

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 968**

51 Int. Cl.:

C07C 67/343 (2006.01)

C07C 51/353 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2013 PCT/GB2013/050062**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13104924**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2013 E 13700591 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2802552**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ésteres o ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y un catalizador para el mismo**

30 Prioridad:

13.01.2012 GB 201200551

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

16.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YORK, IAN ANDREW y
ZIEMIAN, SABINA**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 675 968 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

Procedimiento para la producción de ésteres o ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y un catalizador para el mismo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ésteres o ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, particularmente ésteres o ácidos carboxílicos α,β insaturados, más particularmente ésteres o ácidos acrílicos tales como ácidos (alk)acrílicos o (alk)acrilatos de alquilo particularmente ácido (met)acrílico o (met)acrilatos de alquilo tales como metacrilato de metilo mediante la condensación de ésteres o
10 ácidos carboxílicos con formaldehído o una fuente de los mismos tal como dimetoximetano en presencia de catalizadores, en particular, mediante la condensación de ácido propiónico o ésteres alquílicos del mismo con formaldehído o una fuente del mismo en presencia de un sistema de catalizador de este tipo. La invención es, por tanto, particularmente relevante para la producción de ácido metacrílico (MAA) y metacrilato de metilo (MMA).

15 Tal como se mencionó anteriormente, tales ésteres o ácidos insaturados pueden producirse mediante la reacción de un éster o ácido carboxílico y ésteres o ácidos carboxílicos adecuados son ácidos (o éster) alcanóicos de fórmula $R^3 - CH_2 - COOR^4$, en donde R^3 y R^4 son cada uno, independientemente, un sustituyente adecuado conocido en la técnica de compuestos acrílicos tales como hidrógeno o un grupo alquilo, especialmente un grupo alquilo inferior que contiene, por ejemplo, 1-4 átomos de carbono. Por tanto, por ejemplo, puede producirse ácido metacrílico o ésteres
20 alquílicos del mismo, especialmente metacrilato de metilo, mediante la reacción catalítica de ácido propiónico, o el correspondiente éster alquílico, por ejemplo propionato de metilo, con formaldehído como fuente de metileno según la secuencia de reacción 1.

25 $R^3 - CH_2 - COOR^4 + HCHO \text{ ----- } > R^3 - CH(CH_2OH) - COOR^4$ y $R^3 - CH(CH_2OH) - COOR^4 \text{ ----- } > R^3 - C(:CH_2) - COOR^4 + H_2O$ Secuencia 1

Un ejemplo de secuencia de reacción 1 es la secuencia de reacción 2

30 $CH_3 - CH_2 - COOR^4 + HCHO \text{ ----- } > CH_3 - CH(CH_2OH) - COOR^4$ $CH_3 - CH(CH_2OH) - COOR^4 \text{ ----- } > CH_3 - C(:CH_2) - COOR^4 + H_2O$ Secuencia 2

Una secuencia de reacción adicional es una que usa un acetal

35 $R^3 - CH_2 - COOR^4 + R'OCH_2OR'' \text{ ----- } > R^3 - C(:CH_2) - COOR^4 + R'OH + R''OH$ Secuencia 3

Un ejemplo teórico de secuencia de reacción 3 es la secuencia de reacción 4 que usa dimetoximetano

$CH_3 - CH_2 - COOR^4 + CH_3OCH_2OCH_3 \text{ ----- } > CH_3 - C(:CH_2) - COOR^4 + 2 CH_3OH$ Secuencia 4

40 El uso de dimetoximetano, por tanto, proporciona teóricamente un sistema anhidro que evita la dificultad de la posterior separación de agua y/o posterior hidrólisis de producto. Además, el uso de dimetoximetano evita el uso de formaldehído libre pero, no obstante, actúa en un sentido general como fuente de formaldehído. La ausencia de agua y formaldehído libre podría simplificar enormemente la separación de MMA de la corriente de producto.

45 Sin embargo, en la práctica, la secuencia 4 es problemática porque el metanol se deshidrata en dimetil éter y agua. Además, el dimetoximetano se descompone en condiciones catalíticas en dimetil éter y formaldehído. Cualquier agua formada en estas reacciones puede hidrolizar la materia prima o producto de éster a su correspondiente ácido, lo cual puede ser indeseable.

50 El documento US4560790 describe la producción de ésteres y ácidos carboxílicos α,β insaturados mediante la condensación de metilal(dimetoximetano) con un éster o ácido carboxílico usando un catalizador de fórmula general $M^1/M^2/P/O$ en la que M^1 es un metal del grupo IIIb, preferiblemente aluminio, y M^2 es un metal del grupo IVb, preferiblemente silicio.

55 Tal como se mencionó anteriormente, un método de producción conocido para MMA es la conversión catalítica de propionato de metilo (MEP) en MMA usando formaldehído. Un catalizador conocido para esto es un catalizador de cesio sobre un soporte, por ejemplo, sílice.

60 El documento WO201200139 se refiere a un método de producción de este tipo de ésteres o ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados poniendo en contacto formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster o ácido carboxílico en presencia de un catalizador y opcionalmente en presencia de un alcohol, comprendiendo el catalizador un óxido de metal nitrurado.

65 El documento US4118588 da a conocer la producción de metacrilato de metilo y ácido metacrílico haciendo reaccionar ácido propiónico o propionato de metilo con dimetoximetano en presencia de catalizadores basándose en los fosfatos y/o silicatos de magnesio, calcio, aluminio, zirconio, torio y/o titanio y también en presencia de 0 a

0,5 moles de agua por mol del acetal. Los fosfatos preferidos son aluminio, zirconio, torio y titanio. Los catalizadores incluyen generalmente un modificador de óxido para mejorar la actividad catalítica. No se ejemplifica fosfato de magnesio y no se ejemplifica fosfato de calcio solo pero se proporciona un ejemplo con un modificador de óxido. Los resultados son malos en comparación con los demás fosfatos, particularmente aluminio.

5 Se conoce a partir del documento GB865379 que los fosfatos de metal del grupo II, en particular fosfatos de bario, pueden existir en forma cristalográfica de cristales rómbicos y cúbicos y que estos son activos para catalizar la producción de ácido acrílico o ésteres alquílicos inferiores a partir de ácido cloropropiónico mediante deshidrocloración en fase de vapor catalítica directa.

10 Los presentes inventores han descubierto ahora que los fosfatos de bario forman cristales de tipo placa u hoja cuando existen como ortofosfato de bario, hidrogenofosfato de bario o pirofosfato de bario.

15 Los inventores actuales han encontrado también que estos hábitos de cristal de placa/hoja de fosfato de bario proporcionan un alto nivel de selectividad en la condensación de fuentes de metileno tales como formaldehído con un ácido carboxílico o éster alquílico tal como propionato de metilo.

20 Por tanto, sorprendentemente, se ha encontrado ahora que fosfatos de metal de bario que tienen cristales en forma de placa u hoja son catalizadores notablemente eficaces para la producción de ésteres o ácidos carboxílicos α,β etilénicamente insaturados mediante condensación del correspondiente éster o ácido con una fuente de metileno tal como formaldehído o dimetoximetano proporcionando alta selectividad y baja producción de dimetil éter (DME). En particular, los catalizadores son particularmente adecuados para la producción de ésteres carboxílicos α,β etilénicamente insaturados porque producen poco agua en tales reacciones evitando, por tanto, reacciones secundarias indeseables.

25 Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona un método de producción de un éster o ácido carboxílico α,β etilénicamente insaturado, que comprende las etapas de poner en contacto formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster o ácido carboxílico en presencia de un catalizador y opcionalmente en presencia de un alcohol, en el que el catalizador comprende cristales de fosfato de bario en forma de hoja o placa, o una fuente adecuada de los mismos y en el que el fosfato se selecciona de ortofosfato (PO_4^{3-}).

30 Mediante el término "una fuente adecuada del mismo" en relación con los cristales de fosfato quiere decirse que los cristales pueden formarse *in situ* a partir de la fuente de fosfato en condiciones de reacción. Por cristales de tipo/en forma de hoja o placa se entiende generalmente un hábito de tipo placa/hoja.

35 Un catalizador particularmente preferido es ortofosfato de bario (PO_4^{3-}) que forma cristales de tipo hoja o placa.

40 Preferiblemente, el catalizador es al menos el 50% p/p de fosfato de bario, más preferiblemente, al menos el 70% de fosfato de bario, lo más preferiblemente, al menos el 80% de fosfato de bario. El fosfato de bario tiene preferiblemente una fracción de fosfato de bario cristalino significativa pero también puede incluir un resto de material amorfo. Los hábitos cristalinos conocidos de los fosfatos de bario son de tipo varilla/aguja o de tipo placa/hoja. Los inventores han descubierto sorprendentemente que fosfatos de bario cristalinos con al menos algunos cristales de tipo placa/hoja tienen sorprendentemente alta selectividad de producto con el éster o ácido carboxílico α,β etilénicamente insaturado en la presente invención, particularmente con respecto al hábito de cristal de tipo varilla/aguja alternativo.

50 El hábito de cristal del fosfato de bario puede determinarse mediante técnicas conocidas para los expertos en la técnica, por ejemplo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) o microscopía electrónica de barrido (SEM). Preferiblemente, los cristales de tipo placa/hoja son, en promedio, el hábito de cristal dominante numéricamente en el fosfato. De tipo placa/hoja incluye al menos los hábitos descritos como de cuchilla, laminares o tabulares pero como se prefieren placas más anchas, abarcan más normalmente, laminar o tabular, y como también se prefieren placas más finas abarcan lo más normalmente un hábito laminar. Preferiblemente, los cristales de tipo placa/hoja son, en promedio, el hábito de cristal dominante por cantidad de área de imagen de TEM promedio cubierta en el fosfato. Por dominante quiere decirse que el hábito cristalino es el mayor grupo de cristales. Sin embargo, no es necesario para el hábito de tipo placa/hoja sea el hábito de cristal dominante para que la invención sea eficaz. Incluso un fosfato de bario con una minoría de los cristales en el hábito de tipo placa u hoja aún será eficaz como catalizador. Por consiguiente, los cristales de fosfato de bario que tienen el hábito de tipo placa u hoja o fuente adecuada de los mismos sólo han de estar presentes o hacerse presentes a un nivel que es eficaz para catalizar la reacción con suficiente selectividad tal como las selectividades establecidas a continuación.

60 Preferiblemente, la selectividad de la reacción con éster o ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un producto de éster o ácido carboxílico α,β etilénicamente insaturado, especialmente un producto de ácido (alk)acrílico o (alk)acrilato de alquilo es de al menos el 40% en moles, más preferiblemente, al menos el 60% en moles, lo más preferiblemente, al menos el 70% en moles, especialmente, al menos el 80 o el 90% en moles, más especialmente, el 94% en moles.

65

Ventajosamente, los inventores han encontrado que el hábito de tipo placa/hoja de fosfatos de bario puede lograr una selectividad de hasta por encima del 95% en moles y puede mantenerse preferiblemente al menos por encima del 90% en moles.

5 Las selectividades típicas tal como se establecieron anteriormente están en el intervalo del 45-100% en moles, más preferiblemente, del 65-100% en moles, lo más preferiblemente, del 75-100% en moles, especialmente, del 85 ó 90-100% en moles. El % en moles puede determinarse mediante cromatografía de gases. Selectividad basándose en el % en moles se refiere a un producto total convertido a partir del éster o ácido carboxílico de partida. Por ejemplo, si 10 100 g propionato de metilo reaccionan para producir 90 g de propionato de metilo y 10 g de producto derivado de propionato del cual 9 g son metacrilato de metilo, entonces la reacción es el 90% selectiva para metacrilato de metilo en peso que puede convertirse en selectividad en % en moles usando los pesos moleculares relevantes para determinar los moles propionato de metilo convertidos en producto y los moles de metacrilato de metilo producidos y calculando el % en moles de metacrilato de metilo a partir de los mismos. De manera similar, puede llevarse a cabo 15 el mismo análisis para otros componentes tales como ácido metacrílico. Un dispositivo de cromatografía de gases adecuado es un Shimadzu GC GC2010, equipado con una columna RTX1701 (proporcionada por Thames Restek UK Ltd) y un detector de ionización de llama (FID).

20 Las composiciones de alimentación de reactor y muestras del flujo condensado que sale del reactor catalítico pueden analizarse todas mediante cromatografía de gases. Un dispositivo adecuado es el Shimadzu GC detallado anteriormente. Para cada análisis, el cromatógrafo resultante puede procesarse usando el software "GC Solutions" de Shimadzu para obtener áreas de pico para componentes individuales. Los factores de respuesta de FID para los componentes individuales obtenidos usando patrones se aplican para convertir las áreas de pico, en primer lugar en % en peso, y después en % en moles, de material detectable en la muestra.

25 Puede medirse el contenido en agua en el producto de la reacción catalítica mediante una titulación de Karl-Fischer (Mettler Toledo DL38, con una sonda DM143-SC, medio de trabajo Hydranal K y Composite K).

30 Preferiblemente, los cristales en forma de placa están en una disposición lo suficientemente abierta para proporcionar acceso a sus superficies para efectuar suficiente catálisis. En una masa solidificada de cristales el área superficial de los cristales de tipo placa disponible para la catálisis puede reducirse, reduciendo por tanto, aunque no eliminando, la eficacia catalítica. Por consiguiente, los cristales de fosfato de bario de la invención están preferiblemente, no aglomerados o no solidificados sustancialmente.

35 Preferiblemente, al menos el 10% mol/mol del fosfato de bario total en el catalizador está en forma cristalina, más preferiblemente, al menos el 30% mol/mol, lo más preferiblemente, al menos el 50% mol/mol. Normalmente, puede estimarse el material amorfo (o fracción de fase cristalina) basándose en resultados de XRD a partir de la ecuación:

$$X_c = (1 - \sqrt{I_{112/300}}) / I_{1300}$$

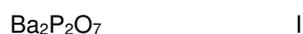
40 en donde 1300 es la intensidad del pico de difracción (3 0 0) y $\sqrt{I_{112/300}}$ es la intensidad del hueco entre los picos de difracción (1 1 2) y (3 0 0); X_c es el grado de cristalinidad.

45 Generalmente, el tamaño de cristal promedio (el tamaño en la mayor dimensión) de los cristales de fosfato de bario está en el intervalo de 0,002-50 μm . En particular, las placas tienen generalmente, en promedio, un grosor de 0,002-2 μm , más normalmente, un grosor de 0,01-1,0 μm , lo más preferiblemente, de 0,05-0,5 μm y una longitud de 0,002-20 μm , más preferiblemente, de 0,1-10 μm , lo más preferiblemente, de 0,5-2 μm y tienen preferiblemente las razones de aspecto definidas en el presente documento. Por consiguiente, en este contexto, la forma de los cristales de la invención puede denominarse microplacas.

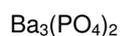
50 Ventajosamente, el uso de catalizadores de fosfato de bario en el procedimiento de la invención también da como resultado sorprendentemente bajos niveles de dimetil éter en la corriente de producto ya se base el componente formaldehídico de la composición de alimentación de reactor vaporizada en formaldehído o dimetoximetano.

55 También se ha encontrado que el catalizador de la invención mantiene su eficacia cuando la capa de superficie de los cristales varía alrededor de la razón molar de Ba:P óptima para el ortofosfato, es decir 1,5. Por razón de superficie en el presente documento se hace referencia a la razón tal como se determina mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

60 La fórmula general de pirofosfato de bario según la invención puede proporcionarse como fórmula I



65 La fórmula general de ortofosfato de bario según la invención puede proporcionarse como fórmula II



La fórmula general de hidrogenofosfato de bario según la invención puede proporcionarse como fórmula III



- 5 Tal como se apreciará, la razón molar de Ba:P en fosfato de bario puro puede variar, por ejemplo, alrededor de la razón óptima de 3:2 para ortofosfato de bario o 1:1 para el pirofosfato o hidrogenofosfato. Es posible que la razón molar de Ba:P en los cristales de fosfato de bario en forma de hoja o placa varíe entre 0,5-2,0 pero los intervalos de Ba:P de superficie típicos para el ortofosfato son 1,0-1,8, especialmente, 1,1-1,7, más especialmente, 1,2-1,6 tal como se determina mediante XPS mientras que las razones molares de Ba:P a granel varían entre 1,1-1,5, más normalmente, 1,2-1,4, tal como se determina mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). Por otro lado, los intervalos de Ba:P de superficie típicos para el pirofosfato e hidrogenofosfato son 0,6-1,4, especialmente, 0,7-1,3, más especialmente, 0,8-1,25 tal como se determina mediante XPS mientras que las razones molares de Ba:P a granel varían entre 0,6-1,1, más normalmente, 0,8-1,0 tal como se determina mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). Un instrumento adecuado para determinar las razones de Ba:P de superficie mediante XPS es un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X "Axis Ultra" de Kratos. Un instrumento adecuado para determinar las razones de Ba:P a granel mediante XRF es un dispositivo X-Supreme 8000 de Oxford Instruments que se basa en mediciones de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF).
- 10
- 15
- 20 Variar las razones de Ba:P en los cristales finales puede lograrse variando las razones de Ba:P precursoras y/o en el caso de un método de producción en húmedo, el pH de la disolución y/o las temperaturas de la disolución.
- Generalmente, la producción de los cristales en forma de tipo placa u hoja de la invención se logra mediante métodos adecuados conocidos por el experto en la técnica tal como se expuso anteriormente.
- 25
- Un método de producción preferido para la producción de cristales de ortofosfato de bario de tipo placa según la invención usa un método en húmedo sencillo de combinar hidróxido, cloruro o nitrato de bario e hidrogenofosfato de diamonio como precursores de bario y fósforo respectivamente en disolución acuosa para formar un precipitado.
- 30
- La agitación continua puede mantener el producto en suspensión. Tras el envejecimiento, el producto se seca preferiblemente a de 100 a 140°C y se calcina a 200-600°C, más preferiblemente 300-500°C, lo más preferiblemente 350-450°C.
- 35
- La temperatura de disolución de síntesis en húmedo del catalizador en los métodos anteriores u otros puede ser de desde 0 - 150°C, normalmente, desde 25-130°C, más normalmente, desde 70-110°C.
- Normalmente, el pH de síntesis de catalizador en los métodos anteriores u otros adecuados puede ser de desde 7-14, más normalmente, desde 9-13,5, lo más normalmente, desde 10-13,2.
- 40
- Todavía, las técnicas adicionales incluyen termólisis, en un horno a >500°C. Para la preparación mediante termólisis, se calienta una mezcla física de compuestos de bario y fósforo térmicamente inestables (por ejemplo nitrato de bario, hidróxido de bario, carbonato de bario, hidrogenofosfato de diamonio, ácido fosfórico) en un flujo de aire a temperaturas desde 500-2000°C.
- 45
- El hábito cristalino del ortofosfato de bario puede determinarse mediante TEM o XRD. Preferiblemente, se determina mediante inspección de TEM y opcionalmente se confirma mediante XRD. La ausencia o presencia de cristalinidad se determina preferiblemente mediante XRD. Un instrumento adecuado para análisis de XRD es el difractómetro Bruker D5000 D6 de Siemens. Un instrumento adecuado para el análisis de TEM es un microscopio electrónico de transmisión CM12 de Philips.
- 50
- El ortofosfato de bario cristalino tiene picos de XRD característicos en el ángulo 2 Theta: 28,0, 31,9, 38,5 y 47,1. El pirofosfato de bario cristalino tiene picos de XRD característicos a 24,9, 27,2, 31,9, 42,4 y 46,8.
- 55
- Según un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un sistema de catalizador que comprende un catalizador de fosfato de bario cristalino en el que el fosfato de bario está en forma de cristales con forma de hoja o placa, o una fuente adecuada de los mismos y en el que el fosfato se selecciona de ortofosfato (PO_4^{3-}).
- El sistema de catalizador según el segundo aspecto de la presente invención, que tiene opcionalmente un soporte de catalizador.
- 60
- Ventajosamente, los cristales con forma de tipo hoja/placa proporcionan una selectividad sorprendentemente alta para un producto de éster o ácido etilénicamente insaturado en una reacción catalizada según el primer aspecto de la presente invención.
- 65
- La referencia a un cristal de fosfatos de bario en forma de tipo hoja o placa es evidente para el experto en la técnica pero, en caso de duda, puede tomarse para indicarse un cristal con crecimiento preferente en dos dimensiones clave

(el eje z y el eje y) y un crecimiento sustancialmente menor en una tercera dimensión (el eje x). Más específicamente, un cristal en forma de tipo hoja/placa tiene una longitud, una anchura y un grosor. Los ejes z e y pueden definirse indistintamente como la longitud y anchura. El eje x puede definirse como el grosor. La razón de anchura con respecto a longitud puede no ser igual. Alternativamente, la razón de anchura:longitud puede ser sustancialmente igual, por ejemplo, puede ser de entre 1:4 y 4:1, más normalmente entre 1:3 y 3:1, lo más normalmente, entre 1:2 y 2:1, especialmente, 2:3 y 3:2 y lo más especialmente entre 3:4 y 4:3. En cualquier caso, la longitud y anchura siempre serán mucho mayores que el grosor; en el que una razón de aspecto de la longitud y/o anchura (ejes z e y):grosor (eje x) >5, normalmente, >10, más normalmente, >20, especialmente, > 40.

La forma de tipo hoja/placa tal como se define en la presente invención pretende cubrir cualquier cristal que tenga las dimensiones anteriores y, por tanto, tenga el aspecto macroscópica o microscópicamente de estar en un hábito plano fino con similitud a una placa o una hoja. Por tanto, la forma de tipo placa u hoja incluye cualquiera de las formas de cristal conocidas que pueden tener un aspecto de tipo placa u hoja. Sin embargo, se cree que una estructura y forma de cristal particular del fosfato de bario de la invención puede hacer que produzca el hábito cristalino característico de la invención y que la presencia de este hábito sea indicadora de una estructura y forma de cristal particular. Para evitar dudas, hábito en el presente documento significa el aspecto exterior de un cristal. En este sentido, se apreciará que no todos los cristales estarán perfectamente formados y que, en cualquier caso, es probable que los cristales se aglomeren. No obstante, el hábito de cristal debe poder distinguirse todavía mediante una inspección sencilla, mediante TEM o SEM, por ejemplo.

Opcionalmente, el rendimiento catalítico y/o el nivel de cristales de tipo placa/hoja puede modificarse mediante cambios aplicados a las condiciones de síntesis de catalizador tales como pH, temperatura, presión, razón de Ba:P y a través de dopaje con otros elementos, especialmente metales.

El pH y la temperatura de la reacción de síntesis de cristales se han señalado anteriormente. La presión de reacción tampoco es crítica y el catalizador puede prepararse a presión reducida o alta. Normalmente, sin embargo, el catalizador se sintetiza a o alrededor de la presión atmosférica.

Pueden estar presentes elementos de dopaje adecuados en el catalizador a un nivel de hasta el 20% en moles del metal M. Cationes metálicos de dopaje adecuados son Cs, K, Rb, Na, Li, Zn, Ti, Si, Ln, Ce, Eu, Mg, Pb, Cd, Ag, Co, Cu, Ni, Sn, Ge, Hf y Zr. Los dopantes preferidos son metales alcalinos del grupo I y metales alcalinotérreos del grupo II de la lista anterior, más preferiblemente, metales del grupo I, especialmente Cs.

De manera adecuada el elemento de dopaje no está presente en el catalizador por encima del nivel del 50% en moles del metal.

Los cationes de dopaje pueden reemplazar al bario en las fórmulas anteriores.

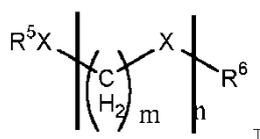
Pueden estar presentes aniones de dopaje adecuados a un nivel de hasta el 20% en moles de fosfato. Aniones de dopaje adecuados son cloruro y fluoruro. Puede suponerse que estos reemplazan parcialmente al fosfato o fósforo en las fórmulas en el presente documento según sea adecuado.

Preferiblemente, el reactante de éster o ácido carboxílico de la presente invención es de fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$ en la que R^4 es o bien hidrógeno o bien un grupo alquilo y R^3 es o bien hidrógeno o bien un grupo alquilo o arilo.

Formaldehído y fuentes del mismo

Mediante el término “una fuente adecuada del mismo” en relación con formaldehído del primer aspecto de la presente invención quiere decirse que el formaldehído libre puede formarse o bien *in situ* a partir de la fuente en condiciones de reacción o bien que la fuente puede actuar como equivalente de formaldehído libre en condiciones de reacción, por ejemplo, puede formar el mismo producto intermedio reactivo que el formaldehído de modo que tiene lugar la reacción equivalente.

Una fuente adecuada de formaldehído puede ser un compuesto de fórmula I



en la que R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de hidrocarburos C_1-C_{12} o H, X es O, n es un número entero de desde 1 hasta 100 y m es 1.

Preferiblemente, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de alquilo, alqueno o arilo C_1-C_{12} , tal como se define en el presente documento o H, más preferiblemente, alquilo C_1-C_{10} o H, lo más preferiblemente, alquilo C_1-C_6 o H,

especialmente, metilo o H. Preferiblemente, n es un número entero desde 1 hasta 10, más preferiblemente de 1 a 5, especialmente, 1-3.

Sin embargo, pueden usarse otras fuentes de formaldehído incluyendo trioxano.

5 Por tanto, una fuente adecuada de formaldehído incluye cualquier composición en equilibrio que puede proporcionar una fuente de formaldehído. Los ejemplos de tal incluyen pero no limitan a, dimetoximetano, trioxano, polioximetilenos $R^1-O-(CH_2-O)_i-R^2$ en la que R^1 y/o R^2 son grupos alquilo o hidrógeno, i = de 1 a 100, paraformaldehído, formalina (formaldehído, metanol, agua) y otras composiciones en equilibrio tales como una
10 mezcla de formaldehído, metanol y propionato de metilo.

Normalmente, los polioximetilenos son formales o hemiformales superiores de formaldehído y metanol $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ ("formal-i") o $CH_3-O-(CH_2-O)_i-H$ ("hemiformal-i"), en el que i = de 1 a 100, preferiblemente, 1-5, especialmente 1-3, u otros polioximetilenos con al menos un grupo terminal distinto de metilo. Por tanto, la fuente de formaldehído
15 también puede ser un polioximetileno de fórmula $R^{31}-O-(CH_2-O)_i-R^{32}$, en la que R^{31} y R^{32} pueden ser grupos iguales o diferentes y al menos uno se selecciona de un grupo alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo R^{31} = isobutilo y R^{32} = metilo.

Preferiblemente, la fuente de formaldehído adecuada se selecciona de dimetoximetano, hemiformales superiores de formaldehído y metanol, $CH_3-O-(CH_2-O)_i-H$ en donde i = 2, formalina o una mezcla que comprende formaldehído,
20 metanol y propionato de metilo.

Es particularmente ventajoso que pueda usarse dimetoximetano como fuente de formaldehído en la presente invención. Ventajosamente, esto proporciona la posibilidad de hacer reaccionar dimetoximetano con propionato de metilo para formar MMA y metanol sin la producción de agua. Esto proporciona un sistema potencialmente anhídrido,
25 es decir, un sistema con reducción de reacciones secundarias con agua y requisitos de separación que uno que usa otras fuentes de formaldehído que contienen o generan agua. Además, el dimetoximetano es estable, al contrario que otras fuentes de formaldehído que requieren agua y metanol que después han de considerarse en una posterior reacción y separación de producto. Una ventaja adicional de la presente invención es el bajo nivel de descomposición en la presente invención de dimetoximetano en dimetil éter y formaldehído.

Preferiblemente, mediante el término formalina quiere decirse una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la razón del 25 al 65%:del 0,01 al 25%:del 25 al 70% en peso. Más preferiblemente, mediante el término formalina quiere decirse una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la razón del 30 al 60%:del 0,03 al 20%:del 35 al 60% en peso. Lo más preferiblemente, mediante el término formalina quiere decirse una mezcla de formaldehído:metanol:agua en
35 la razón del 35 al 55%:del 0,05 al 18%:del 42 al 53% en peso.

Preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos del 5% agua en peso. Más preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos del 1% de agua en peso. Lo más preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol
40 y propionato de metilo contiene del 0,1 al 0,5% de agua en peso.

Preferiblemente, el éster o ácido etilénicamente insaturado producido mediante el procedimiento de la invención se selecciona de ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo; más preferiblemente, es un éster etilénicamente insaturado, lo más preferiblemente, metacrilato de metilo.
45

El procedimiento de la invención es particularmente adecuado para la producción de ácidos acrílico, alcacrílico, 2-butenoico, ciclohexenoico, maleico, itacónico y fumárico y sus ésteres alquílicos, y también lactonas sustituidas con metileno. Los ácidos alcacrílicos adecuados y sus ésteres son ácido (alk C_{0-8})acrílico o (alk C_{0-8})acrilatos de alquilo, normalmente a partir de la reacción del ácido alcanóico correspondiente o éster del mismo con una fuente de metileno tal como formaldehído en presencia del catalizador, preferiblemente la producción de ácido metacrílico o especialmente metacrilato de metilo (MMA) a partir de ácido propanoico o propionato de metilo respectivamente. Las lactonas sustituidas con metileno adecuadas incluyen 2-metilenvalerolactona y 2-metilnbutirolactona a partir de valerolactona y butirolactona respectivamente.
50

55 La reacción de la presente invención puede ser una reacción discontinua o continua.

El término "alquilo" cuando se usa en el presente documento, significa, a menos que se especifique lo contrario, alquilo C_1 a C_{12} e incluye grupos metilo, etilo, etenilo, propilo, propenilo, butilo, butenilo, pentilo, pentenilo, hexilo, hexenilo y heptilo, preferiblemente, los grupos alquilo se seleccionan de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, más preferiblemente, metilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, ser cíclicos, acíclicos o parte cíclicos/acíclicos, estar no sustituidos, sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-NR^{23}R^{24}$, $-C(O)NR^{25}R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)NR^{27}R^{28}$, arilo sustituido o no sustituido o Het sustituido o no sustituido, en los que R^{19} a R^{30} en este caso y generalmente en el presente documento representan cada uno independientemente hidrógeno, halo, arilo sustituido o no sustituido o alquilo sustituido o no sustituido, o, en el caso de R^{21} , halo, nitro, ciano y amino y/o pueden estar interrumpidos por uno o
65

más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, los grupos alquilo están no sustituidos, preferiblemente, son lineales y preferiblemente, saturados.

- 5 El término "alquenilo" debe entenderse como "alquilo" anteriormente excepto porque al menos un enlace carbono-carbono en el mismo está insaturado y, por consiguiente, el término se refiere a grupos alquenilo C_2 a C_{12} .

El término "alk" o similares debe, en ausencia de información de lo contrario, tomarse que es según la definición anterior de "alquilo" excepto porque "alk C_0 " significa no sustituido con un alquilo.

- 10 El término "arilo" cuando se usa en el presente documento incluye grupos pseudoaromáticos o aromáticos carbocíclicos de cinco a diez miembros, preferiblemente de cinco a ocho miembros, tales como aniones fenilo, ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, cuyos grupos pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo sustituido o no sustituido, alquilo (grupo que puede por sí mismo estar sustituido o no sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), Het (grupo que puede por sí mismo estar sustituido o no sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ o $C(S)NR^{27}R^{28}$ en los que R^{19} a R^{30} representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo sustituido o no sustituido (grupo alquilo que puede por sí mismo estar sustituido o no sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), o, en el caso de R^{21} , halo, nitro, ciano o amino.

El término "halo" cuando se usa en el presente documento significa un grupo cloro, bromo, yodo o fluoro, preferiblemente, cloro o fluoro.

- 25 El término "Het", cuando se usa en el presente documento, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, anillos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y anillos que contienen ninguno, uno o más dobles enlaces o puede ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o completamente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento puede estar sustituido o no sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (grupo alquilo que puede por sí mismo estar sustituido o no sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ o $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ en los que R^{19} a R^{30} representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo sustituido o no sustituido (grupo alquilo que puede por sí mismo estar sustituido o no sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) o, en el caso de R^{21} , halo, nitro, amino o ciano. El término "Het" incluye, por tanto, grupos tales como azetidínilo, pirrolidínilo, imidazolilo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolínilo, pirimidínilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidínilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede estar en un átomo de carbono del anillo de Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

- 40 Los grupos "Het" también pueden estar en forma de un N óxido.

Alcoholes opcionales adecuados para su uso en la reacción catalizada de la presente invención pueden seleccionarse de: un alcohol C_1 - C_{30} , incluyendo alcoholes arílicos, que pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, SR^{29} o $C(O)SR^{30}$ tal como se define en el presente documento. Alcoholes muy preferidos son alcoholes C_1 - C_8 tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, isobutanol, alcohol t-butílico, fenol, n-butanol y alcohol clorocaprílico, especialmente, metanol. Aunque los monoalcoholes son los más preferidos, también pueden usarse poli-alcoholes, preferiblemente, seleccionados de di-octaoles tales como dioles, trioles, tetraoles y azúcares. Normalmente, tales polialcoholes se seleccionan de 1, 2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4 butanotriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,2,6 trihidroxihexano, pentaeritrol, 1,1,1-tri(hidroximetil)etano, manosa, sorbasa, galactosa y otros azúcares. Los azúcares preferidos incluyen sacarosa, fructosa y glucosa. Alcoholes especialmente preferidos son metanol y etanol. El alcohol más preferido es metanol.

- 55 La cantidad de alcohol no es crítica. Generalmente, se usan cantidades en exceso de la cantidad de sustrato que va a esterificarse. Por tanto, el alcohol puede actuar también como disolvente de reacción, aunque, si se desea, también pueden usarse disolventes diferentes o adicionales.

- 60 Las condiciones típicas de temperatura y presión en el procedimiento del primer aspecto de la invención están entre $100^\circ C$ y $400^\circ C$, más preferiblemente, $200^\circ C$ y $375^\circ C$, lo más preferiblemente, $300^\circ C$ y $360^\circ C$; entre 0,001 MPa y 1 MPa, más preferiblemente, 0,03 MPa y 0,5 MPa, lo más preferiblemente, entre 0,03 MPa y 0,3 MPa. Los tiempos de residencia típicos para los reactantes en presencia del catalizador están entre 0,1 y 300 s, más preferiblemente, 1-100 s, lo más preferiblemente, 2-50 s, especialmente, 3-30 s.

- 65 Ventajosamente, se ha encontrado que el uso del catalizador de la presente invención produce niveles notablemente bajos de productos secundarios no deseados en la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con

un éster o ácido carboxílico para producir un éster o ácido carboxílico etilénicamente insaturado. En particular, se producen niveles notablemente bajos de dimetil éter (DME) en comparación con catalizadores convencionales tales como fosfato de aluminio. Además, los catalizadores proporcionan selectividad y actividad excelentes.

5 La cantidad de catalizador usado en el procedimiento de la presente invención no es necesariamente crítica y se determinará mediante las funcionalidades del procedimiento en el que se emplea. Sin embargo, la cantidad de catalizador se elegirá generalmente para efectuar la selectividad y el rendimiento óptimos. No obstante, el experto en la técnica apreciará que la cantidad mínima de catalizador debe ser suficiente para lograr contacto de la superficie del catalizador eficaz de los reactantes durante el tiempo de contacto. Además, el experto en la técnica apreciará que no habría realmente un límite superior en la cantidad de catalizador en relación con los reactantes pero que, en la práctica, esto puede regirse de nuevo por el tiempo de contacto requerido y/o consideraciones económicas.

15 La cantidad relativa de reactivos en el procedimiento de la invención puede variar dentro de amplios límites pero generalmente la razón molar de formaldehído o fuente adecuada del mismo con respecto al éster o ácido carboxílico está dentro del intervalo de 20:1 a 1:20, más preferiblemente, de 5:1 a 1:15. La razón más preferida dependerá de la forma del formaldehído y la capacidad del catalizador para liberar formaldehído de las especies formaldehídicas. Por tanto, las sustancias formaldehídicas muy reactivas en las que uno o ambos de R^{31} y R^{32} en $R^{31}O-(CH_2-O)_iR^{32}$ son H requieren razones relativamente bajas, normalmente, en este caso, la razón molar de formaldehído o fuente adecuada del mismo con respecto al éster o ácido carboxílico está dentro del intervalo de 1:1 a 1:9. Cuando ni R^{31} ni R^{32} son H, como por ejemplo en $CH_3O-CH_2-OCH_3$, o en trióxano, razones mayores son las más preferidas, normalmente, de 3:1 a 1:3.

25 Tal como se mencionó anteriormente, debido a la fuente de formaldehído, también puede estar presente agua en la mezcla de reacción. Según la fuente de formaldehído, puede ser necesario eliminar algo o toda el agua de la misma antes de la catálisis. Mantener niveles de agua menores que en la fuente de formaldehído puede ser ventajoso para la eficacia catalítica y/o posterior purificación de los productos. Se prefiere agua a menos del 10% en moles en el reactor, más preferiblemente, menos del 5% en moles, lo más preferiblemente, menos del 2% en moles.

30 La razón molar de alcohol con respecto al ácido o éster está normalmente dentro del intervalo de 20:1 a 1:20, preferiblemente de 10:1 a 1:10, lo más preferiblemente de 5:1 a 1:5, por ejemplo 1:1. Sin embargo, la razón más preferida dependerá de la cantidad de agua alimentada al catalizador en los reactantes más la cantidad producida por la reacción, de modo que la razón molar preferida del alcohol con respecto al agua total en la reacción será de al menos 1:1 y más preferiblemente al menos 3:1.

35 Los reactivos pueden alimentarse al reactor independientemente o tras mezclado previo y el procedimiento de reacción puede ser continuo o discontinuo. Preferiblemente, sin embargo, se usa un procedimiento continuo.

40 Normalmente, la reacción en el método de la invención tiene lugar en la fase gaseosa. Por consiguiente, se requiere generalmente equipo de condensación adecuado para condensar la corriente de producto después de que la reacción haya tenido lugar. De manera similar, puede usarse un vaporizador para llevar los reactantes hasta la temperatura antes del lecho de catalizador. Preferiblemente el vaporizador actúa a una temperatura dentro de +/- 150°C de las condiciones de reacción, más preferiblemente dentro de +/-100°C, lo más preferiblemente dentro de +/- 75°C de las condiciones de reacción.

45 Preferiblemente, el fosfato de bario ya sea cristalino o forme de otro modo el 50 - 100% en peso del catalizador, más preferiblemente, el 55-100% en peso, lo más preferiblemente, el 60-100% en peso, especialmente, el 70-100% en peso, más especialmente, el 75-100% en peso, lo más especialmente, el 80-100% en peso del catalizador. El resto del catalizador está compuesto por impurezas, aglutinantes o materiales inertes. Generalmente, el fosfato de bario forma aproximadamente el 80-90% del catalizador. Incluido en la definición de fosfato de bario cristalino está fosfato de bario deficiente en metal o deficiente en fosfato que tiene las razones de Ba:P y el hábito definidos en el presente documento.

50 Cuando se usa aglutinante en la presente invención, puede formar hasta el 50% en peso del catalizador. Alternativamente, el aglutinante puede usarse junto con un soporte de catalizador para unir el catalizador al soporte. En el último acaso, el aglutinante no forma parte del catalizador como tal.

60 Los expertos en la técnica conocerán aglutinantes adecuados para el catalizador de la presente invención. Los ejemplos no limitativos de aglutinantes adecuados incluyen sílice (incluyendo sílice coloidal), sílice-alúmina, tal como sílice-alúmina convencional, alúmina recubierta con sílice y sílice recubierta con alúmina, y alúmina, tal como (pseudo)boehmita, gibbsita, titania, alúmina recubierta con titania, zirconia, arcillas catiónicas o arcillas aniónicas tales como saponita, bentonita, caolín, sepiolita o hidrotalcita o mezclas de los mismos. Aglutinantes preferidos son sílice, alúmina y zirconia o mezclas de los mismos.

65 Las partículas de fosfato de bario pueden incrustarse en el aglutinante o viceversa. Generalmente, cuando se usan como parte del catalizador, el aglutinante funciona como un adhesivo para mantener las partículas juntas.

Preferiblemente, las partículas se distribuyen homogéneamente dentro del aglutinante o viceversa. La presencia del aglutinante conduce generalmente a un aumento de la resistencia mecánica del catalizador final.

El área superficial promedio típica del catalizador de fosfato de bario está en el intervalo de $0,1 - 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, más preferiblemente, $1 - 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, lo más preferiblemente, $1 - 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ tal como se mide mediante el método de múltiples puntos B.E.T. usando un analizador de área superficial y porosidad TriStar 3000 de Micromeritics. El material de referencia usado para comprobar el rendimiento del instrumento es un polvo de negro de carbono proporcionado por Micromeritics con un área superficial de $30,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$), número de pieza 004-16833-00.

El tamaño de partícula promedio típico de las partículas de catalizador está en el intervalo de $0,01 - 50 \mu\text{m}$, más preferiblemente, $0,05 - 20 \mu\text{m}$, lo más preferiblemente, $0,1 - 5 \mu\text{m}$ tal como se mide mediante un instrumento Zetasizer Nano S de Malvern usando dispersión de la luz dinámica y usando normas del NIST.

Si el material es poroso, es preferiblemente mesoporos con un tamaño de poro promedio de entre 2 y 50 nm. El tamaño de poro puede determinarse mediante porosimetría de intrusión de mercurio usando normas del NIST.

El volumen de poro promedio de las partículas de catalizador puede ser de menos de $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ pero está generalmente en el intervalo de $0,01 - 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ tal como se mide mediante adsorción de nitrógeno. Sin embargo, los catalizadores microporosos son los más preferidos porque pueden inhibir el movimiento de reactivos a través del catalizador y un volumen de poro más preferido está entre $0,02 - 1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ tal como se mide mediante el método de múltiples puntos BET usando adsorción de nitrógeno según la norma ISO 15901-2:2006. Se usa el analizador de área superficial y porosidad TriStar de Micromeritics para determinar el volumen de poro como en el caso de mediciones del área superficial y se emplean las mismas normas.

En el caso de un catalizador no soportado, el fosfato de bario puede usarse directamente en forma de partículas de catalizador que o bien fluyen libremente o bien están junto con un aglutinante adecuado para crear un sólido de la forma y/o tamaño deseados. Las partículas puede ser de cualquier tamaño adecuado y, por tanto, también en forma de polvo, gránulos o perlas o bien con o bien sin aglutinante. Normalmente, el catalizador se usa en forma de un lecho fijo y con este fin pueden usarse solos o en un soporte y en el último caso, puede incluir un aglutinante catalítico adecuado para unirlos al soporte.

Tal como se mencionó anteriormente, el catalizador puede usarse sobre un soporte. En este caso, el catalizador de fosfato de bario puede formar un recubrimiento de superficie adecuado sobre un soporte adecuado para un catalizador.

Para los fines de la presente invención, el soporte no forma parte del catalizador.

Los fosfatos de bario de la presente invención o bien no están soportados o bien están soportados sobre un soporte adecuado, por ejemplo, alúmina, sílice, nitruro de silicio, carburo de silicio, sílice coloidal, titanía, zirconia o fosfato de aluminio.

El experto en la técnica entenderá que puede añadirse un catalizador de la invención a un soporte mediante cualquier medio adecuado. El catalizador puede fijarse, preferiblemente mediante calcinación, sobre un soporte adecuado tras la deposición del compuesto sobre el soporte usando una sal adecuada en un disolvente adecuado y posterior secado del soporte de superficie recubierta. Alternativamente, el catalizador o los precursores de sal de catalizador adecuados pueden precipitarse conjuntamente con el soporte o precursores de soporte adecuados tales como un sol de sílice de un disolvente adecuado. Preferiblemente, se usa un soporte de óxido, más preferiblemente, un soporte de óxido tal como se menciona en el presente documento.

También es posible usar el catalizador de la presente invención en una mezcla o adición con otro catalizador según la presente invención o, de otro modo, con o sin un aglutinante adecuado.

Generalmente, el fosfato de bario de la presente invención es una molécula neutra y, por tanto, los aniones de fosfato e hidrogenofosfato o pirofosfato cargados negativamente y cualquier otro elemento no metálico equilibran los iones de bario cargados positivamente presentes.

El compuesto de fosfato de bario puede estar soportado sobre un soporte adecuado tal como sílice, nitruro de silicio, carburo de silicio, sílice coloidal, alúmina, titanía o fosfato de aluminio. El soporte puede ser o no un soporte dopado con metal alcalino. Si el soporte está dopado con metal alcalino, el agente de dopaje de metal alcalino puede seleccionarse de uno o más de cesio, potasio, sodio o litio, preferiblemente, cesio o potasio, más preferiblemente, cesio. Alternativamente, el fosfato de bario puede doparse por sí mismo con uno cualquiera o más de los metales de dopaje mencionados anteriormente.

Preferiblemente, cuando se usa un soporte diferente para el catalizador del primer o segundo aspecto, la razón en peso de catalizador:soporte está en el intervalo de 10:1 a 1:50, más preferiblemente, de 1:1 a 1:20, lo más

preferiblemente, de 2:3 a 1:10.

Ahora se describirán realizaciones de la invención con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitativos y por medio de ilustración solamente en los que:

- 5 la figura 1 muestra una imagen de SEM de los cristales del ejemplo 1 a escala micrométrica;
 la figura 2 muestra una imagen de SEM de los cristales del ejemplo 1 a escala micrométrica;
 10 la figura 3 muestra una imagen de TEM de los cristales del ejemplo 1 a escala micrométrica;
 la figura 4 muestra una imagen de TEM de los cristales del ejemplo 1 a escala nanométrica;
 la figura 5 muestra una imagen de TEM de los cristales del ejemplo 2 a escala micrométrica;
 15 la figura 6 muestra una imagen de TEM de los cristales del ejemplo 2 a escala nanométrica;
 la figura 7 muestra una imagen de TEM de los cristales del ejemplo comparativo 3 a escala nanométrica;
 20 la figura 8 muestra una imagen de TEM de los cristales del ejemplo comparativo 4 a escala nanométrica; y
 la figura 9 muestra una imagen de SEM de los cristales del ejemplo comparativo 5 a escala micrométrica;

Parte experimental

25 Métodos analíticos

Parte experimental de XRD

- 30 Se prepararon las muestras como muestras de capa fina de polvo comprimido seco montadas sobre discos de cristal de silicio individuales. Se usaron los instrumentos y ajustes siguientes.

Instrumento	Difractómetro Bruker D5000 D6 de Siemens
Tubo de rayos X	Cu LFF
Radiación	Ca K α
Voltaje del generador	40 kV
Corriente del generador	40 mA
Geometría de difracción	Reflexión Bragg Brentano
Rendija de divergencia variable-longitud irradiada	de 12 mm
Rendija antidifusora variable-longitud irradiada	de 12 mm
Rendija de recepción	0,2 mm
Rendija Soller primaria	2,3 $^{\circ}$
Detector Si/Li de energía dispersiva (monocromación)	
Monocromador	Detector (K α)
Tamaño de la etapa	0,02 $^{\circ}$
Tiempo por etapa	3 segundos ("Sr ₂ P ₂ O ₇ pH7_1,67" = 6 segundos)
Ángulo de inicio de barrido	1,5
Ángulo de fin de barrido	90
Formato de la muestra	A granel
Carga de la muestra	Polvo comprimido sobre discos de silicio
Rotación de la muestra	Sí
Temperatura	Ambiental

- 35 La salida de datos está en forma de un difractograma, que muestra la intensidad de reflexión (cuentas por segundo) frente a ángulo 2 θ° . Se lleva a cabo la identificación de la fase cristalina mediante comparación con los difractogramas de ICDD de referencia (anteriormente JCPDS). Se realiza análisis de ensanchamiento de pico o intensidad de pico para cuantificar los parámetros morfológicos para una fase cristalina.

Parte experimental de XRF

5 Se molieron y se tamizaron muestras de polvo para lograr un tamaño de partícula <100 µm (malla). Se compactó de manera ligera aproximadamente 1 gramo de polvo en una copa de muestra primaria con una base de transmisión de película fina. Se mantuvo la copa primaria dentro del instrumento mediante una copa de seguridad secundaria también con una base de transmisión de película fina. Se usaron los siguientes instrumentos y condiciones.

Instrumento	X-Supreme 8000 (EDXRF) de Oxford Instruments
Fuente de rayos X	Tungsteno
Energía de la fuente	6 keV
Corriente del tubo	10 µA
Gas de purga de cámara	Helio
Detector	Detector proporcional por deriva de silicio (SDD)
Base de copa primaria	Película Poly4 (4 µm de grosor)
Base de copa secundaria	Película Poly4 (4 µm de grosor)
Rotación de la muestra	Sí
Temperatura	Ambiental
Barridos de repetición	3

10 Se registraron las intensidades de fluorescencia de Ba Kα y P Kα (cuentas por segundo). Se convirtió la razón de intensidades de pico para dar una razón de Ba:P para el material, usando una escala de calibración obtenida a partir de las señales de Ba Kα y P Kα para materiales de referencia estequiométricos.

Parte experimental de XPS

15 Se colocó una microespátula de la muestra de polvo sobre un fragmento de cinta libre de silicona unida al portamuestras del instrumento, y se aplanó suavemente el polvo suelto con la punta de la microespátula. Se usaron los instrumentos y ajustes siguientes.

Instrumento	espectrómetro fotoelectrónico de rayos X "Axis Ultra" de Kratos
Fuente de rayos X	Al Kα
Monocromador	Sí
Energía de paso-	160 eV (barrido de inspección), 40 eV y 10 eV (barrido de alta resolución)
Tamaño del punto	Área elíptica, ~300 µm x ~700 µm.
Barridos de repetición	2

20 Se usó espectroscopía electrónica establecida para métodos de análisis químico (ESCA) para la cualificación de la composición de superficie mediante porcentaje atómico elemental. La profundidad de señal para materiales de óxido fue de aproximadamente 3-5 nm, y el límite de detección fue de aproximadamente 1 átomo en 1000 (es decir el 0,1% de átomos, o 1000 ppm). Se calcularon inicialmente las razones de Ba:P a partir de los porcentajes atómicos experimentales, y se corrigieron posteriormente para determinar la presencia de especies carbonosas en la superficie.

Parte experimental de TEM

30 Se suspendieron muestras de polvo de los materiales en agua y se aplicaron gotitas a rejillas de cobre que portaban películas de soporte de carbono Lacey. Tras secar, se examinaron éstas en un TEM CM12 de Philips a un voltaje de aceleración de 120 kV.

35 Se recogieron patrones de difracción de electrones y micrografías a aumentos/longitudes de tubo coincidentes. Se analizaron las regiones seleccionadas usando el sistema asociado NORAN Vantage EDX. Se registró como imágenes la variedad de morfologías, composiciones y especies cristalinas observadas. Se usaron los instrumentos y ajustes siguientes.

40 Instrumento-Microscopio electrónico de transmisión CM12 de Philips

Voltaje de aceleración

120 kV

Se ejecutaron dos conjuntos de experimentos frente a varios ejemplos preparados de la invención y ejemplos comparativos. Se ejecutó la primera serie de experimentos usando formaldehído como corriente de alimentación y se ejecutó la segunda serie usando dimetoximetano como corriente de alimentación. Se llevó a cabo el análisis mediante cromatografía de gases, valoración de formaldehído y con aparato de Karl Fischer. Se usaron los datos analíticos para calcular el rendimiento y la selectividad de MMA + MAA. Las selectividades en % en moles en relación con % en moles de MMA + MAA de subproductos de dietil cetona (DEK), dimetil éter (DME) y tolueno también se tabulan en los resultados de prueba del catalizador a continuación.

10 Parte experimental de SEM

Se montaron en el eje cantidades de microgramos de muestras de polvo sobre lengüetas de carbono, y se rociaron con platino para proporcionar una capa muy fina de material conductor. Se examinaron las muestras montadas en un sistema de SEM FEI Quanta-250 FEG usando modo de SEM convencional (alto vacío, alto voltaje) a lo largo de un intervalo de voltajes de aceleración. Se recogieron micrografías electrónicas secundarias que mostraban la topografía en un formato tif de 8 bits.

Tabla 1

	Composición de catalizador (razón en moles de Ba:P)	pH/temp°C	Tiempo de contacto [s]	Rendimiento de MMA+MAA [%]	Selectividad de MAA [% en moles]	Selectividad de MMA+MAA [% en moles]	DME [% en moles]	DEK [% en moles]	Tolueno [% en moles]
Ej 1	BaPO (1,67)	13/80	16,9	5,2	0,9	95,9	0,14	0,00033	0,00010
Ej 2	BaPO (1,67)	11/80	9,7	3,4	0,4	95,8	0,07	0,00046	0,00011
Ej 3	BaPO (2,00)	13/100	9,3	1,8	0,7	95,5	0,12	0,00029	0,00044
Ej comp. 1	AlPO ₃ TiO ₂ B ₂ urea		3,1	4,7	12,6	69,2	14,4	0,0609	0,00528
Ej comp. 2	AlPO		1,5	4,8	12,9	78,0	10,6	0,0457	0,00446
Ej comp. 3	Ca-HAp 289396		7,0	0,2	0,1	72,3	0,2	0,0004	0,00005
Ej comp. 4	Ca-HAp 677418		10,1	0,1	1,4	11,4	0,002	0,0025	0,00000
Ej comp. 5	BaPO (1,00)	8/50	11,1	0,2	0,0	87,1	0,04	0,00006	0,00003

20

Ejemplo preparativo 1

Se disolvieron 13,09 g de nitrato de bario Ba(NO₃)₂ en 200 ml de agua desmineralizada y se ajustó el pH a 13 con hidróxido de amonio. Se añadieron 3,96 g de hidrogenofosfato de diamonio (NH₄)₂HPO₄ disuelto en 50 ml de agua desmineralizada a pH 13 gota a gota a la disolución de nitrato de bario a la temperatura de 80°C con agitación. Se forma una suspensión tras la adición del fosfato a la disolución de nitrato. Se agitó continuamente esta suspensión madre durante 3 h tras completarse la adición gota a gota y se mantuvo el pH a 13 con hidróxido de amonio todo el tiempo. Después de eso se filtró y se lavó la suspensión con agua desmineralizada. Entonces se secó a 110°C durante la noche y se calcinó en aire a 400°C durante 1 h.

30

El área superficial BET del material fue de 6,9 m²/g. Se identificó la muestra como un tipo de ortofosfato de bario cristalino (Ba₃(PO₄)₂) mediante análisis de XRD. Las imágenes de SEM mostraron un hábito de tipo placa.

Pruebas de catalizador: Se colocaron 3 g de catalizador tal como se preparó en el ejemplo preparativo 1 en un reactor tubular de acero inoxidable conectado a un vaporizador. Se calentó el reactor hasta 350°C y el vaporizador hasta 300°C. Se hizo pasar a través una mezcla del 56,2% en moles de propionato de metilo, el 33,7% en moles de metanol, el 9,6% en moles de formaldehído y el 0,5% en moles de agua con el tiempo de contacto indicado. Se analizó la mezcla de reacción condensada mediante cromatografía de gases usando un dispositivo de CG de Shimadzu, equipado con una columna DB1701 y un detector de ionización de llama. Para cada análisis, se procesa el cromatógrafo resultante usando un el software de GC Solution de Shimadzu para obtener áreas de pico para componentes individuales. Se aplican factores de respuesta de FID para los componentes individuales para convertir

40

áreas de pico, en primer lugar en % en peso, y luego en % en moles, de material detectable en la muestra.

5 Se calcula la selectividad con respecto a MAA o MAA + MMA a partir la cantidad molar del componente producido (contenido molar de salida, menos contenido molar de alimentación), como porcentaje de la cantidad molar de propionato convertida en productos.

Ejemplo preparativo 2

10 Se disolvieron 13,09 g de nitrato de bario $Ba(NO_3)_2$ en 200 ml de agua desmineralizada y se ajustó el pH a 11 con hidróxido de amonio. Se añadieron 3,96 g de hidrogenofosfato de diamonio $(NH_4)_2HPO_4$ disuelto en 50 ml de agua desmineralizada a pH 11 gota a gota a la disolución de nitrato de bario a la temperatura de 80°C con agitación. Se forma una suspensión tras la adición del fosfato a la disolución de nitrato. Se agitó continuamente esta suspensión madre durante 3 h tras completarse la adición gota a gota y se mantuvo el pH a 11 con hidróxido de amonio todo el tiempo. Después de eso se filtró y se lavó la suspensión con agua desmineralizada. Entonces se secó a 110°C durante la noche y se calcinó en aire a 400°C durante 1 h.

15 El área superficial BET del material fue de 12,6 m²/g. Se identificó la muestra como un tipo de ortofosfato de bario cristalino ($Ba_3(PO_4)_2$) mediante análisis de XRD.

20 Se sometió a prueba el catalizador del ejemplo preparativo 2 tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo preparativo 3

25 Se disolvieron 20,91 g de nitrato de bario $Ba(NO_3)_2$ en 200 ml de agua desmineralizada y se ajustó el pH a 13 con hidróxido de amonio. Se añadieron 5,28 g de hidrogenofosfato de diamonio $(NH_4)_2HPO_4$ disuelto en 100 ml de agua desmineralizada a pH 13 gota a gota a la disolución de nitrato de bario a la temperatura de 100°C con agitación. Se forma una suspensión tras la adición del fosfato a la disolución de nitrato. Se agitó continuamente esta suspensión madre durante 3 h tras completarse la adición gota a gota y se mantuvo el pH a 13 con hidróxido de amonio todo el tiempo. Después de eso se filtró y se lavó la suspensión con agua desmineralizada. Entonces se secó a 110°C durante la noche y se calcinó en aire a 400°C durante 1 h.

30 El área superficial BET del material fue de 7,0 m²/g. Se identificó la muestra como un tipo de ortofosfato de bario cristalino ($Ba_3(PO_4)_2$) mediante análisis de XRD.

35 Se sometió a prueba el catalizador del ejemplo preparativo 3 tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo preparativo 1

40 Se sintetizó el catalizador siguiendo el método de preparación dado a conocer en la patente US 4118588 en el ejemplo 4.

45 Se mezclaron juntos 3 g de dióxido de titanio TiO_2 (número de catálogo de Aldrich 634662), 2,3 g de fosfato de aluminio (preparado como en el ejemplo comparativo 2) y 0,75 g de ácido bórico H_3BO_3 . Se produjo una pasta mediante la adición de 0,25 g de urea en 5 ml de agua desmineralizada. Se secó la pasta durante 2 h a 120°C y luego se calentó durante 4 h a 600°C.

Se sometió a prueba el catalizador tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo preparativo 2

50 Se disolvieron juntos 37,5 g de nitrato de aluminio nohidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 13,2 g de hidrogenofosfato de diamonio $(NH_4)_2HPO_4$ en 160 ml de agua desmineralizada acidificada con ácido nítrico HNO_3 . Se añadió disolución de hidróxido de amonio hasta que se alcanzó pH 7. Se mezcló el hidrogel formado durante 1 h adicional, después de eso se filtró y se lavó con agua. Se secó a 80°C durante la noche y luego se calcinó en aire a 600°C durante 1 h. El área superficial BET del material fue de 181 m²/g.

Se sometió a prueba el catalizador tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo preparativo 3

60 Se usó hidroxiapatita de Ca comercial de Aldrich con número de catálogo de 289396. Se confirmó la muestra como un tipo de hidroxiapatita cristalina mediante análisis de XRD. Se encontró algo de material amorfo. TEM mostró la presencia de partículas de tipo esfera irregular aglomeradas.

65 Se sometió a prueba el catalizador tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo preparativo 4

5 Se usó hidroxiapatita de Ca comercial de Aldrich con número de catálogo de 677418. Se confirmó la muestra como un tipo de hidroxiapatita cristalina mediante análisis de XRD. TEM mostró nanoesferas de forma uniforme, normalmente de 50-100 nm de diámetro (aunque con algunas esferas individuales de 300-800 nm de diámetro), sin evidencias de ningún hábito no esférico.

Se sometió a prueba el catalizador tal como se describió en el ejemplo 1.

10 Ejemplo comparativo preparativo 5

15 Se disolvieron 13,07 g de nitrato de bario $Ba(NO_3)_2$ en 200 ml de agua desmineralizada y se añadieron gota a gota a 4,94 g de ácido pirofosfórico $H_4P_2O_7$ en 100 ml de agua desmineralizada a 50°C con agitación. Se ajustó entonces el pH de la disolución a 8 mediante la adición gota a gota de amoníaco acuoso para obtener un precipitado. Se filtró y se lavó la suspensión con agua desmineralizada. Entonces se secó a 110°C durante la noche y se calcinó en aire a 400°C durante 1 h.

20 El área superficial BET del material fue de 2,0 m²/g. Se identificó la fase principal mediante XRD como un pirofosfato de bario cristalino ($Ba_2P_2O_7$). Se encontró hidrogenofosfato de bario ($BaHPO_4$) como fase minoritaria. Las imágenes de SEM mostraron esferas como morfología dominante.

Se sometió a prueba el catalizador del ejemplo comparativo preparativo 5 tal como se describió en el ejemplo 1.

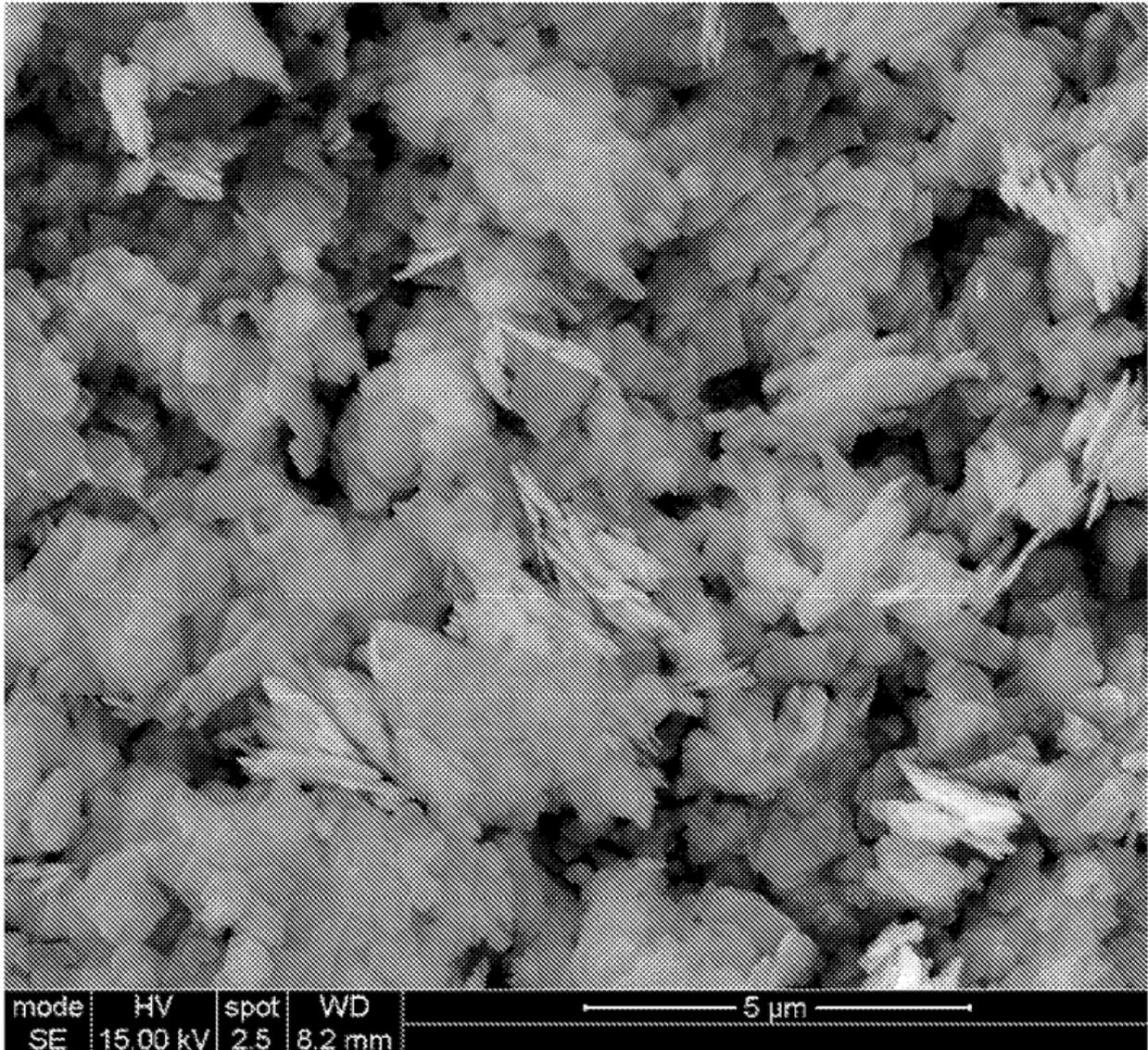


Figura 1. Imagen de SEM del ejemplo 1.

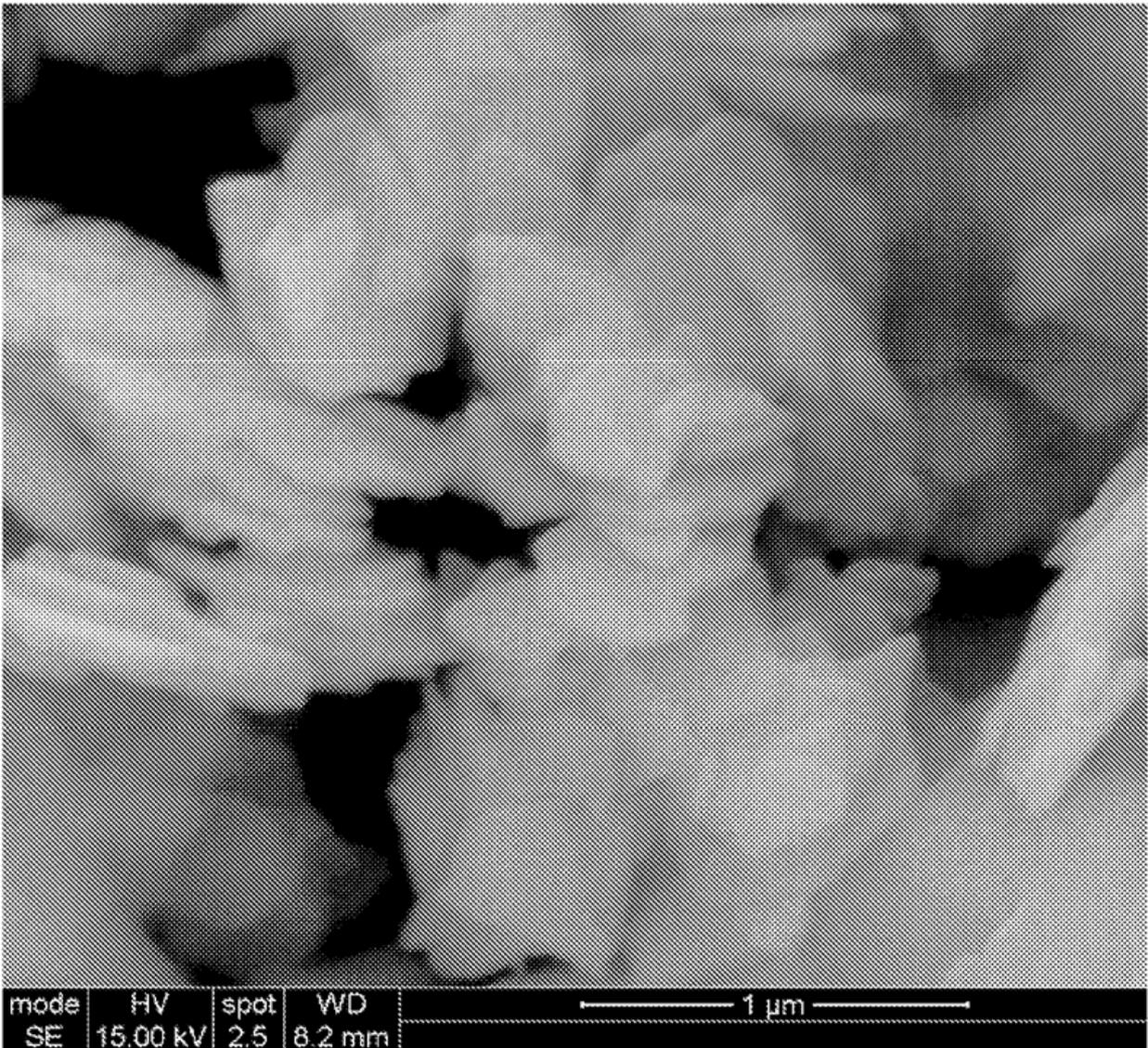


Figura 2. Imagen de SEM del ejemplo 1.

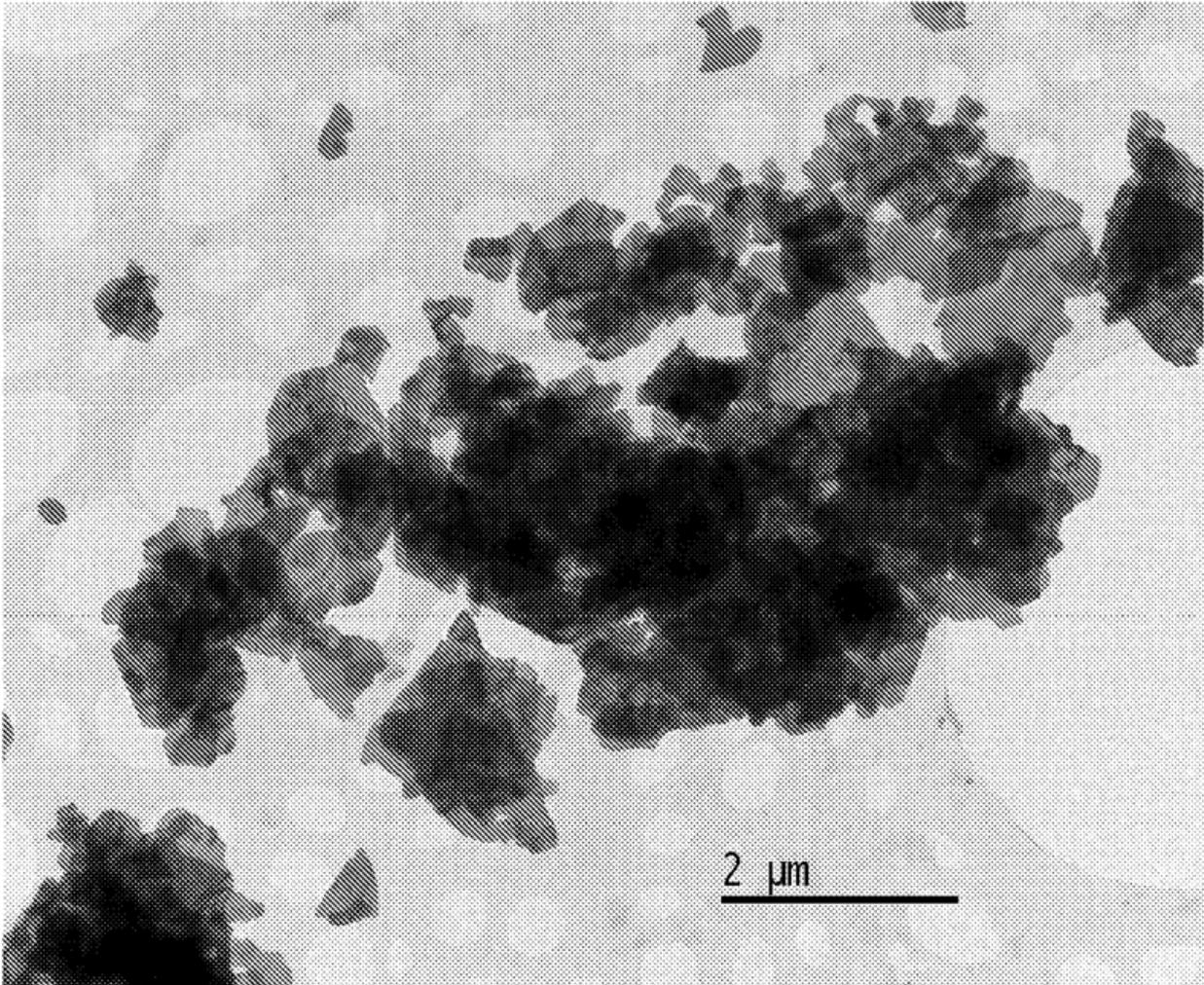


Figura 3. Imagen de TEM del ejemplo 1.

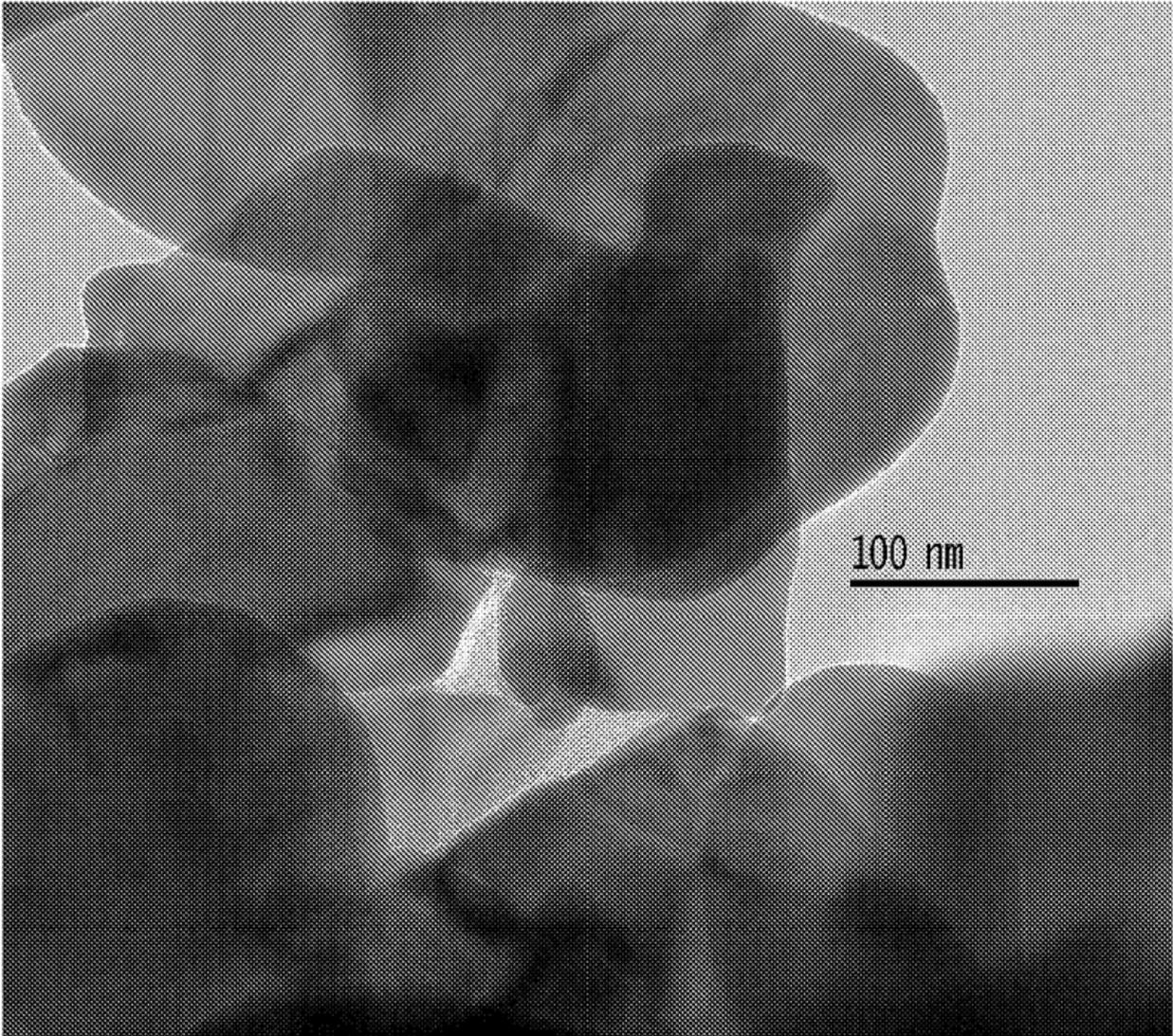


Figura 4. Imagen de TEM del ejemplo 1.

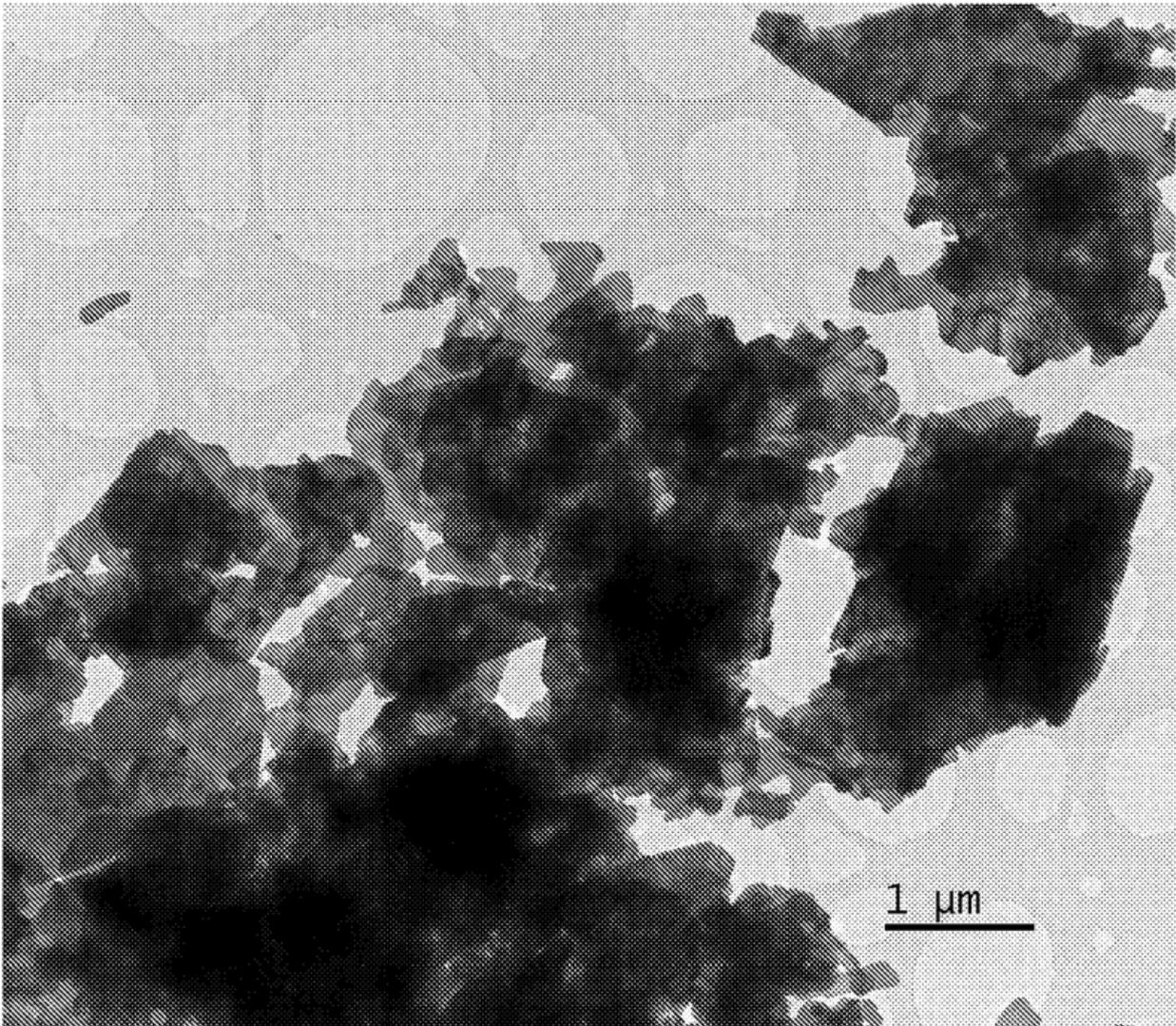


Figura 5. Imagen de TEM del ejemplo 2.

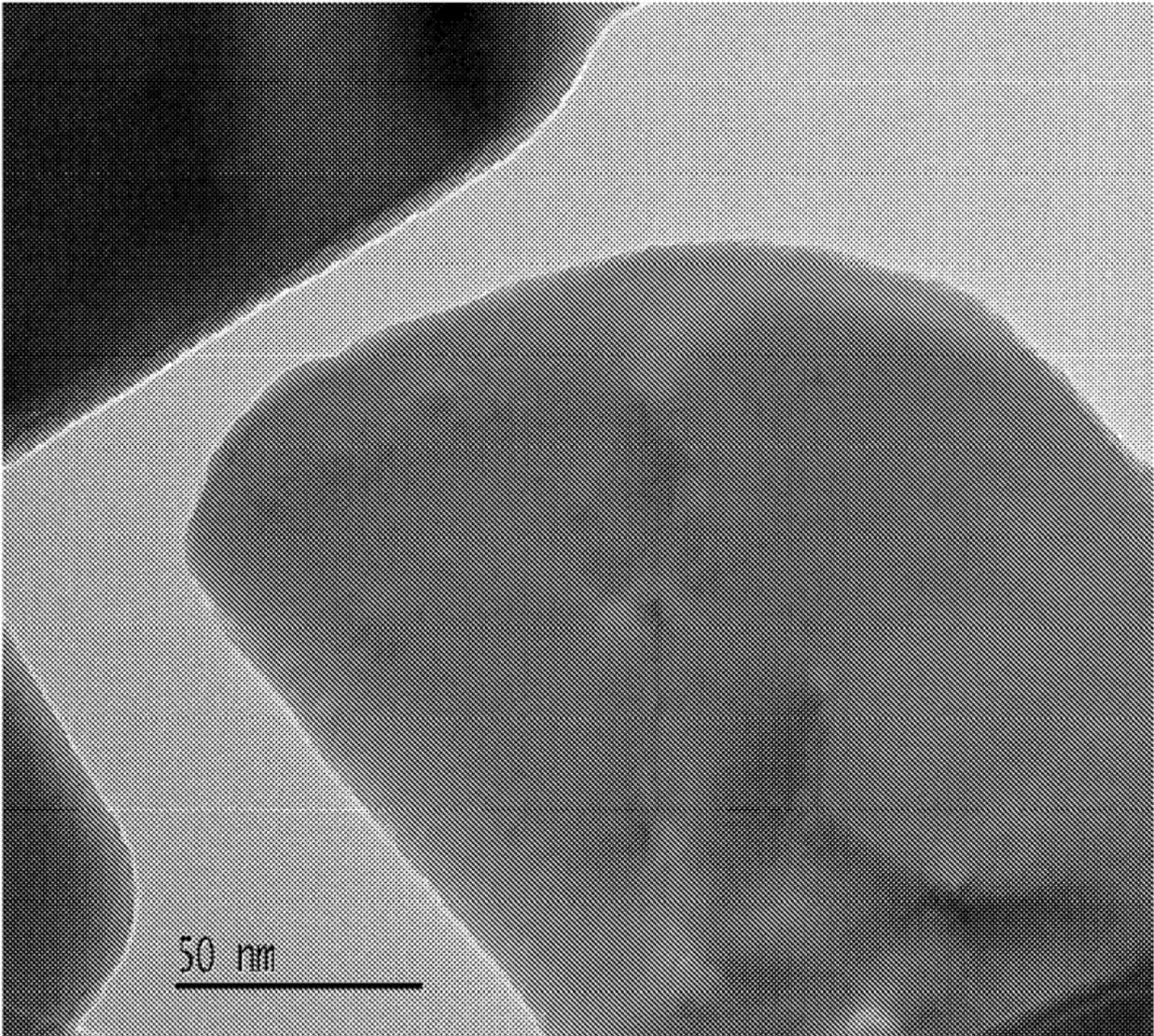


Figura 6. Imagen de TEM del ejemplo 2.

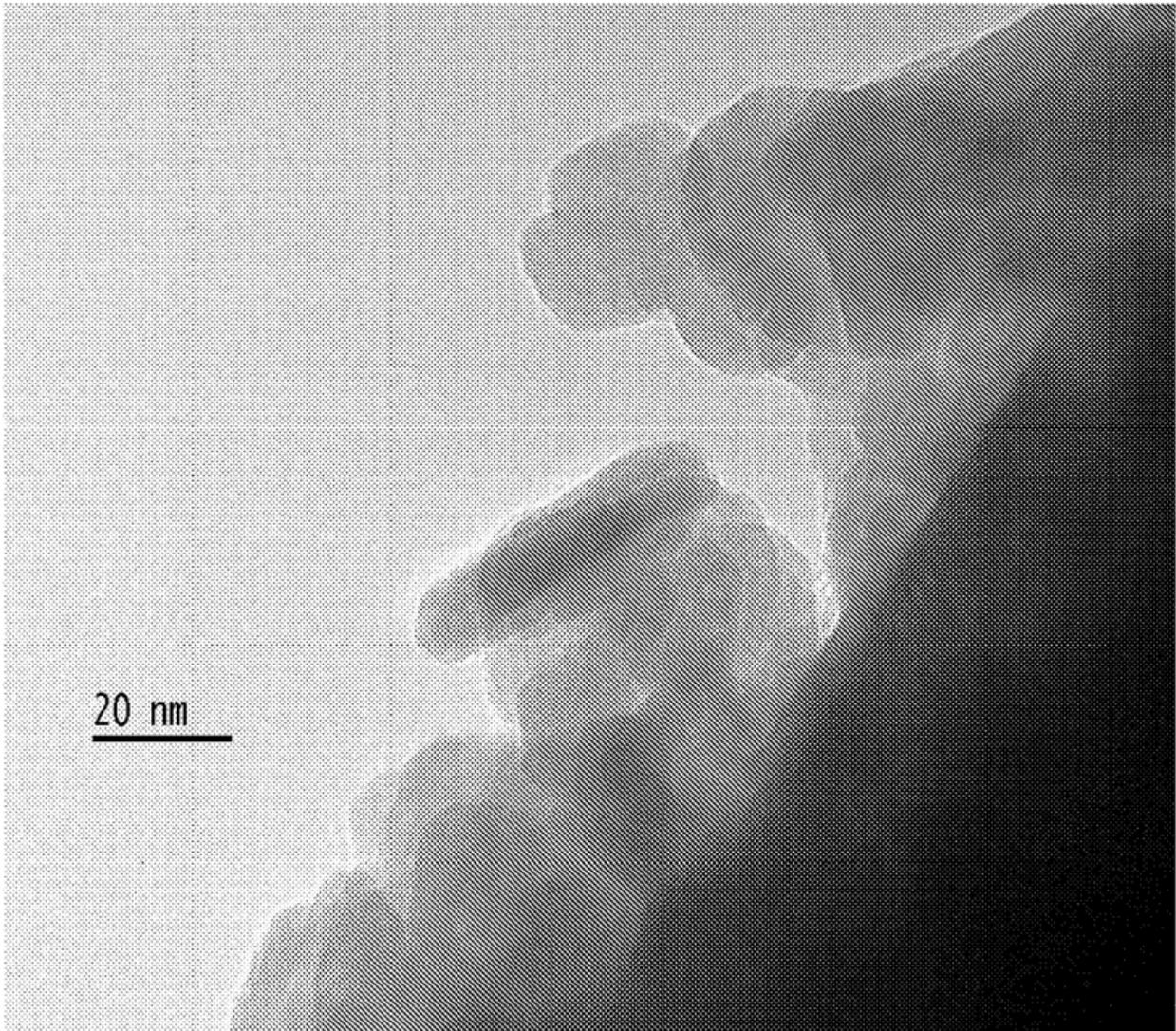


Figura 7. Imagen de TEM del ejemplo comparativo 3.

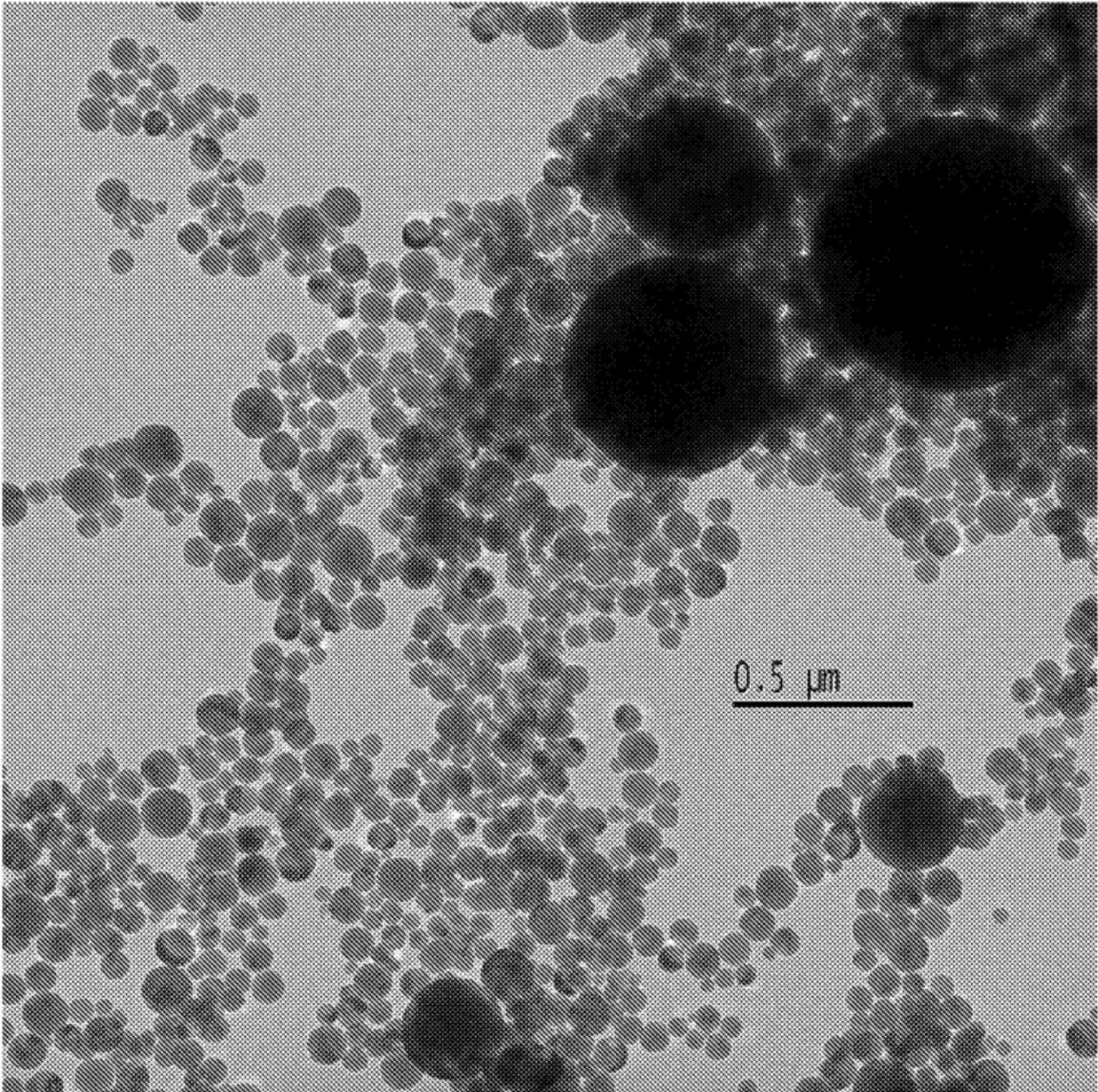


Figura 8. Imagen de TEM del ejemplo comparativo 4.

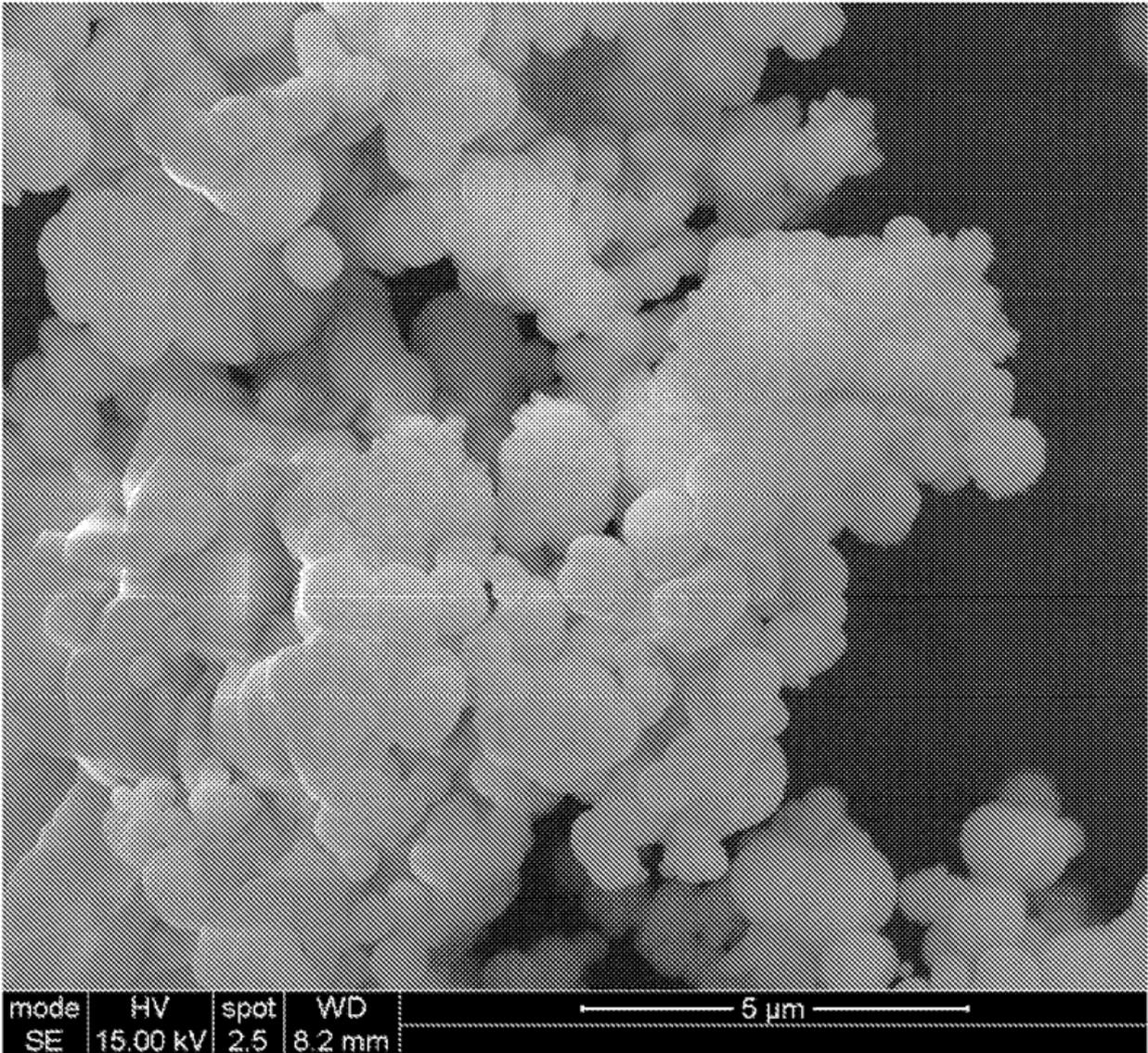


Figura 9. Imagen de SEM del ejemplo comparativo 5.