después de que pasaran aproximadamente 24 horas fue del 37 %, y la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 94 %. Puesto que la presión de vapor de las materias primas no estaba suficientemente garantizada en las condiciones de reacción anteriores, se licuó una parte de los gases de materia prima en el sistema de reacción, y se consideró que esto condujo a una reducción de la tasa de conversión. Los resultados de reacción después de que pasaran aproximadamente 24 horas se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de referencia 8

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia A, se introdujo nitrógeno a 54 ml/minuto junto con las materias primas de modo que las materias primas se evaporaron suficientemente. Los resultados de reacción después de que pasaran aproximadamente 24 horas se muestran en la tabla 2. Puede encontrarse a partir de los resultados obtenidos en el ejemplo de referencia A y ejemplo de referencia 8 que es importante establecer una proporción de presencia de la fase líquida a sustancialmente el 0 % en masa con el fin de obtener la alta tasa de conversión.

Ejemplos de referencia 9 a 12

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 3, se cambió la temperatura (temperatura de reacción) de la capa de catalizador a 200 °C, 230 °C, 240 °C y 250 °C respectivamente. Los resultados de reacción después de que pasaran aproximadamente 24 horas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

		Tempe- ratura de reacción (°C)	Presión de reacción (kPa)	Catalizador	WHSV basada en amida α - hidroxi- carboxílica (h ⁻¹)	Resultados de reacción	
						Tras 24 horas	
						Tasa de conversión (%)	Selectividad (%)
Ejemplo de referencia	A	190	101,3	XZO 1501/07	0,1	37	94

Ejemplo de referencia	8	190	101,3	XZO 1501/07	0,1	95	95
	9	200	101,3	XZO 1501/07	0,1	95	93
	3	220	101,3	XZO 1501/07	0,1	95	88
	10	230	101,3	XZO 1501/07	0,1	95	86
	11	240	101,3	XZO 1501/07	0,1	95	84
	12	250	101,3	XZO 1501/07	0,1	95	76

Ejemplo de referencia 13

- 5 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 1, se cambió la cantidad de uso del catalizador de dióxido de zirconio a 7 g (WHSV basada en α -hidroxiisobutiroamida = $0,2 \text{ h}^{-1}$). Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 1

- 10 Preparación del catalizador:

Se disolvieron 56,3 g de nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 400 g de agua purificada, y luego se calentó la disolución hasta 50°C . Se añadió una disolución acuosa preparada disolviendo 40,6 g de hidrogenofosfato de sodio (Na_2HPO_4) en 400 g de agua purificada a la disolución anterior, y se formó un precipitado blanco. Se separó el precipitado blanco anterior mediante filtración y se lavó con 600 g de agua purificada, y luego se secó a 120°C durante 3 horas, se quemó a 400°C durante 6 horas bajo atmósfera aérea, mediante lo cual se obtuvo un catalizador de fosfato de lantano (LaPO_4). Se trituró esto y se controló hasta un tamaño de 10 a 20 de malla.

Pretratamiento y reacción:

- 20 Se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

- 25 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo comparativo 1, se cambió la temperatura (temperatura de reacción) de la capa de catalizador a 250°C . Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

- 30 Ejemplo comparativo 3

Preparación del catalizador:

- 35 Se disolvieron 4 g de NaH_2PO_4 en 20 g de agua, y se añadieron a lo mismo 6 g de gel de sílice "CARIACTQ-50" (fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd.) y se agitó a 50°C durante 30 minutos. Entonces, se eliminó agua mediante un evaporador, y se secó el residuo a 120°C durante 3 horas y luego se quemó a 500°C durante 6 horas bajo atmósfera aérea para obtener un catalizador en el que se portó NaH_2PO_4 sobre un portador de sílice.

Pretratamiento y reacción:

- 40 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

- 45 Ejemplo comparativo 4

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo comparativo 3, se cambió la temperatura (temperatura de reacción) de la capa de catalizador a 250°C . Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

- 50 Ejemplo comparativo 5

Preparación del catalizador:

- 55 Se moldeó por compresión MgSO_4 (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y luego se quemó la materia moldeada a 500°C durante 6 horas. Se trituró esto y se controló hasta un tamaño de 10 a 20 de malla.

Pretratamiento y reacción:

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

5 Ejemplo comparativo 6

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo de la misma manera, excepto porque en el ejemplo de referencia 1, se usaron 14 g de un catalizador de sílice-titanio "HTG-30705" (fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd.) en lugar de 14 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

10 Ejemplo comparativo 7

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo de la misma manera, excepto porque en el ejemplo de referencia 1, se usaron 14 g de un catalizador de titanio "CS-300S-24" (fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) en lugar de 14 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

15 Ejemplo comparativo 8

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de zeolita "tipo ZSM-5 K⁺" (fabricado por N.E. Chemcat Corporation) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio y porque se cambió la temperatura (temperatura de reacción) de la capa de catalizador a 250 °C. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

20 Ejemplo comparativo 9

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de γ -alúmina "KHS-24" (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

25 Ejemplo comparativo 10

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de óxido de estaño (catalizador obtenido sometiendo "MM-002" fabricado por Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. a moldeo por compresión y controlando el tamaño del mismo a de 10 a 20 de malla) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

30 Ejemplo comparativo 11

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de óxido de magnesio (catalizador obtenido sometiendo "UCM150" fabricado por Ube Material Industries, Ltd. a moldeo por compresión y controlando el tamaño del mismo a de 10 a 20 de malla) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

35 Ejemplo comparativo 12

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de sílice-magnesia "Mizukalife P-1G" (fabricado por Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

40 Ejemplo comparativo 13

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de trióxido de antimonio (catalizador obtenido sometiendo trióxido de antimonio fabricado por Soekawa Chemical Co., Ltd. a moldeo por compresión y controlando el tamaño del mismo a de 10 a 20 de malla) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

45 Ejemplo comparativo 14

Preparación del catalizador:

65 Se amasó un catalizador de zeolita "MCM41" (fabricado por N.E. Chemcat Corporation) con un aglutinante "Ben-gel 11" (fabricado por Nihon Yuki Nendo Co., Ltd.) en una razón en masa de 9:1. Se secó una materia arcillosa obtenida

añadiendo agua a la materia amasada anterior a 150 °C durante 3 horas y luego se quemó a 400 °C durante 3 horas, y se trituró y se controló la materia quemada a de 10 a 20 de malla.

Pretratamiento y reacción:

5 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

10 Ejemplo comparativo 15

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de hidroxiapatita (catalizador obtenido sometiendo hidroxiapatita fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. a molde por compresión y controlando el tamaño de la misma a de 10 a 20 de malla) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 16

20 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 13, se usaron 7 g de un catalizador de óxido de plomo (catalizador obtenido sometiendo óxido de plomo fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. a molde por compresión y controlando el tamaño del mismo a de 10 a 20 de malla) en lugar de 7 g del catalizador de dióxido de zirconio. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

25 Ejemplo comparativo 17

Preparación del catalizador:

30 Se amasó un catalizador de zeolita "HSZ 310NAD" (fabricado por Tosoh Corporation) con el aglutinante "Ben-gel 11" (fabricado por Nihon Yuki Nendo Co., Ltd.) en una razón en masa de 9:1. Se secó una materia arcillosa obtenida añadiendo agua a la materia amasada anterior a 150 °C durante 3 horas y luego se quemó a 400 °C durante 3 horas, y se trituró y se controló la materia quemada a de 10 a 20 de malla.

35 Pretratamiento y reacción:

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

40 Ejemplo comparativo 18

Preparación del catalizador:

45 Se añadieron 6,43 g de NH_4VO_3 a 100 g de agua, y se añadieron a lo mismo 10,40 g de ácido oxálico dihidratado poco a poco para disolver NH_4VO_3 . Se añadió a lo mismo 20 g de gel de sílice "CARIACTQ-50" (fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd.) y se agitó a 50 °C durante 2 horas. Entonces, se eliminó agua mediante un evaporador, y se secó el residuo a 150 °C durante 3 horas y luego se quemó a 400 °C durante 24 horas bajo atmósfera aérea para obtener un catalizador.

50 Pretratamiento y reacción:

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

55 Ejemplo comparativo 19

Preparación del catalizador:

60 Se moldeó por compresión hidróxido de bismuto (fabricado por Soekawa Chemical Co., Ltd.) y se quemó a 400 °C durante 3 horas bajo atmósfera aérea, y luego se trituró el catalizador y se controló hasta un tamaño de 10 a 20 de malla para obtener un catalizador de óxido de bismuto.

65 Pretratamiento y reacción:

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

5 Ejemplo comparativo 20

Preparación del catalizador:

10 Se moldeó por compresión hidróxido de calcio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y se quemó a 500 °C durante 3 horas bajo atmósfera aérea, y luego se trituró el catalizador y se controló hasta un tamaño de 10 a 20 de malla para obtener un catalizador de óxido de calcio.

Pretratamiento y reacción:

15 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

20 Ejemplo comparativo 21

Preparación del catalizador:

25 Se amasó un catalizador de zeolita "HSZ 610NAA" (fabricado por Tosoh Corporation) con el aglutinante "Ben-gel 11" (fabricado por Nihon Yuki Nendo Co., Ltd.) en una razón en masa de 9:1. Se secó una materia arcillosa obtenida añadiendo agua a la materia amasada anterior a 150 °C durante 3 horas y luego se quemó a 400 °C durante 3 horas, y se trituró y se controló la materia quemada a de 10 a 20 de malla.

Pretratamiento y reacción:

30 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

35 Ejemplo comparativo 22

Preparación del catalizador:

40 Se amasó un catalizador de zeolita "tipo Mizukasieives 13X-15P Na⁺" (fabricado por Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.) con el aglutinante "Ben-gel 11" (fabricado por Nihon Yuki Nendo Co., Ltd.) en una razón en masa de 9:1. Se secó una materia arcillosa obtenida añadiendo agua a la materia amasada anterior a 150 °C durante 3 horas y luego se quemó a 400 °C durante 3 horas, y se trituró y se controló la materia quemada a de 10 a 20 de malla.

Pretratamiento y reacción:

45 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

50 Ejemplo comparativo 23

Preparación del catalizador:

55 Se moldeó por compresión hidróxido de zinc (fabricado por Soekawa Chemical Co., Ltd.) y se quemó a 500 °C durante 3 horas bajo atmósfera aérea, y luego se trituró el catalizador y se controló hasta un tamaño de 10 a 20 de malla para obtener un catalizador de óxido de zinc.

Pretratamiento y reacción:

60 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13, excepto porque se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

65 Ejemplo comparativo 24

Preparación del catalizador:

Se añadió rápidamente una disolución acuosa preparada disolviendo 0,33 mol de sulfato de manganeso monohidratado en 215 ml de agua con agitación a 75 °C y luego mezclando la disolución con 0,958 mol de ácido sulfúrico conc. a una disolución acuosa preparada disolviendo 0,398 mol de permanganato de potasio en 220 de agua. Se agitó continuamente la disolución a 70 °C durante 2 horas y se agitó adicionalmente a 90 °C durante 4 horas para madurarla, y luego se añadió rápidamente a lo mismo una disolución mezclada preparada suspendiendo 0,007 mol de óxido de bismuto (III) en 440 ml de agua.

Tras agitarse a temperatura ambiente durante 30 minutos, se filtró el precipitado resultante y se lavó cuatro veces con 2000 ml de agua para obtener una torta de precipitado. Se secó la torta así obtenida a 110 °C durante una noche, se trituró y se controló hasta un tamaño de 10 a 20 de malla para obtener un catalizador de dióxido de manganeso.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 13. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

		Tempe- ratura de reacción (°C)	Presión de reacción (kPa)	Catalizador	WHSV basada en amida α - hidroxi- carboxílica (h ⁻¹)	Resultados de reacción		
						Tras 24 horas		Tiempo durante el que pudo mantenerse una tasa de conversión del 90 % o más (h)
						Tasa de conversión (%)	Selecti- vidad (%)	
Ejemplo de referencia	1	220	101,3	XZO 1501/03	0,1	95	88	992
	13	220	101,3	XZO 1501/03	0,2	95	89	333
Ejemplo comparativo	1	220	101,3	LaPO ₄	0,2	22	25	0
	2	250	101,3	LaPO ₄	0,2	57	21	0
	3	220	101,3	NaH ₂ PO ₄ -SiO ₂	0,2	21	7	0
	4	250	101,3	NaH ₂ PO ₄ -SiO ₂	0,2	28	11	0
	5	220	101,3	MgSO ₄	0,2	12	2	0
	6	220	101,3	TiO-SiO ₂	0,1	90	53	23
	7	220	101,3	TiO ₂	0,1	43	30	0
	8	250	101,3	ZSM-5	0,2	19	54	0
	9	220	101,3	γ -alúmina	0,2	17	48	0
	10	220	101,3	SnO ₂	0,2	36	19	0
	11	220	101,3	MgO	0,2	30	18	0
	12	220	101,3	SiO ₂ -MgO	0,2	28	18	0
	13	220	101,3	Sb ₂ O ₃	0,2	20	14	0
	14	220	101,3	MCM41	0,2	32	14	0
	15	220	101,3	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	0,2	20	12	0
	16	220	101,3	PbO	0,2	22	12	0
	17	220	101,3	HSZ 310NAD	0,2	16	12	0
	18	220	101,3	V ₂ O ₅ -SiO ₂	0,2	19	8	0
	19	220	101,3	Bi ₂ O ₃	0,2	55	6	0
	20	220	101,3	CaO	0,2	76	4	0
	21	220	101,3	HSZ 610NAA	0,2	8	4	0
	22	220	101,3	tipo Mizukasieves 13X-15P Na ⁺	0,2	7	2	0
	23	220	101,3	ZnO	0,2	18	1	0
	24	220	101,3	MnO ₂	0,2	24	1	0

Ejemplo comparativo 25 Reacción en fase líquida (método en el que se usó un catalizador de base de titanio y en el que no se eliminó amoniaco al exterior del sistema)

Preparación del catalizador:

Se disolvieron 65,3 g de α -hidroxiisobutiroamida en 1000 g de isopropanol, y se añadió a lo mismo una disolución

preparada disolviendo 30 g de tetraisopropóxido de titanio en 1000 g de isopropanol. Se eliminó isopropanol de la disolución anterior por medio de un evaporador rotatorio, y se concentró la disolución hasta 840 g y se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de que pasaran 24 horas, se separó un precipitado blanco depositado mediante filtración, se lavó con heptano y luego se secó a vacío para obtener un complejo en el que se coordinó α -hidroxiisobutiroamida con titanio (a continuación en el presente documento denominado $\text{Ti}(\text{HBD})_4$).

Reacción:

Se cargó una autoclave hecha de SUS316 que tenía una capacidad de 20 ml con 5,4 g de α -hidroxiisobutiroamida, 12,6 g de metanol y 0,1 g de $\text{Ti}(\text{HBD})_4$ como catalizador, y se hicieron reaccionar a 200 °C durante 3 horas mientras se agitaba el contenido por medio de un agitador magnético.

Se enfrió el contenido y se analizó mediante cromatografía de gases para hallar que la concentración de α -hidroxiisobutiroamida fue del 21,8 % en masa; la concentración de N-metil- α -hidroxiisobutiroamida fue del 0,3 % en masa; la concentración de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 8,8 % en masa; la concentración de metanol fue del 64,8 % en masa; la concentración de amoniaco fue del 1,2 % en masa; la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida en la reacción anterior fue del 27 %; la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 94 %; y la selectividad de N-metil- α -hidroxiisobutiroamida fue del 3 %.

Ejemplo de referencia B Reacción en fase líquida (método en el que se usó un catalizador de base de titanio y en el que se eliminó amoniaco al exterior del sistema)

Se cargó una autoclave hecha de SUS316 que tenía una capacidad de 300 ml equipada con un condensador de reflujo de tipo camisa y un agitador con 30,0 g de α -hidroxiisobutiroamida, 100 g de metanol y 6,00 g de $\text{Ti}(\text{HBD})_4$ preparado en el ejemplo comparativo 25. Se mantuvo la autoclave a una temperatura de 190 °C y una presión de 3,0 MPa con agitación para llevar a cabo la reacción durante una hora mientras se suministraba gas nitrógeno a un flujo de 87 l/hora y metanol a un flujo de 158 g/hora. En este caso, se hizo circular el aceite de 185 °C a través de la camisa del condensador de reflujo para calentarlo, y se extrajo metanol al exterior del sistema junto con amoniaco a una velocidad de 158 g/hora de modo que no se provocó el reflujo interno.

Tras terminar la reacción, se enfrió el líquido de reacción y se analizó mediante cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 93 %; la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 97 %; y la selectividad de N-metil- α -hidroxiisobutiroamida fue del 3 %.

Por tanto, se ha encontrado que en el método del ejemplo comparativo 25, la tasa de conversión puede mejorarse llevando a cabo la reacción mientras se elimina amoniaco como subproducto al exterior del sistema.

Ejemplo de referencia 14

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 1, la cantidad de uso del catalizador se estableció a 7 g y porque el caudal del líquido de materia prima se cambió a 7,00 g/hora (WHSV basada en α -hidroxiisobutiroamida = 0,3 h⁻¹). Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 15

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se moldeó por compresión hidróxido de zirconio "XZO 1501/03" (fabricado por MEL Chemicals Inc.), y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se añadieron 14,6 g de este hidróxido de zirconio (78 % en masa en cuanto a ZrO_2) a una disolución acuosa preparada disolviendo de antemano 0,377 g de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fuente de elemento añadido) en 20 g de agua, y se agitó la mezcla a 50 °C durante 30 minutos. Entonces, se eliminó agua por medio de un evaporador, y se secó el residuo a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio que contiene un elemento de zirconio (Zr).

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 16

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Y = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,487 g de $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ para añadir itrio (Y) al catalizador.

5 Pretratamiento y reacción:

10 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 17

15 Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:La = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,611 g de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ para añadir lantano (La) al catalizador.

20 Pretratamiento y reacción:

25 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 18

Preparación del catalizador: método de impregnación

30 Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Co = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,410 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para añadir cobalto (Co) al catalizador.

35 Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

40 Ejemplo 19

Preparación del catalizador: método de impregnación

45 Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Mn = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,346 g de $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ para añadir manganeso (Mn) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

50 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 20

55 Preparación del catalizador: método de impregnación

60 Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Ni = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,351 g de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ para añadir níquel (Ni) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

65 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 21

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Yb = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,608 g de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para añadir iterbio (Yb) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 22

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Al = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,529 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para añadir aluminio (Al) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 23

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:B = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,087 g de H_3BO_3 para añadir boro (B) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 24

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Cu = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,281 g de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para añadir cobre (Cu) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 25

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Ce = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,612 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para añadir cerio (Ce) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

- 5 Ejemplo de referencia 26
- Preparación del catalizador: método de impregnación
- 10 Se moldeó por compresión hidróxido de zirconio "XZO 1501/03" fabricado por MEL Chemicals Inc., y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se añadieron 14,6 g de este hidróxido de zirconio (78 % en masa en cuanto a ZrO_2) a una disolución acuosa preparada disolviendo de antemano 0,367 g de $Bi(OH)_3$ (fuente de elemento añadido) en 20 g de agua por 1 ml de ácido nítrico 1 N, y se agitó la mezcla a 50 °C durante 30 minutos. Entonces, se eliminó agua por medio de un evaporador, y se secó el residuo a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio que contenía un elemento de bismuto (Bi).

Pretratamiento y reacción:

- 20 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador $Zr:Bi = 98,5:1,5$) preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 27

- 25 Preparación del catalizador: método de impregnación
- Se moldeó por compresión hidróxido de zirconio "XZO 1501/03" fabricado por MEL Chemicals Inc., y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se añadieron 14,6 g de este hidróxido de zirconio (78 % en masa en cuanto a ZrO_2) a una disolución preparada disolviendo de antemano 0,401 g de $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (fuente de elemento añadido) en 20 ml de isopropanol, y se agitó la mezcla a 50 °C durante 30 minutos. Entonces, se añadió a lo mismo 1 ml de agua, y se eliminó isopropanol por medio de un evaporador. Se secó el residuo a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio que contenía un elemento de titanio (Ti).

Pretratamiento y reacción:

- Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador $Zr:Ti = 98,5:1,5$) preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 28

- 45 Preparación del catalizador: método de impregnación
- Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador $Zr:Mg = 98,5:1,5$) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,362 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para añadir magnesio (Mg) al catalizador.

- 50 Pretratamiento y reacción:
- Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

- 55 Ejemplo de referencia 29

Preparación del catalizador: método de impregnación

- 60 Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador $Zr:Zn = 98,5:1,5$) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,419 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para añadir zinc (Zn) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

- 65 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y

la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 30

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Ca = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,333 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para añadir calcio (Ca) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 31

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Fe = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,570 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para añadir (Fe) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 32

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Pb = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,467 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para añadir plomo (Pb) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 33

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se moldeó por compresión hidróxido de zirconio "XZO 1501/03" fabricado por MEL Chemicals Inc., y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se añadieron 14,6 g de este hidróxido de zirconio (78 % en masa en cuanto a ZrO_2) a una disolución acuosa preparada disolviendo de antemano 0,334 g de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fuente de elemento añadido) en 20 g de agua por 1 ml de ácido nítrico 1 N, y se agitó la mezcla a 50 °C durante 30 minutos. Entonces, se eliminó agua por medio de un evaporador, y se secó el residuo a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio que contenía un elemento de estaño (Sn).

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Sn = 98,5:1,5) preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 34

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Te = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,324 g de H_6TeO_6 para añadir telurio (Te) al catalizador.

5 Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 35

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Cs = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,275 g de CsNO_3 para añadir cesio (Cs) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 36

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se moldeó por compresión hidróxido de zirconio "XZO 1501/03" fabricado por MEL Chemicals Inc., y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se añadieron 14,6 g de este hidróxido de zirconio (78 % en masa en cuanto a ZrO_2) a una disolución acuosa preparada disolviendo de antemano 0,165 g de NH_4VO_3 (fuente de elemento añadido) en 20 g de agua por 0,267 g de ácido oxálico dihidratado, y se agitó la mezcla a 50 °C durante 30 minutos. Entonces, se eliminó agua por medio de un evaporador, y se secó el residuo a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio que contiene un elemento de vanadio (V).

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 14 g del catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:V = 98,5:1,5) preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 37

Preparación del catalizador: método de impregnación

Se preparó un catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Cr = 98,5:1,5) de la misma manera que en el ejemplo de referencia 15, excepto porque se cambió la fuente de elemento añadido a 0,564 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para añadir cromo (Cr) al catalizador.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 38

Preparación del catalizador:

Se disolvieron 100 g de oxinitrato de zirconio dihidratado fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. en 800 ml de agua, y se añadió a lo mismo 1 ml de ácido nítrico 1 N. Se añadió a lo mismo una disolución acuosa de amoniaco al 25 % hasta que el pH de la disolución anterior alcanzó 8 para formar precipitado blanco. Se dejó en reposo el precipitado durante una noche y se sedimentó, y se sometió a decantación, luego se filtró y se lavó con 600 ml de agua. Tras secarse a 150 °C durante 3 horas, se quemó esto a 400 °C durante 3 horas, se trituró y luego

se controló a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio.

Pretratamiento y reacción:

- 5 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente mediante un método de precipitación para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Ejemplo de referencia 39

10

Preparación del catalizador: método de coprecipitación

- 15 Se disolvieron 100 g de oxinitrato de zirconio dihidratado y 8,53 g de nitrato de lantano hexahidratado fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. en 800 ml de agua, y se añadió a lo mismo 1 ml de ácido nítrico 1 N. Se añadió a lo mismo una disolución acuosa de amoníaco al 25 % hasta que el pH de la disolución anterior alcanzó 8 para formar un precipitado blanco. Se dejó en reposo el precipitado durante una noche y se sedimentó, y se sometió a decantación, luego se filtró y se lavó con 600 ml de agua. Tras secarse a 150 °C durante 3 horas, se quemó esto a 400 °C durante 3 horas, se trituró y luego se controló a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio que contiene un elemento de lantano (La).

20

Pretratamiento y reacción:

- 25 Se usaron 7 g del catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:La = 98:2) preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 14. Los resultados de reacción se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

		Tempe- ratura de reacción (°C)	Presión de reacción (kPa)	Catalizador	WHSV basada en amida α- hidroxi- carboxílica (h ⁻¹)	Resultados de reacción		
						Tras 24 horas		Tiempo durante el que pudo mantenerse una tasa de conversión del 90 % o más (h)
						Tasa de conversión (%)	Selecti- vidad (%)	
Ejemplo	14*	220	101,3	XZO 1501/03	0,3	94	89	120
	15*	220	101,3	XZO 1501/03 (Zr)	0,3	94	85	120
	16	220	101,3	XZO 1501/03 (Y)	0,3	95	90	804
	17	220	101,3	XZO 1501/03 (La)	0,3	95	88	720
	18	220	101,3	XZO 1501/03 (Co)	0,3	95	87	671
	19	220	101,3	XZO 1501/03 (Mn)	0,3	94	87	660
	20	220	101,3	XZO 1501/03 (Ni)	0,3	95	89	622
	21	220	101,3	XZO 1501/03 (Yb)	0,3	95	89	456
	22	220	101,3	XZO 1501/03 (Al)	0,3	94	90	454
	23	220	101,3	XZO 1501/03 (B)	0,3	95	87	420
	24*	220	101,3	XZO 1501/03 (Cu)	0,3	95	88	336
	25*	220	101,3	XZO 1501/03 (Ce)	0,3	94	89	335
	26*	220	101,3	XZO 1501/03 (Bi)	0,3	94	87	297
	27*	220	101,3	XZO 1501/03 (Ti)	0,3	95	88	224
	28*	220	101,3	XZO 1501/03	0,3	94	91	190

				(Mg)				
--	--	--	--	------	--	--	--	--

* Ejemplo de referencia

Tabla 5

5

		Tempe- ratura de reacción (°C)	Presión de reacción (kPa)	Catalizador	WHSV basada en amida α - hidroxi- carboxilica (h ⁻¹)	Resultados de reacción		
						Tras 24 horas		Tiempo durante el que pudo mantenerse una tasa de conversión del 90 % o más (h)
						Tasa de conversión (%)	Selecti- vidad (%)	
Ejemplo de referencia	29	220	101,3	XZO 1501/03 (Zn)	0,3	94	91	169
	30	220	101,3	XZO 1501/03 (Ca)	0,3	95	89	153
	31	220	101,3	XZO 1501/03 (Fe)	0,3	94	91	144
	32	220	101,3	XZO 1501/03 (Pb)	0,3	94	90	122
	33	220	101,3	XZO 1501/03 (Sn)	0,3	94	89	106
	34	220	101,3	XZO 1501/03 (Te)	0,3	94	88	74
	35	220	101,3	XZO 1501/03 (Cs)	0,3	94	89	46
	36	220	101,3	XZO 1501/03 (V)	0,3	92	89	35
	37	220	101,3	XZO 1501/03 (Cr)	0,3	92	90	35
	38	220	101,3	Dióxido de zirconio obtenido mediante método de precipitación	0,3	75	87	0
	39	220	101,3	Dióxido de zirconio obtenido mediante método de precipitación	0,3	94	87	167

Ejemplo 40

10 Se preparó el catalizador a una temperatura de combustión que se cambió a 500 °C en el ejemplo 16, y se llevaron a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones, excepto porque la cantidad de uso del catalizador se cambió a 4,2 g (WHSV basada en α -hidroxiisobutiroamida = 0,5 h⁻¹) y porque la temperatura de reacción se cambió a 210 °C.

15 Cuando la reacción alcanzó un estado estacionario después de que pasaran aproximadamente 24 horas, se tomaron muestras de los productos en una trampa de hielo y se analizaron por medio de cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 95 % y que la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 92 %. Se continuó la reacción para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida podía mantenerse al 90 % o más durante 216 horas desde el inicio de la reacción.

20 Ejemplo 41

25 El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo 40, se controló la razón de contenido (razón molar) de itrio (Y) en el catalizador de modo que fue Zr:Y = 94:6. Se analizó el catalizador así obtenido por medio de un equipo analítico de rayos X fluorescente "SEA2010" (fabricado por SEICO Electronics Industrial Co., Ltd.) para hallar que la razón de intensidad (Y/Zr) obtenida fue de 0,074.

Quando la reacción alcanzó un estado estacionario después de que pasaran aproximadamente 24 horas, se tomaron muestras de los productos en una trampa de hielo y se analizaron por medio de cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 94 % y que la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 92 %. Se continuó la reacción para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida podía mantenerse al 90 % o más durante 360 horas desde el inicio de la reacción.

Ejemplo 42

Preparación del catalizador:

Se añadieron 500 g de agua a 30,6 g de hidróxido de zirconio "XZO 1501/03" fabricado por MEL Chemicals Inc. para preparar una suspensión, y se calentó a de 50 a 60 °C con agitación. Se añadió a lo mismo una disolución acuosa preparada disolviendo de antemano 3,9 g de $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ en 100 g de agua y calentada a 50 °C y se agitó a de 50 a 60 °C durante 1 hora. La cantidad de adición anterior corresponde a Zr:Y = 94:6 que es la razón de contenido (razón molar) de itrio (Y) en el catalizador. Se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente y luego se controló a pH 8,0 mediante una disolución acuosa de amoníaco al 25 %, y se agitó adicionalmente durante 30 minutos y se dejó en reposo durante aproximadamente 16 horas para precipitar hidróxido de zirconio. Se eliminó el sobrenadante, y se añadieron 300 g de agua a lo mismo. Se agitó de nuevo la mezcla durante 30 minutos en un estado de suspensión y se dejó en reposo durante aproximadamente 3 horas para precipitar hidróxido de zirconio, y se lavó el precipitado con agua tras eliminar el sobrenadante. Se secó un precipitado de hidróxido de zirconio obtenido llevando a cabo una vez más el mismo lavado con agua y luego eliminado el sobrenadante mediante calentamiento gradual hasta 150 °C en 72 horas en una secadora. Se moldeó esto por compresión, y se trituró y se controló la materia moldeada a de 10 a 20 de malla. Se secó esto a 150 °C durante 3 horas, luego se quemó a 400 °C durante 3 horas y se controló de nuevo a de 10 a 20 de malla para preparar un catalizador de dióxido de zirconio. Se analizó el catalizador así obtenido por medio del equipo analítico de rayos X fluorescente "SEA2010" (fabricado por SEICO Electronics Industrial Co., Ltd.) para hallar que la razón de intensidad (Y/Zr) obtenida fue de 0,069 y que fue casi el mismo valor que el del catalizador preparado en el ejemplo 40.

Pretratamiento y reacción:

Se usaron 4,2 g del catalizador de dióxido de zirconio (razón molar en el catalizador Zr:Y = 94:6) preparado anteriormente para llevar a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones que en el ejemplo 40.

Quando la reacción alcanzó un estado estacionario después de que pasaran aproximadamente 24 horas, se tomaron muestras de los productos en una trampa de hielo y se analizaron por medio de cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 94 % y que la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 92 %. Se continuó la reacción para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida podía mantenerse al 90 % o más durante 793 horas desde el inicio de la reacción.

Ejemplo 43

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo 42, la razón de contenido (razón molar) de itrio (Y) en el catalizador se controló de modo que fue Zr:Y = 96:4.

Quando la reacción alcanzó un estado estacionario después de que pasaran aproximadamente 24 horas, se tomaron muestras de los productos en una trampa de hielo y se analizaron por medio de cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 94 % y que la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 91 %. Se continuó la reacción para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida podía mantenerse al 90 % o más durante 699 horas desde el inicio de la reacción.

Ejemplo 44

El pretratamiento y la reacción se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo 42, la razón de contenido (razón molar) de itrio (Y) en el catalizador se controló de modo que fue Zr:Y = 91:9.

Quando la reacción alcanzó un estado estacionario después de que pasaran aproximadamente 24 horas, se tomaron muestras de los productos en una trampa de hielo y se analizaron por medio de cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 94 % y que la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 93 %. Se continuó la reacción para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida podía mantenerse al 90 % o más durante 194 horas desde el inicio de la reacción.

Ejemplo 45

Preparación del catalizador:

Se preparó un catalizador en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo 42, se aumentaron las cantidades de los reactivos y el agua usados hasta 13 veces respectivamente.

Pretratamiento:

Se cargó un tubo de reacción hecho de SUS316 que tenía un diámetro interno de 28 mm $\varnothing$ con 200 g del catalizador de dióxido de zirconio preparado anteriormente. Se calentó el tubo de reacción mediante un aceite de transferencia de calor mientras se permitía que fluyera nitrógeno a 100 ml/minuto, y se calentó el catalizador de dióxido de zirconio cargado a 80 °C. Tras detener el suministro de nitrógeno, se permitió que pasara metanol a través del tubo de reacción a 190 g/hora, y después de que saliera metanol desde una salida del tubo de reacción, se calentó el catalizador hasta 210 °C.

Reacción:

Tras detener el suministro de metanol, se permitió que fluyera un líquido de materia prima preparado mezclando α -hidroxiisobutiroamida y metanol en una proporción de 30 partes en masa con respecto a 70 partes en masa a través del tubo de reacción a un caudal de 200 g/hora (WHSV basada en α -hidroxiisobutiroamida = 0,3 h⁻¹) mientras se controlaba la temperatura de la capa de catalizador a 210 °C.

Cuando la reacción alcanzó un estado estacionario después de que pasaran 29 horas, se enfriaron los productos con agua, se tomaron muestras y se analizaron por medio de cromatografía de gases para hallar que la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 94 % y que la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 91 %. Se continuó la reacción para hallar que después de que pasaran 143 horas, la tasa de conversión de α -hidroxiisobutiroamida fue del 94 % y la selectividad de α -hidroxiisobutirato de metilo fue del 94 %. Además, se disolvió en agua el líquido de reacción enfriado con agua y se determinó cuantitativamente en cuanto a un ion amonio por medio de un equipo electroforético capilar "G1600A" (fabricado por Agilent Technologies Inc.) para hallar que la selectividad de amoniaco basada en α -hidroxiisobutiroamida fue del 94 %.

Refinamiento mediante destilación:

Se suministró el gas de reacción después de que pasaran 143 horas desde que empezara la reacción descrita anteriormente a una fase intermedia de una columna de destilación obtenida llenando un tubo de vidrio que tenía un diámetro interno de 28 mm con 500 mm de empaquetaduras MacMahon de 6 mm como material de relleno irregular y se destiló de manera continua. Se controlaron las condiciones hasta una temperatura de la parte superior de la columna de 60 a 62 °C y una temperatura de líquido de la parte inferior de la columna de 75 a 85 °C mientras se mantenía la razón de reflujo a aproximadamente 3, y se extrajo un destilado a 99 g/hora y un producto residual a 100 g/hora.

La composición del producto residual (líquido de la parte inferior de la columna) fue metanol/ α -hidroxiisobutirato de metilo/ α -hidroxiisobutiroamida = 30/65/4 (razón en masa). La razón en masa de una cantidad de retención del líquido de la parte inferior con respecto a la cantidad de producto residual por hora fue de 1. La cantidad de amoniaco en el producto residual fue de 111 ppm, y la cantidad de α -hidroxiisobutirato de metilo contenido en metanol destilado fue de 150 ppm.

Se aisló α -hidroxiisobutirato de metilo a partir del producto residual anterior y se refinó mediante una operación de destilación convencional.

Ejemplo de referencia 46

Se llevaron a cabo el pretratamiento y la reacción en las mismas condiciones, excepto porque en el ejemplo de referencia 3, se cambiaron las materias primas de modo que se suministró una disolución mezclada que comprendía 10 partes en masa de lactoamida y 90 partes en masa de metanol a 8,8 g/hora y porque se llevaron a cabo a una temperatura (temperatura de reacción) de 230 °C en la capa de catalizador.

Los resultados de reacción después de que pasaran aproximadamente 24 horas fueron que la tasa de conversión de lactoamida fue del 90 % y que la selectividad de lactato de metilo fue del 85 %.

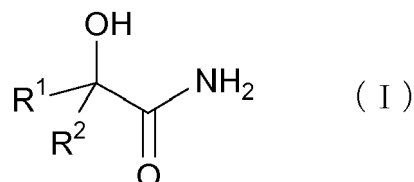
Aplicabilidad industrial

Los ésteres α -hidroxicarboxílicos obtenidos mediante el procedimiento de producción de la presente invención son compuestos importantes usados para diversas aplicaciones industriales, y en el caso de, por ejemplo, ésteres lácticos, se usan como disolventes de alto punto de ebullición y, además de eso, se usan como materias primas para aditivos alimenticios, perfumes, medicamentos y productos químicos agrícolas y polímeros biodegradables. En particular, se usan ésteres α -hidroxiisobutíricos como materias primas para disolventes y medicamentos y productos químicos agrícolas y, además de eso, se usan también para la síntesis de ésteres metacrílicos, particularmente, metacrilato de metilo y también se usan como materias primas sintéticas para α -aminoácidos mediante aminólisis.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico caracterizado por someter amida α -hidroxicarboxílica y alcohol alifático a una reacción en fase gaseosa en presencia de un catalizador de dióxido de zirconio, en el que el catalizador de dióxido de zirconio contiene al menos un elemento seleccionado de boro (B), aluminio (Al), manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), itrio (Y), lantano (La) e iterbio (Yb).

2. El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según la reivindicación 1, en el que la amida α -hidroxicarboxílica se representa por la siguiente fórmula (I):



(en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos), y el alcohol alifático se representa por R^3OH (en la que R^3 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que forman anillos).

3. El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según la reivindicación 1 o 2, en el que la amida α -hidroxicarboxílica es lactoamida o α -hidroxiisobutiroamida.
4. El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el alcohol alifático es metanol o etanol.
5. El procedimiento de producción de éster α -hidroxicarboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura de reacción es de 150 a 270 °C, y la presión de reacción es de 1 a 300 kPa.