

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 871**

51 Int. Cl.:

C07C 51/38 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)

C12P 7/46 (2006.01)

C12P 7/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2014 PCT/NL2014/050575**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15030580**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2014 E 14781310 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3039005**

54 Título: **Proceso para la producción de ácido metacrílico**

30 Prioridad:

26.08.2013 EP 13181709

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

16.11.2018

73 Titular/es:

**STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (100.0%)
Droevendaalsesteeg 4
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**LE NÔTRE, JÉRÔME EMILE LUCIEN;
SCOTT, ELINOR LINDSEY;
CROES, ROELAND LEO y
VAN HAVEREN, JACOBUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 689 871 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

Proceso para la producción de ácido metacrílico

Campo de la invención

- 5 La invención pertenece a la síntesis de ácido metacrílico (MAA), o un derivado carboxílico de este, a partir de ácido itacónico, o un precursor o isómero de este. Especialmente, la invención pertenece a una ruta para obtener MAA a partir de recursos de base biológica que no sean fósiles.

Antecedentes de la invención

- 10 El MAA y el metacrilato de metilo (MMA) se utilizan ampliamente en la industria, principalmente como monómeros para obtener polímeros que tienen diversos usos, tales como fibras de acrilato (poliMAA), cemento en sustituciones totales de cadera o rodilla (MMA), diversos cristales y lentes ópticos (PMMA). El MAA se puede utilizar como un comonomero junto con MMA o acrilato de etilo para producir polímeros utilizados en recubrimientos y en aplicaciones de liberación lenta. El MAA se puede utilizar también como un comonomero para producir polímeros tales como metacrilato de metilo-butadienoestireno (MBS). Los materiales se pueden obtener mezclando PMMA con otros polímeros tales como cloruro de polivinilo (PVC).

- 15 El MAA se produce en la actualidad a partir de recursos petroquímicos. Sería deseable encontrar una ruta mediante la cual se pueda producir a partir de recursos de base biológica, renovables que no sean fósiles.

Una referencia respecto a una ruta de este tipo es el documento WO 2009/135074A2.

En la presente se describe un proceso mediante el cual se puede producir MAA mediante la fermentación de una materia prima de tipo azúcar renovable de microorganismos no naturales.

- 20 Otra referencia respecto a una ruta de este tipo es el documento US 2010/0035314A1.

En la presente se describe un proceso mediante el cual se puede producir MAA mediante la deshidratación catalítica de ácido 2-hidroxi-2-metilcarboxílico obtenido mediante la fermentación de una materia prima de tipo azúcar renovable de microorganismos no naturales.

Otra referencia respecto a una ruta de este tipo es el trabajo descrito por Pyo *et al.* (*Green Chem.* 2012, 14, 1942).

- 25 En la presente se describe un proceso mediante el cual se puede producir MAA realizando de manera consecutiva una conversión microbiana y deshidratación catalítica de 2-metil-1,3-propanodiol, obtenido potencialmente mediante la fermentación de un glicerol de base biológica.

Otra referencia respecto a una ruta de este tipo es el documento WO 2010/058119A1.

- 30 En la presente se describe un proceso mediante el cual se puede producir MMA mediante la reacción de propionato de metilo y formaldehído. El propionato de metilo se produce mediante la carbonilación de etileno en presencia de metanol, donde al menos uno de los tres reactivos utilizados se obtiene a partir de biomasa: etileno mediante la deshidratación de bioetanol y/o monóxido de carbono y metanol obtenidos mediante sintegas de base biológica. El formaldehído se puede producir a partir de sintegas de base biológica.

Otra referencia respecto a una ruta de este tipo es el documento WO 2012/154450A2.

- 35 En la presente se describe un proceso mediante el cual se puede producir MMA mediante reacciones sucesivas (deshidratación, condensación alcohólica de formaldehído, esterificación) comenzando con glicoles de base biológica tales como etilenglicol y propilenglicol.

Otra referencia respecto a una ruta de este tipo es el documento WO 2012/069813.

- 40 En la presente se describe un proceso mediante el cual se puede producir MAA a partir de la descarboxilación del ácido itacónico o una fuente de este en presencia de catalizadores básicos. Aunque este proceso sea interesante, el rendimiento de MAA está muy por debajo de un valor que haría que el proceso tuviera un interés comercial. Aunque el rendimiento se puede incrementar elevando la temperatura de reacción esto está acompañado de una drástica reducción de la selectividad. Asimismo, las propias temperaturas elevadas y las presiones elevadas hacen que el proceso sea menos interesante, si no claramente prohibitivo, para la aplicación económica.

- 45 Sería deseable proporcionar un proceso que permita producir MAA con un buen rendimiento, a la vez que una selectividad elevada. Asimismo, sería deseable proporcionar un proceso que sea más atractivo desde un punto de vista económico al permitir una aportación energética más baja, por ejemplo, al requerir una temperatura de reacción más baja, y sin presión aplicada.

- Además, el proceso conocido es aplicable al ácido itacónico y sus isómeros. La referencia mencionó que el proceso también es aplicable a una fuente de estos ácidos. Sin embargo, a partir de la propia divulgación resulta claro que el proceso real para obtener MAA no se aplica directamente en precursores del ácido itacónico, tales como el ácido cítrico. La técnica anterior sobre la obtención de ácido metacrílico a partir de ácido cítrico es Carlsson *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 1989. En la presente, se obtiene un rendimiento bajo, de un 6%, de ácido metacrílico mediante una reacción de deshidratación y dos reacciones de descarboxilación. Sería deseable proporcionar un proceso que se aplicara directamente a los precursores del ácido itacónico, especialmente el ácido cítrico, y mediante el cual se pueda obtener el ácido metacrílico con un mejor rendimiento.

Compendio de la invención

- 10 Con el fin de abordar uno o más de los objetivos anteriores, la invención, en un aspecto, proporciona un método para obtener ácido metacrílico, o una sal de este, sometiendo un material de partida que comprende un ácido seleccionado a partir del grupo constituido por ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido cítrico, ácido aconítico, ácido isocítrico y mezclas de estos, al contacto con de 0.1 eq. a 0.3 eq. de una base, a una temperatura de 150 °C a 350 °C, bajo la influencia de un catalizador que contiene metal de transición.
- 15 En otro aspecto, la invención pertenece al uso de un catalizador de tipo metal de transición con el objetivo de incrementar el rendimiento y la selectividad de la síntesis del ácido metacrílico, o una sal de este, a partir de un material de partida que comprende un ácido seleccionado a partir del grupo constituido por ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico y mezclas de estos.

Descripción detallada de la invención

- 20 En un sentido amplio, la invención se basa en la acertada idea de añadir un catalizador de tipo metal de transición al proceso, catalizado por base, de descarboxilación del ácido itacónico o un precursor o isómero de este. El uso del catalizador permite obtener un drástico incremento en el rendimiento y/o selectividad, en una reacción que se lleva a cabo en condiciones mucho más suaves que las que están disponibles en la técnica. Asimismo, el uso del catalizador de acuerdo con la invención permite un proceso factible para producir ácido metacrílico a partir de ácido
- 25 cítrico, ácido isocítrico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido aconítico y mezclas de estos. Con esto, la invención proporciona un proceso donde el propio ácido cítrico, y preferentemente una fuente de base biológica de este, se puede utilizar como un material de partida para la síntesis directa del valioso agente químico ácido metacrílico. Además de producir ácido metacrílico, el proceso de la invención también permite la producción directa de sales de ácido metacrílico, donde la base forma el contraión de la sal. Se pueden producir derivados
- 30 carboxílicos adicionales, tales como ésteres, convirtiendo el ácido o la sal mediante métodos conocidos, tales como la esterificación.

A continuación, se analizará la invención más detalladamente respecto a los materiales de partida, las condiciones del proceso y los catalizadores implicados.

- 35 Para comenzar con el último, los catalizadores de tipo metal de transición pueden ser de tipo homogéneo o heterogéneo.

En el proceso de la invención, los reactivos están en una fase líquida, es decir, una solución o suspensión del material de partida en una base acuosa, tal como una solución de hidróxido de sodio. En el caso de la catálisis homogénea, el catalizador estará en la misma fase que los reactivos. Esto normalmente conlleva soluciones de sales de metales de transición.

- 40 En los catalizadores del tipo heterogéneo, la fase del catalizador difiere de la de los reactivos. En el caso de la catálisis heterogénea, el catalizador estará por lo general en una fase sólida y estará presente preferentemente en forma de partículas. Esto se puede referir a sistemas catalizadores tanto de tipo de lecho fluidizado como de lecho fijo.

- 45 Aunque el catalizador puede ser idéntico al propio metal, se prefiere que el metal de transición se proporcione en un soporte. El experto estará muy familiarizado con los catalizadores soportados. Los soportes típicos incluyen óxidos metálicos, sílice y carbón.

- El soporte de tipo óxido metálico es por lo general un soporte de catalizador compuesto por al menos un óxido de un grupo principal o metal de transición o metaloide, incluidos compuestos que comprenden más de un metal y/o metaloide. Se da preferencia en este respecto a óxidos de metales o metaloides del grupo principal 2 de la Tabla Periódica, tales como MgO, CaO o BaO, óxidos de metales o metaloides del grupo principal 3 de la Tabla Periódica, tales como Al₂O₃ u óxidos de lantano, u óxidos de metales o metaloides del grupo principal 4 (IVA o IVB) de la Tabla Periódica, tales como TiO₂, ZrO₂, SnO₂ o SiO₂. También se puede emplear Fe₂O₃. Los compuestos que tienen más
- 50 de un metal y/o metaloide son preferentemente silicatos, especialmente aluminosilicatos.

Los soportes de carbón son, por ejemplo, carbones activados, negros de humo de gas natural, grafitos, nanotubos

de carbono, nanofibras de carbono, etc.

El soporte se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por alúmina, carbón, sulfato de bario y sílice. Los soportes de alúmina y carbón son los más preferidos.

5 El catalizador comprenderá por lo general, en porcentajes en peso respecto al soporte, de un 0.1% en peso a un 65% en peso del metal de transición, preferentemente un 1-20% en peso y más preferentemente de un 5 a un 10% en peso. Como sabe el experto en la técnica, las cargas de metal preferidas pueden ser diferentes según el metal (por ejemplo, prefiriéndose el níquel en el extremo superior del intervalo anterior, especialmente un 65% en peso). El catalizador tipo metal de transición soportado se emplea preferentemente en forma de polvo o gránulos. El catalizador está presente en el proceso de manera que proporciona preferentemente una cantidad de un 0.1% mol a un 2.5% mol del metal de transición, calculado respecto al material de partida.

10 El metal de transición puede ser el propio elemento o estar en forma de una sal con un estado de oxidación de 1, 2 o 3 de un ácido orgánico o inorgánico tal como haluros, óxidos, acetatos o hidróxidos, por ejemplo, hidróxido de paladio. Las sales adecuadas para la catálisis homogénea incluyen PdCl₂, PdBr₂, PdI₂, Pd(OAc)₂, Pd(CN)₂, PdO, PtCl₂, PtBr₂, PtI₂, PtCl₄, PtO₂, RuCl₃, RuI₃, RuO₂, RuO₄, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂, NiF₂, Ni(OH)₂, Ni(OAc)₂, Ni(CO)₄, AuCl, AuCl₃, AuBr, Au₂O₃, RhCl₃, RhBr₃, RhI₃ y Rh₂O₃.

15 Se prefieren los catalizadores heterogéneos. Con ellos, se puede obtener una ventaja del proceso, en el sentido de que la separación de los catalizadores y los productos es más fácil. Asimismo, los catalizadores heterogéneos tienen una ventaja ya que se reciclan mejor.

Preferentemente, el metal de transición se proporciona como el propio elemento, es decir, está en la forma metálica.

20 Los metales de transición son los metales en el bloque d de la tabla periódica de elementos, que comprende los grupos 3 a 12. Preferentemente, los catalizadores de tipo metal de transición utilizados en la invención están de acuerdo con una definición más estrecha de estos, concretamente aquellos elementos que tienen subcapas de parcialmente llenas en el átomo neutro o en iones en estados de oxidación comunes. Por lo tanto, los metales de transición preferidos son aquellos de los grupos 3-11 de la tabla periódica. Más preferentemente, el metal de transición comprendido en el catalizador se selecciona a partir de los elementos de los grupos 6, 7, 8, 9, 10 y 11 de la tabla periódica de Elementos, y mezclas de estos, donde los grupos 10 y 11 son los más preferidos y el grupo 10 el más preferido.

Según otra preferencia, el metal de transición comprendido en el catalizador se selecciona a partir del grupo constituido por rutenio, rodio, níquel, paladio, platino, oro y tungsteno.

30 El metal de transición se puede presentar como una única especie o como una mezcla de dos o más metales de transición.

35 El método de la invención conlleva una reacción de descarboxilación llevada a cabo a una temperatura elevada. En el proceso de la técnica anterior descrito anteriormente, la temperatura está comprendida entre 250 °C y 350 °C y se aplican presiones elevadas, normalmente 200 bar. En el método de la invención, tanto la temperatura como la presión pueden ser convenientemente más bajas. La presión más baja es una ventaja del proceso, pero no se cree que la presión en sí misma sea especialmente crucial, siempre que, a la temperatura de reacción, la presión sea lo suficientemente elevada para que los reactivos estén en un estado líquido. Las presiones típicas están comprendidas entre 10 bar y 100 bar. Especialmente, en el método de la invención no se aplica presión. Al llevar a cabo la reacción en un recipiente resistente a la presión, la única presión es la que se acumula durante la reacción. Esta presión puede ser del orden de 20 a 50 bar, preferentemente 40 bar. Por lo tanto, en una realización preferida, el método de la invención se lleva a cabo en un recipiente resistente a la presión sin presión aplicada.

45 La temperatura de reacción está en el intervalo de 150 °C a 350 °C. Preferentemente, con el fin de obtener un buen rendimiento y selectividad, y evitar además las desventajas energéticas asociadas con las temperaturas elevadas utilizadas en la técnica, la temperatura fijada en el método de la invención está preferentemente en un intervalo de 200 °C a 300 °C.

50 El experto entenderá que para cada sistema catalizador existe un punto óptimo para la temperatura de reacción. A modo de mayor orientación en este sentido, se prefiere que, en el caso de un catalizador, o mezcla de catalizadores, seleccionado a partir de los elementos de los grupos 6, 7, 8, 9, 10 y 11 de la Tabla Periódica de Elementos, y especialmente para el rodio, níquel, paladio, platino, oro y tungsteno, la temperatura está preferentemente en un intervalo de 225 °C a 275 °C. En el caso de que el metal de transición sea rutenio, la temperatura está preferentemente en un intervalo de 200 °C a 225 °C.

El método de descarboxilación de la invención, llevado a cabo con catálisis por parte de un metal de transición, es esencialmente un proceso catalizado por base. Se describen bases adecuadas en el documento WO 2012/069813. Tal como se cita en él, el catalizador comprende preferentemente una fuente de iones OH⁻. Preferentemente, el

catalizador básico comprende un óxido, hidróxido, carbonato, acetato (etanoato), alcóxido, hidrogenocarbonato metálicos o una sal de un ácido di- o tricarbónico que se descompone o un compuesto de amonio cuaternario de uno de los anteriores; más preferentemente un óxido, hidróxido, carbonato, acetato, alcóxido o hidrogenocarbonato metálicos del Grupo I o Grupo II o sal de un ácido di- o tricarbónico o ácido metacrílico. El catalizador básico también puede comprender una o más aminas. Preferentemente, el catalizador básico se selecciona entre NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ y mezclas de estos. Por la presente se hace referencia expresa a otras bases adecuadas, tal como se analiza en el documento WO 2012/069813.

El catalizador básico puede ser homogéneo o heterogéneo. En una realización, el catalizador puede estar disuelto en una fase de reacción líquida. Sin embargo, el catalizador puede estar suspendido en un soporte sólido sobre el cual puede pasar la fase de reacción. En este escenario, la fase de reacción se mantiene preferentemente en una fase líquida, más preferentemente, acuosa. En la alternativa, el catalizador básico es un catalizador homogéneo, estando la base presente como una solución acuosa, estando disuelto el material de partida para la reacción en el mismo medio.

La cantidad de base está en un intervalo de 0.1 eq. a 3.0 eq., preferentemente de 0.5 eq. a 2 eq., más preferentemente de 0.8 eq. a 1.2 eq. y de la manera más preferente de aproximadamente un equivalente (1 eq.). Por ejemplo, en el caso del ácido itacónico como material de partida y NaOH como la base, el NaOH estará presente preferentemente por lo general en una cantidad de 0.05 M a 0.3 M, más preferentemente de 0.1 M a 0.2 M y de la manera más preferente 0.15 M (1 eq.).

Los materiales de partida utilizados en la invención comprenden un ácido seleccionado a partir del grupo constituido por ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido (iso)cítrico, ácido aconítico y mezclas de estos. Por lo tanto, la invención se puede aplicar al ácido itacónico, los isómeros del ácido itacónico (que son el ácido citracónico y ácido mesacónico) y el principal precursor del ácido itacónico, que es el ácido cítrico, así como también al producto deshidratado de este, concretamente el ácido aconítico. El método de la invención se puede aplicar a los propios ácidos, ya sea solos o combinados, o a un material de partida que comprenda estos ácidos. Se prefiere especialmente el último caso para utilizar el método de la invención con el fin de obtener valor a partir de fuentes de base biológica del ácido cítrico. Las principales fuentes de interés para su uso en la invención son las procedentes de caldos de procesos de fermentación de carbohidratos para obtener ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido aconítico y mezclas de estos, que se pueden utilizar directamente o después de filtrar las células; corrientes y corrientes secundarias de la industria agroalimentaria incluidos melazas, jugo (de azúcar) crudo, vinaza, bagazo, protamilasa, etc.; y líquidos obtenidos a partir de frutas y verduras, especialmente frutas cítricas.

El método de la invención se compara favorablemente con, en lo que se refiere tanto a la síntesis del ácido metacrílico a partir del ácido itacónico e isómeros (remítase al documento WO 2012/069813) y la síntesis del ácido metacrílico a partir de ácido cítrico, tal como está publicado publicado por Carlsson *et al.*, mencionado anteriormente. Por ejemplo, incluso sin una optimización específica se puede obtener un rendimiento de un 35%, donde el esquema de reacción de Carlsson da como resultado únicamente un 6%.

La invención también pertenece al uso de un catalizador heterogéneo de tipo metal de transición con el objetivo de incrementar el rendimiento y selectividad de la síntesis del ácido metacrílico, o una sal de este, a partir de un material de partida que comprenda un ácido seleccionado a partir del grupo constituido por ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido cítrico, ácido aconítico y mezclas de estos. El uso, que realiza un objetivo de los catalizadores mencionados no descrito hasta la fecha en la técnica, se puede aplicar en la práctica al llevar a cabo un método de obtención de ácido metacrílico de acuerdo con las diversas realizaciones descritas anteriormente.

El método de la invención también se puede aplicar en un proceso secuencial de síntesis para obtener polímeros de ácido metacrílico o ésteres de este. Este método comprende obtener ácido metacrílico de acuerdo con el método descrito sustancialmente anteriormente en la presente, esterificando de manera opcional el ácido metacrílico obtenido y sometiendo el ácido metacrílico o éster de este a polimerización de una manera conocida por lo general por el experto.

En conjunto, se obtienen resultados muy favorables con el método de la invención. Estos resultados se pueden apreciar en referencia a las ventajas del proceso de una temperatura inferior y la ausencia de presión aplicada. Estos resultados se pueden apreciar en mayor medida en referencia a un rendimiento más elevado de ácido metacrílico y a un mejor perfil de productos secundarios.

La invención se ilustrará a continuación posteriormente en la presente haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Descarboxilación catalizada por base del ácido itacónico (400 mg, 3.0 mmol) con y sin el catalizador de tipo metal de

- 5 transición Pd/C (2.5% mol). La base es NaOH 0.15 M (20 mL). La temperatura de la reacción es de 250 °C. La presión (no aplicada, simplemente acumulada en el recipiente de reacción) es de 40 bar. El tiempo de reacción es de 1 hora. Los resultados se resumen en la Tabla 1. La conversión (Conv.) se refiere al porcentaje de ácido itacónico que se ha convertido, en cualquier cosa, como resultado del proceso. El rendimiento de ácido metacrílico (MAA) es el porcentaje molar de MAA recuperado en la composición del producto. Otros % molares incluidos son los especificados para los isómeros (ácido mesacónico y ácido citracónico formados en la reacción), productos secundarios de tipo ácido crotónico y pirúvico, y productos secundarios no especificados ("otros").

Tabla 1

Catalizador metálico	Conv. (%)	MAA (%mol)	Productos secundarios (%mol)			
			Isómeros	Crotónico	Pirúvico	Otros
Ninguno	96.4	31.6	12.4	0.2	1.1	51.2
Pd/C	97.3	64.6	11.0	0.2	3.3	18.2

- 10 El método de la invención conlleva, con la misma conversión, un rendimiento más elevado. El método también conlleva una distribución más estrecha de productos secundarios.

Ejemplo 2

Se aplica el mismo procedimiento y condiciones que en el Ejemplo 1 a diversos catalizadores, así como también en ausencia de catalizador. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2, donde se identifican los porcentajes de:

- 15
- Ácido itacónico (material de partida)
 - Isómeros del ácido itacónico
 - Ácido metacrílico (MAA)
 - Otros productos

- 20 Siendo las condiciones de reacción iguales para todos los catalizadores, no representan necesariamente el punto óptimo. Para dos catalizadores, se realizó una variación cambiando la temperatura (temperaturas indicadas en la tabla).

Tabla 2

Catalizador	Conv. (%)	Ácido itacónico (%mol)	Isómeros (%mol)	MAA (%mol)	Otros (%mol)
Ninguno	96.4	3.6	12.4	31.6	52.4
C activado	96.1	3.9	10.8	30.7	54.6
Al ₂ O ₃	96.4	3.6	8.3	38.5	49.6
Pd/C	97.3	2.7	11.3	64.6	21.4
Pd/ Al ₂ O ₃	96.4	3.6	13.5	58.1	24.8
Pd(OH) ₂ /C	95.1	4.9	18.4	56.6	20.1
Pd/BaSO ₄	95.5	4.5	16.6	65.2	13.7
Pt/C	95.9	4.1	16.3	47.0	32.6
Pt/ Al ₂ O ₃	96.1	3.9	15.7	67.8	12.6
Pt/ Al ₂ O ₃ (225 °C)	92.1	7.9	28.7	27.8	35.6

Pt/ Al ₂ O ₃ (275 °C)	99.0	1.0	2.7	23.8	72.5
Ru/C	99.0	1.0	1.7	3.5	93.8
Ru/C (200 °C)	90.9	9.1	26.7	23.4	40.8
Ru/C (225 °C)	98.3	1.7	1.3	24.6	72.4
Ni/SiO ₂	95.9	4.1	15.8	57.5	22.6
Au/C	97.3	2.7	9.7	62.7	24.9
Rh/C	98.0	2.0	7.1	46.0	44.9

Ejemplo 3

5 Utilizando un catalizador de platino sobre alúmina (Pt/Al₂O₃) y las condiciones identificadas en el Ejemplo 1, se sometió el ácido cítrico al método de la invención. Los resultados se indican en la Tabla 3, en comparación con los publicados por Carlsson *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 1989.

Tabla 3

Proceso	Conv. (%)	MAA (%mol)	Productos secundarios (%mol)			
			Itacónico	Mesacónico	Citracónico	Otros
Carlsson	100	6	35.0	16.0	25.0	18.0
Invención	99.6	34.5	4.0	10.5	4.5	46.1

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener ácido metacrílico, o una sal de este, sometiendo un material de partida que comprende un ácido seleccionado a partir del grupo constituido por ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido cítrico, ácido aconítico, ácido isocítrico y mezclas de estos, al contacto con de 0.1 eq. a 3.0 eq. de una base, a una temperatura de 150 °C a 350 °C, bajo la influencia de un catalizador que contiene metal de transición.
5
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador es un catalizador heterogéneo.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, donde el catalizador comprende el metal de transición portado por un soporte.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, donde el soporte se selecciona a partir del grupo constituido por alúmina, carbón, sulfato de bario y sílice.
10
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el metal de transición está en la forma metálica.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el metal de transición se selecciona a partir de los elementos de los grupos 6, 7, 8, 9, 10 y 11 de la Tabla Periódica de Elementos, y mezclas de estos.
15
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, donde el metal de transición se selecciona a partir del grupo constituido por rutenio, rodio, níquel, paladio, platino, oro y tungsteno.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la temperatura está en el intervalo de 200 °C a 300 °C.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, donde la temperatura está en el intervalo de 225 °C a 275 °C.
20
10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el metal de transición es rutenio, y la temperatura está en un intervalo de 200 °C a 225 °C.
11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la base está presente en un intervalo de 0.8 eq. a 1.2 eq., preferentemente 1 eq.
12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se lleva a cabo en un recipiente resistente a la presión sin presión aplicada.
25
13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material de partida es un líquido crudo seleccionado a partir del grupo constituido por caldos resultantes de fermentación de carbohidratos, corrientes líquidas obtenidas como una corriente principal o una corriente secundaria de la industria agroalimentaria incluidos melazas, jugo crudo, vinaza, bagazo, protamilasa; y líquidos obtenidos a partir de frutas y verduras, especialmente frutas cítricas, donde el ácido cítrico se convierte directamente en ácido metacrílico a partir del líquido crudo.
30
14. El uso de un catalizador heterogéneo de tipo metal de transición con el objetivo de incrementar el rendimiento y selectividad de la síntesis de ácido metacrílico, o una sal de este, a partir de un material de partida seleccionado a partir del grupo constituido por ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido (iso)cítrico, ácido aconítico y mezclas de estos.
35
15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, donde la síntesis se lleva a cabo mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.